

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

На правах рукописи

Смирнов Александр Павлович

Сенсибилизированные фотопроцессы в системе
стеарат серебра – галогенид серебра

Специальность: 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
доцент
М. А. Горяев

Санкт-Петербург
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	2
Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1: Спектральная сенсibilизация фоточувствительных композиций	12
1.1. Спектральная сенсibilизация современных фотоматериалов органическими красителями	12
1.2. Эффект спектральной сенсibilизации в ячейках Гретцеля	23
1.3. Основные компоненты фототермопроявляемых материалов	28
1.4. Структурные особенности карбоксилатов серебра	32
Выводы к главе 1	37
Глава 2: Методы исследования	39
2.1. Измерение показателя преломления порошкообразных твердых тел	39
2.2. Изучение электрофизических свойств и структуры различных материалов методом диэлектрической спектроскопии	43
2.3. Исследование материалов методом ДСК	47
2.4. Исследование люминесцентных свойств порошкообразных веществ	52
Выводы к главе 2	61
Глава 3: Оптические, диэлектрические свойства и структурные особенности стеарата серебра	63
3.1. Показатель преломления стеарата серебра	63
3.2. Диэлектрические свойства и структурные особенности	

стеарата серебра	67
Выводы к главе 3	79
Глава 4: Оптические, диэлектрические свойства и структурные особенности стеарата серебра с адсорбированным красителем	81
4.1. Люминесценция органических красителей, адсорбированных на стеарате серебра	81
4.2. Количественная оценка вклада адсорбированного на стеарате серебра красителя в процесс спектральной сенсibilизации ФТМ	87
4.3 Диэлектрические свойства и структурные особенности системы «стеарат серебра – адсорбированный краситель родамин 6Ж»	93
Выводы к главе 4	103
Выводы диссертационного исследования	105
Список литературы	107

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ФТМ – фототермографические материалы.

НК – нанокристалл.

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

МК – микрокристалл.

ИК – инфракрасный.

DS – dry silver.

ВВЕДЕНИЕ

В современной науке и технике чрезвычайно широко используются сложные и многокомпонентные структуры. В частности, такие объекты применяются в электронной промышленности, в устройствах преобразования световой энергии в электрическую, а также для регистрации оптических изображений [1 - 5]. Для оперативной регистрации и записи оптических изображений используются различные материалы и технологии, такие как классические галогенсеребряные композиции, ПЗС матрицы и др. В ряде случаев достаточно активно используются так называемые ФТМ на основе композиций галогенидов серебра и серебряных солей жирных кислот [6, 7]. Экспонирование в устройствах, использующих в своей работе данный тип материалов, осуществляется путем поэлементного сканирования с помощью модулированного светового лазерного источника света или электронно-лучевой трубки по поверхности регистрирующего материала. Проявление скрытого изображения в таких композициях осуществляется при температурах от 370 до 420 К в течение нескольких секунд [7].

В процессе изготовления ФТМ композиции светочувствительный компонент – галогенид серебра может как синтезироваться на поверхность частицы соли жирной кислоты, так и перемешиваться с другими компонентами данного типа материалов [8]. При добавлении различных красителей - сенсibilизаторов в ФТМ происходит спектральная сенсibilизация данной светочувствительной композиции, что позволяет добиться высокой светочувствительности данных материалов практически в любой области спектра – от синей до инфракрасной [6, 9].

Помимо светочувствительного галогенида серебра, одним из наиболее важных компонентов ФТМ является карбоксилат серебра, как правило, стеарат серебра. В данных фотоматериалах стеарат серебра активно участвует в проявлении скрытого изображения, а также в процессе сенсibilизации ФТМ [7, 10 - 12,]. Во время изготовления ФТМ молекулы сенсibilизирующего красителя адсорбируются как на кристаллик галогенида серебра, так и на частицу

стеарата серебра. В виду того, что стеарат серебра является диэлектриком, прозрачным во всей видимой области спектра, он может играть роль световода и тем самым эффективно осуществлять передачу энергии фотовозбуждения от адсорбированного на нем красителя на бромид серебра [10]. При этом остается не до конца выясненным вопрос о том, какой вклад в процесс спектральной сенсibilизации дают молекулы органического красителя, адсорбированные на стеарате серебра, по сравнению с вкладом молекул красителя, адсорбированных непосредственно на микрокристалле галогенида серебра. Кроме того, в процессе проявления скрытого изображения в ФТМ серебро из стеарата серебра мигрирует на центры чувствительности галогенида серебра, усиливая тем самым скрытое изображение, полученное в процессе экспонирования [11, 13]. В связи с этим являются **актуальными** подробные исследования оптических и электрофизических свойств стеарата серебра, выявление структурных особенностей данного вещества. Также чрезвычайно важными являются исследования различных свойств и структурных особенностей стеарата серебра с адсорбированными органическими красителями.

Целью данного диссертационного исследования является изучение особенностей процесса спектральной сенсibilизации ФТМ, основанных на галогениде серебра и стеарате серебра, а также влияние структурных особенностей и физических свойств основных компонентов ФТМ на данный процесс. Для достижения сформулированной выше цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Измерение показателя преломления стеарата серебра.
2. Измерение спектров и квантового выхода люминесценции органических красителей, адсорбированных на стеарате серебра.
3. Количественная оценка вклада в процесс спектральной сенсibilизации молекул органического красителя, адсорбированного на стеарате серебра, по сравнению с вкладом молекул красителя, адсорбированного непосредственно на галогениде серебра.

4. Исследование влияния структурных особенностей и электрофизических свойств как чистого стеарата серебра, так и стеарата серебра с адсорбированным органическим красителем на процесс спектральной сенсibilизации ФТМ.

Научная новизна данного диссертационного исследования заключается в следующем – впервые:

1. Определено значение показателя преломления стеарата серебра.
2. Проведены исследования люминесценции как родамина 6Ж, так и эритрозина, адсорбированных на стеарате серебра.
3. Произведены количественные расчеты вклада молекул красителя, адсорбированных на стеарате серебра, в процесс спектральной сенсibilизации ФТМ по сравнению с вкладом молекул красителя, адсорбированных на самом галогениде серебра.
4. Проведены исследования как чистого стеарата серебра, так стеарата серебра с адсорбированным красителем родамином 6Ж методами диэлектрической спектроскопии и ДСК.

Теоретическая значимость работы определяется более глубоким пониманием процесса спектральной сенсibilизации различных сложных фоточувствительных структур. Усовершенствована модель световодного механизма в ФТМ.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования структуры типа «диэлектрик – полупроводник» для решения широкого круга задач, таких как разработка эффективных солнечных элементов, высокочувствительных фотоматериалов, обладающих высоким разрешением и т. д.. Разработан, протестирован и успешно применен простой и удобный метод измерения показателей преломления порошкообразных твердых тел. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный курс «Методы исследования в физике конденсированного состояния».

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

В главе 1 рассмотрены процессы спектральной сенсibilизации органическими красителями различных светочувствительных структур. В первом параграфе

главы представлены механизмы спектральной сенсibilизации, такие как механизм переноса энергии и механизм переноса заряда от красителя к фоточувствительным полупроводникам. Во втором параграфе описано и проанализировано использование процесса спектральной сенсibilизации для повышения эффективности солнечных элементов, а также показана перспективность применения данного процесса для развития технологий солнечной энергетики. В третьем параграфе описываются фототермочувствительные композиции: их состав, характеристики и свойства. В заключительном параграфе этой главы описаны свойства и известные структурные особенности карбоксилатов серебра, к которым относится стеарат серебра. Кроме того, приводится подробное описание системы «карбоксилат серебра – галогенид серебра».

В главе 2 представлены экспериментальные методы, а также схемы, устройства и принципы действия экспериментальных установок, использованных в процессе выполнения данного диссертационного исследования. В первом параграфе подробно описана разработанная и изготовленная нами экспериментальная установка для измерения показателей преломления порошкообразных веществ. Также в этом параграфе приведены состав и свойства разработанной нами иммерсионной жидкости. В следующем параграфе этой главы достаточно подробно описан метод диэлектрической спектроскопии, широко применяемый в фундаментальной и прикладной науке для исследования электрофизических свойств, определения различных электрических параметров, а также для выявления структурных особенностей различных материалов и многокомпонентных систем. В данном диссертационном исследовании указанный метод использовался для исследования электрофизических свойств и выявления структурных особенностей, как чистого стеарата серебра, так и стеарата серебра, с адсорбированным органическим красителем родамином 6Ж. В третьем параграфе приведено описание метода ДСК, позволяющего достаточно достоверно выявлять фазовые переходы в разных материалах. В заключительном параграфе данной главы описаны методы и схемы, изготовленных нами экспериментальных установок для исследований спектров поглощения и спектров люминесценции красителей,

адсорбированных на различных диэлектриках, а также схема экспериментальной установки для измерения истинного квантового выхода люминесценции органических красителей, адсорбированных на различных диэлектриках.

Глава 3 включает в себя результаты исследований оптических и электрофизических свойств чистого стеарата серебра. В первом параграфе приведены результаты измерений показателя преломления стеарата серебра, а также рассчитан предельный угол падения на границе раздела сред стеарата серебра и связующего компонента ФТМ поливинилбутирала. Во втором параграфе данной главы описаны и проанализированы результаты исследований стеарата серебра методами диэлектрической спектроскопии и ДСК, сделаны выводы о диэлектрических свойствах, электрической проводимости, фазовых переходах и структурных особенностях стеарата серебра.

Глава 4 содержит в себе результаты исследований стеарата серебра с адсорбированными красителями, таким как родамин 6Ж и эритрозин. В первом параграфе описываются и анализируются результаты исследования процессов поглощения и люминесценции красителя, адсорбированного на стеарате серебра. Во втором параграфе данной главы представлены результаты количественной оценки вклада молекул красителя, находящихся на стеарате серебра, в процесс спектральной сенсibilизации ФТМ по сравнению с вкладом молекул, находящихся непосредственно на галогениде серебра. В третьем параграфе показаны результаты исследований электрофизических свойств стеарата серебра с адсорбированным красителем родамином 6Ж. Кроме того, сделаны выводы о структурных особенностях системы «стеарат серебра – адсорбированный краситель родамин 6Ж», а также о влиянии этих особенностей на процесс спектральной сенсibilизации, формирование и проявление скрытого изображения в ФТМ.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационного исследования.

Исходя из полученных в ходе диссертационного исследования результатов, автором были сформулированы следующие положения, выносимые на защиту:

1. Наличие полного внутреннего отражения в оптической системе «стеарат серебра - поливинилбутираль» обеспечивает реализацию световодного механизма, оказывающего существенное влияние на процесс спектральной сенсibilизации в ФТМ.
2. Высокий квантовый выход люминесценции, а также сильно перекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции адсорбированного на стеарате серебра красителя, обеспечивают значительный вклад молекул красителя, находящихся на поверхности стеарата серебра, в процесс спектральной сенсibilизации ФТМ.
3. Адсорбция красителя родамина 6Ж на стеарат серебра приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости системы, связанному с увеличением диполь - дипольного взаимодействия между молекулами компонентов данной системы, что, в свою очередь, способствует повышению эффективности световодного механизма спектральной сенсibilизации, что связано с увеличением показателя преломления полученной системы.
4. Наличие на температурной зависимости проводимости стеарата серебра с адсорбированным красителем участка, характеризующего металлический характер удельной проводимости, в температурном диапазоне проявления скрытого изображения в ФТМ обеспечивает значительное влияние стеарата серебра на проявление скрытого изображения в ФТМ.

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов обеспечивались использованием различных методов исследований и анализа, хорошей воспроизводимостью результатов измерений и расчетов, а также соответствие результатов данного диссертационного с результатами работ других авторов по данной тематике.

Апробация работы. Результаты, полученные в процессе выполнения данной работы, были представлены на следующих конференциях: молодежной научной конференции «Физика и прогресс» (СПбГУ, Санкт-Петербург, 2009 год), XI Международной учебно - методической конференции «Современный физический практикум» (БГУ, БГПУ им. М. Танка, Минск, 2010 год), Российской молодеж-

ной конференции по физике и астрономии (ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 2013 год), III, IV, VIII, X Международных конференциях по фотонике и информационной оптике (НИЯУ МИФИ, Москва, 2013, 2015, 2019, 2021 года), XIII Международной конференции «Физика в системе современного образования» (РГПУ им. А. И. Герцена, 2015), XII, XIII, XIV, XV Международных конференциях «Физика диэлектриков» (РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, 2011, 2014, 2017, 2020 года).

Личный вклад автора заключается в совместной с научным руководителем формулировке цели и задач диссертационного исследования, написании обзора литературных источников по теме диссертации. Кроме того, автором разработан и собственноручно собран ряд экспериментальных установок, необходимых для выполнения диссертационного исследования, а также получена и проанализирована основная часть экспериментальных результатов. Также автором осуществлялась активная работа по представлению результатов диссертационного исследования в виде научных статей и/или тезисов конференций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 120 наименований, включающего собственные публикации автора. Работа изложена на 120 страницах, включая список литературы, и содержит 49 рисунков и 6 таблиц.

ГЛАВА 1

Спектральная сенсibilизация фоточувствительных композиций

1.1 Спектральная сенсibilизация современных фотоматериалов органическими красителями

В науке и технике спектральной сенсibilизацией называют процесс расширения спектрального диапазона чувствительности различных фотоматериалов и фотоэлементов, в частности, фотоматериалов, изготовленных на основе галогенидов серебра. Данные фотоматериалы обладают собственной фоточувствительностью к световому излучению с длиной волны не более 500 нм. При использовании спектральной сенсibilизации (адсорбции молекул органического сенсibilизирующего красителя на поверхность МК галогенида серебра) такой фотослой становится светочувствительным в длинноволновых участках спектра вплоть до ближнего инфракрасного [10, 11, 14, 15].

В настоящее время существуют две основные гипотезы, объясняющие процесс спектральной сенсibilизации: механизм переноса энергии и механизм переноса электронов от красителей к фоточувствительным полупроводникам. Суть гипотезы переноса энергии заключается в передаче фотовозбужденной молекулой красителя энергии электронного возбуждения фотопроводнику, под действием которой освобождается электрон в фотопроводнике [14, 16]. Гипотеза переноса электрона заключается в переходе электрона от фотовозбужденной молекулы красителя к фотопроводнику [14, 17]. На рисунке 1.1 изображена диаграмма энергетических уровней бромида серебра и красителя, а также схемы, описывающие вышеуказанные гипотезы, объясняющие процессы спектральной сенсibilизации: механизм передачи электрона и механизм передачи энергии.

Для молекулы, находящейся в невозбужденном состоянии уровень S_0 является высшим уровнем, занятым двумя π - электронами, т.е. являющимся основным синглетным уровнем. Поглощение кванта видимого света приводит к тому, что один из этих электронов переходит на S_1^* - уровень – первый вакантный уровень

молекулы. Участие этих уровней энергии органического красителя в процессах обмена электронами или энергией с фотопроводником рассматривается в обеих гипотезах процесса спектральной сенсibilизации [14].

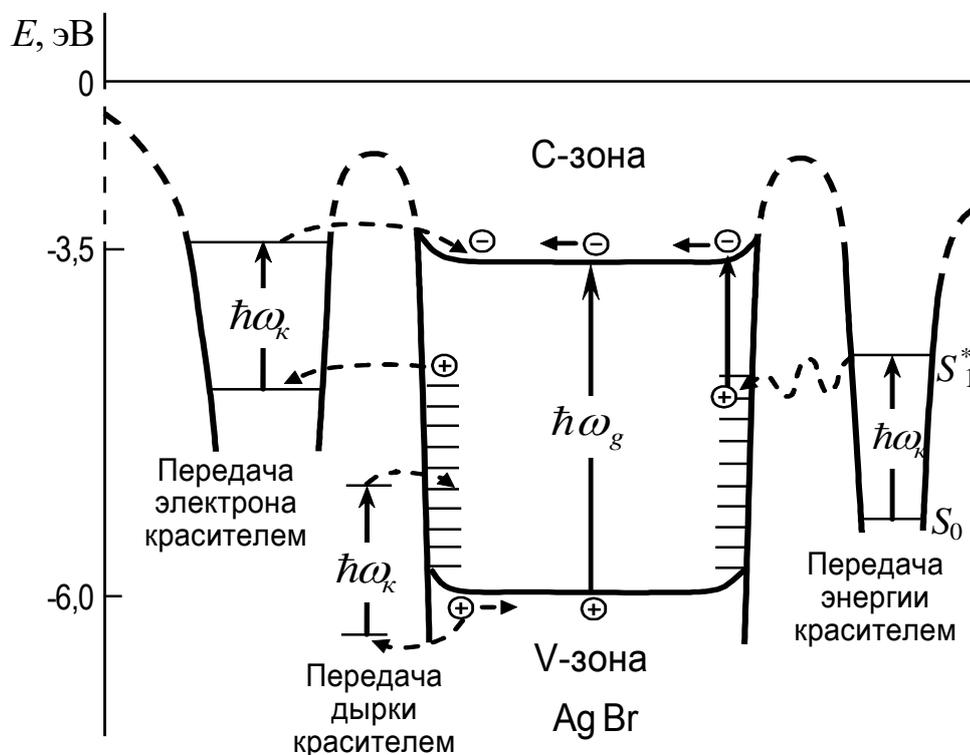


Рисунок 1.1 – Диаграмма энергетических уровней AgBr и органического красителя, а также механизмов реализации процесса спектральной сенсibilизации путём передачи электрона и путём передачи энергии

Долгое время существенным вопросом при изучении процессов спектральной сенсibilизации являлась так называемая проблема «дефицита энергии». Суть данного вопроса состояла в том, что в фотопроводнике с шириной запрещенной зоны 2.5 - 3.0 эВ является возможным сенсibilизированный фотоэффект под действием поглощенных квантов света с энергией лишь 1.0 - 1.5 эВ [14, 17].

В настоящее время проблема «дефицита энергии» решена путем учета участия в сенсibilизированном фотоэффекте локальных электронных уровней фотопроводника. В данной схеме предполагается, что при сенсibilизированном фотоэффекте AgBr поглощенная красителем световая энергия расходуется на освобождение электрона, находящегося на локальном уровне в запрещенной зоне

полупроводника, наличие которого приводит к слабой длинноволновой чувствительности несенсибилизированной эмульсии [14, 18, 19].

Согласно гипотезе передачи энергии с учетом участия локальных электронных уровней энергия кванта света, поглощенная молекулой красителя, расходуется на переход электрона с локального уровня фотопроводника в его зону проводимости (рисунок 1.1). Согласно гипотезе передачи электрона, электрон, находящийся на локальном уровне фотопроводника, используется для нейтрализации ионизированной молекулы красителя после передачи данной молекулы своего электрона в зону проводимости полупроводника [14].

В процессе поглощения кванта света красителем полученная энергия может быть передана полупроводнику (переход k_1), высветиться в виде кванта люминесценции (переход k_2), а также рассеяться внутри молекулы (переход k_3) (рисунок 1.2) [11, 20].

Рассеяние энергии кванта внутри молекулы красителя зависит от жесткости скелета молекулы, обуславливающей возможность распределения энергии электронного возбуждения по колебательным и вращательным степеням свободы. В адсорбированном состоянии у большинства молекул происходит ужесточение структуры молекулы, и вероятность внутримолекулярного рассеяния энергии кванта становится незначительной. На диэлектриках и широкозонных полупроводниках без соответствующих локальных состояний — акцепторов энергии квантовый выход люминесценции адсорбированных красителей достигает величин порядка десятков процентов [11, 20, 21].

Соответственно, квантовая эффективность переноса электронного возбуждения определяется соотношением:

$$\Phi_{ir} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (1.1)$$

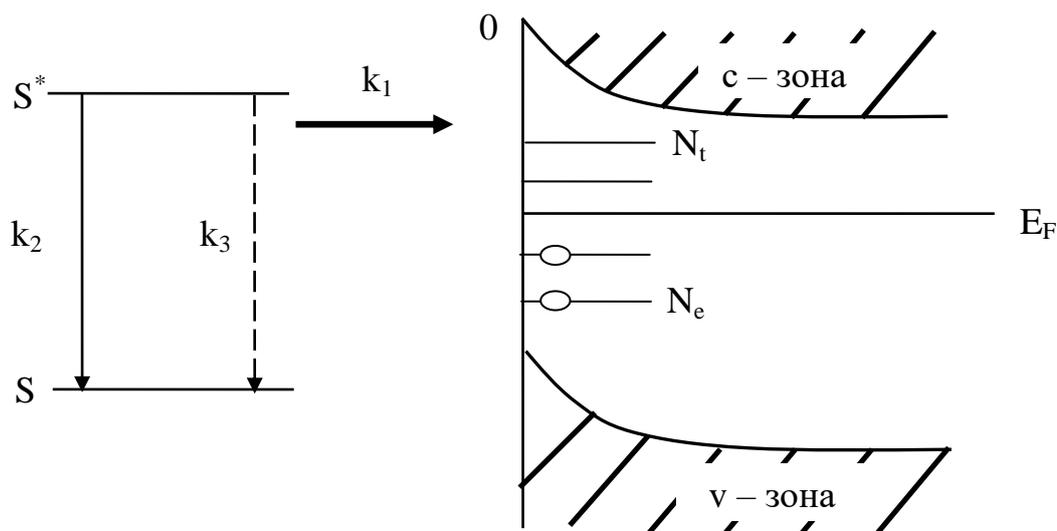


Рисунок 1.2 – Схема электронных переходов в системе адсорбированный краситель — широкозонный полупроводник: S и S^* — соответственно основное и возбужденное состояния молекулы красителя;
 N_e — заполненные локальные электронные уровни в запрещенной зоне полупроводника;
 N_t — уровни прилипания, E_F — уровень Ферми

В случае повышения концентрации красителя на поверхности микрокристалла галогенида серебра может происходить объединение молекул красителя в пространственно-организованные структуры, такие как димеры, H - агрегаты и/или J - агрегаты [22 - 24]. Особенно актуальны исследования J - агрегатов в связи с тем, что J - агрегаты способны существенно повышать эффективность спектральной сенсibilизации различных фотоматериалов [23, 25]. Более того, весьма перспективным является применение металлокомплексных J - агрегатов полиметиновых красителей при создании современных фотосенсоров в органической электронике [25, 26].

Димеры, H - агрегаты и J - агрегаты цианиновых красителей отличаются друг от друга взаимным расположением молекул, а также их количеством. В димере и H - агрегате молекулы красителя «собраны» в структуру типа «сэндвич». В случае J - агрегации молекулы красителя расположены по типу «кирпичная кладка».

Эти структурные отличия агрегатов приводят к существенной разнице спектральных свойств красителя. Предполагается, что для формирования J - агрегатов требуется существенное перемещение молекул внутри дисперсной частицы, в то время как для других двух случаях достаточно незначительных смещений молекул друг относительно друга [22].

В работе [27] упоминается, что существенное влияние на образование J - агрегатов красителя оказывает желатина. При этом с ростом концентрации желатины количество J - агрегатов вначале увеличивается, однако, начиная с концентрации желатины приблизительно 0.01%, происходит разрушение J - агрегатов до мономеров [27].

Отдельный интерес представляют собой процессы образования J - агрегатов, образующихся из двух типов красителей. Комбинирование различных типов красителей позволяет варьировать спектральные и электронные свойства J - агрегатов [28]. В данной работе было обнаружено формирование J - агрегатов из тиакарбо- и тиадикарбоцианиновых красителей с новыми спектральными и фотографическими свойствами. В частности, краситель 4,5,4',5' - дибензопроизводный тиадикарбоцианин образует J - агрегат с полосой поглощения $\lambda_{\max}=790$ нм. В свою очередь, краситель диметоксизамещенный тиакарбоцианин образует J - агрегат с полосой поглощения $\lambda_{\max}=660$ нм. При введении в эмульсию обоих красителей начинает наблюдаться новая полоса поглощения с $\lambda_{\max}=760$ нм, появление которой сопровождается убылью индивидуальных полос тиадикарбоцианина и карбоцианина [28].

Вместе с тем выявлено, что J - агрегат тиадикарбоцианина фотохимически малоактивен и при этом активизирует процесс десенсибилизации. Данный процесс сохраняется и в смешанных J - агрегатах, что обуславливает процесс самодесенсибилизации в красной области спектра. Вместе с тем обнаружено, что благодаря образованию новых J - агрегатов возникает фоточувствительность в далекой красной области. Десенсибилизация J - агрегатов ряда красителей в ближней красной области приводит к необходимости разработки эффективных

методов суперсенсibilизации для успешного применения J - агрегатов для расширения зоны панхроматической сенсibilизации [28].

Спектральная сенсibilизация относится к классу топохимических реакций. Ввиду этого состояние поверхности МК кристалла галогенида серебра играет весьма важную роль как в процессе эффективности фотографического процесса, так и в процессе спектральной сенсibilизации. В работах [29, 30] рассматривалась адсорбция различных органических гетероциклических соединений, приводящая к существенным изменениям свойств поверхности МК AgHal. В связи с этим в работе Гузенко с соавторами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было исследовано состояние тиакарбодцианиновых красителей до и после адсорбции на поверхности модельных МК AgBr. В данной работе были получены следующие результаты:

1. Обнаружено изменение состояния поверхности AgBr после адсорбции красителя.
2. Выявлены особенности и механизмы взаимодействия полиметиновых красителей с AgBr, в том числе определены ориентации молекул.
3. Исследованы модификации молекул красителя под воздействием рентгеновского излучения [31].

В спектрах исходного золь AgBr в пределах чувствительности метода не было обнаружено линий азота и серы. В работах [29, 31] результаты рентген фотоэлектронных исследований тиакарбодциановых красителей показывают, что при адсорбции красителя на поверхности МК AgBr происходит образование связи между ионами серебра и атомами серы, что проявляется в изменении энергии связи уровня S 2p красителей. При этом энергия связи N 1s - уровня азота в гетероциклических ядрах красителя считается неизменной и принимается в качестве внутреннего стандарта, равного 401.0 эВ [31]. Наиболее важным при исследовании процессов адсорбции методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии считается анализ химического сдвига линий элементов красителя и подложки, на основании которого можно сделать вывод о природе (характере) адсорбции и атомах красителя, участвующих в образовании связей с поверхно-

стными ионами решетки AgBr. При взаимодействии поверхностных ионов Ag^+ и Br^- золя с молекулами красителя происходит деформация молекул красителя, а также перераспределение электронной плотности на атомах адсорбата, что приводит к изменению рентгеновских фотоэлектронных спектров элементов красителей. Из работ [29 - 31] возможно сделать следующие выводы:

1. Процессы адсорбции тиокарбоданиновых красителей на поверхность МК галогенидов серебра приводят к изменению электронного состояния молекул красителей, что в свою очередь, приводит к изменениям рентгеновских фотоэлектронных спектров.
2. Установлено, что атомы серы гетероциклических ядер красителей активно участвуют в процессе адсорбции тиокарбоданиновых красителей на поверхности золь. Причина различий в структуре молекул красителей в свободном состоянии и после адсорбции на поверхности AgBr, вероятно, состоит в том, что происходит привязка структуры агрегатов к геометрии решетки адсорбента, а также наличием энергии сродства к поверхности AgBr.
3. Также выявлено, что спектральная сенсбилизация влияет на состояние и состав поверхности AgBr.

Согласно данным [15, 32], при адсорбции красителей на поверхности кристалла возможны три состояния красителя в зависимости от степени покрытия поверхности. При малых количествах красителя он адсорбируется в виде плоско расположенного мономера (M_a – состояние), по мере увеличения плотности покрытия краситель переходит в состояние, называемое адсорбция на «большое ребро» (B_a – состояние), наконец, при высокой плотности покрытия происходит процесс образования J - агрегатов (J_a – состояние) [15, 32].

Используя модельные желатиновые эмульсии нанокристаллов AgHal с размером около 30 нм, Бричкин с соавторами обнаружили полосы поглощения этих состояний для исследуемого карбоданинового красителя пиридиниевой соли 3, 3' – ди (гамма-сульфопропил) - 4, 5, 4', 5' – дибензо-9-этилтиокарбоданин-бетаина. Было установлено, что в случае различных огранок кристаллов эти состояния существенно различаются [32].

При средней плотности покрытия $n < 10$ (где n – число молекул красителя на нанокристалле), на нанокристалле AgBr с кубической огранкой (с индексом {100}) краситель адсорбируется в форме молекул цис-мономера, расположенных параллельно поверхности нанокристалла и имеющих полосу поглощения $\lambda_{\max} = 598\text{нм}$. При $10 < n < 300$ происходит образование В – состояния из молекул цис-мономера, адсорбированных «на ребро», имеющих полосу поглощения $\lambda_{\max} = 620\text{нм}$. При $n > 300$ формируются адсорбированные J - агрегаты, которые имеют полосы поглощения $\lambda_{\max} = 673\text{нм}$ и $\lambda_{\max} = 685\text{нм}$ [32].

Вместе с тем, на нанокристаллах AgI β - фазы, имеющей гексоганальную кристаллическую решетку с главными гранями {111} уже при значениях $n < 10$ наблюдается полоса плоско адсорбированного трансмономера с $\lambda_{\max} = 622\text{нм}$ постепенно переходящего в состояние трансмономера, адсорбированного на «большое ребро» с $\lambda_{\max} = 649\text{нм}$ и, наконец, появляется незначительное количество адсорбированных J - агрегатов, вероятно, также состоящих из молекул трансмономера, так как полоса эта имеет максимум поглощения 680нм , отличный от тех, что наблюдались при адсорбции на нанокристалл AgBr. [32].

При засветке мицеллярного раствора светом длиной волны $\lambda > 610\text{нм}$ в присутствии восстановителя (фенидона) наблюдается рост полосы поглощения восстановленного металлического серебра. Этот факт свидетельствует о том, что в данной системе имеет место процесс спектральной сенсбилизации нанокристаллов AgBr внутри водных пулов обратных мицелл, наличие которой возможно только при адсорбции красителя на нанокристалл. Следовательно, обнаруженная полоса 650нм принадлежит адсорбированному на НК состоянию красителя [32].

В работе [33] было установлено, что НК AgBr с линейными размерами менее 7нм утрачивают возможность регистрировать воздействие света при последующем фотографическом проявлении. Скрытое изображение в подобных НК возможно проявить (т.е. восстановить) только при экспонировании в присутствии проявляющего вещества. Это обозначает, что серебряные центры скрытого изо-

бражения, образованные на данных НК под действием света чрезвычайно быстро разрушаются после его прекращения засветки. Более того, было обнаружено, что при уменьшении размеров НК AgBr до 2.4 нм они полностью теряют чувствительность к свету, т.е. утрачивают способность формировать активные центры скрытого изображения, делающих данные нанокристаллы непроявляемыми даже при их экспонировании в присутствии восстановителей [33].

В работах Александровой, в частности [34], на основе изучения трехкомпонентной системы «полимерный фотопроводник – фуллерен – органический краситель (в частности, малахитовый зеленый) был сделан вывод о том, что фуллерены могут являться эффективными сенсibilизаторами фотоэффекта. Однако в [35] было замечено, что в такой сложной многокомпонентной системе имеет место наличие нескольких типов фотопроцессов (как одновременно, так и в отдельности):

1. Возможно наличие процесса химической сенсibilизации (изменение собственной чувствительности фотопроводника без изменения его спектров чувствительности).
2. Весьма вероятно наличие в таких сложных системах спектрально-химической сенсibilизации (возникновение новых полос в спектре чувствительности полупроводника при введении сенсibilизатора, образующего комплексы с переносом заряда).
3. Присутствие спектральной сенсibilизации (появление новых полос в спектре чувствительности полупроводника при введении в систему молекул красителя). По коэффициенту экстинкции в видимой и близкой ИК областях спектра фуллерены, по крайней мере, на один-два порядка ниже, чем красители (в частности малахитовый зеленый), и о них, вероятнее всего, корректнее говорить, прежде всего, как о химических сенсibilизаторах. Для прояснения данного вопроса в работе [35] исследовались фуллерены C_{60} не как сенсibilизаторы, а как сенсibilизируемые фотопроводники.

Адсорбция молекул полиметиновых красителей на поверхности микрокристаллов фуллерена приводила к появлению сенсibilизированного фотоэффекта

в области поглощения молекул. Например, с помощью различных ИК красителей фоточувствительность фуллерена была расширена до 1300 нм, причем ее величина в этой области спектра была увеличена на два порядка, что позволяет сделать однозначный вывод о том, что очувствление вызвано именно эффектом спектральной сенсibilизации.

Возможность сенсibilизации органического полупроводника (фуллерен полупроводник n-типа) связано с существованием в его запрещенной зоне мелких донорных уровней, приводящих к наличию длинноволнового «хвоста» поглощения и фоточувствительности. В процессе сенсibilизации происходит передача энергии возбуждения от молекул сенсibilизатора к этим локальным центрам, в результате чего и осуществляется сенсibilизированный фотоэффект. Такая взаимосвязь типична для всех полупроводников, сенсibilизированных молекулами красителей [14, 35].

Также в работе Акимова с сотрудниками [35] было обнаружено, что при адсорбции молекул красителей на поверхности фуллерена в спектре фоточувствительности наряду с полосами, соответствующими полосам поглощения красителя, также проявляются полосы с максимумами в области 700 - 720 нм, отсутствующие и в спектрах поглощения исходных растворов красителей, и в спектре чувствительности несенсibilизированного фуллерена. Авторы работы полагают, что полосы фотопроводимости, наблюдаемые в области 700 - 720 нм, связаны с образованием комплексов с переносом зарядов фуллерена и сенсibilизатора, а их появление свидетельствует о наличии в системе спектрально-химической сенсibilизации фуллерена красителем. Таким образом, в данной работе сделан вывод о том, что в двухкомпонентной системе, состоящей из микрокристаллов фуллерена с адсорбированными молекулами красителя, имеют место три вида сенсibilизации: химическая, спектрально-химическая и спектральная [35].

В работе [36] Н. А. Давиденко с соавторами описывается процесс сенсibilизации электрооптического эффекта. В этой работе исследовались спектры поглощения до и во время включения внешнего электрического поля пленок поли-4-метакрилоилокси - (4' - карбокси-3' - окси) азобензола и их комплексов с ко-

бальтом без добавок, а также с добавками мероцианинового красителя, спектр поглощения которого находится в ближнем ИК - диапазоне. В результате исследований было выявлено значительное влияние внешнего электрического поля на пропускающую способность света пленками в области полосы поглощения красителя, что свидетельствует о возможности спектральной сенсбилизации электрооптического эффекта [36].

Увеличение поглощения пленок полимерных композитов в длинноволновой области спектра под действием внешнего электрического поля в работе Давиденко [36] связывается с поворотами дипольных моментов азобензольных групп вдоль направления силовых линий электрического поля, что, в свою очередь, приводит к поворотам дипольных моментов оптического перехода молекул красителя перпендикулярно направлению силовых линий электрического поля. Наличие в составе исследуемых пленок координированных ионов кобальта приводит к уменьшению влияния электрического поля на поглощение света пленками по причине отклонения дипольных моментов азобензольных групп от направления силовых линий электрического поля [36].

Для определенного круга задач были разработаны так называемые фототермопластические материалы со структурой сэндвича. В данных фотоматериалах роль спектрального сенсбилизатора выполняет тонкий слой фотопроводника, инжектирующий при освещении носители зарядов в транспортный слой [37, 38].

Акимовым с сотрудниками был разработан эффективный фототермопластический материал, сочетающий положительные свойства галогенсеребряных фотопленок и ПЗС матриц. В таких многослойных и сложных материалах генерационный слой формируется в виде достаточно сложной структуры, состоящей минимум из трех слоев, оптимально согласованных не только между собой, но и с транспортно-термопластическим слоем, в свою очередь, также являющимся сложной полимерной композицией [37].

Данные материалы имеют светочувствительность, соизмеримую со светочувствительностью галогенсеребряной пленки, но при этом обладают значительно большей разрешающей способностью. При этом данные материалы обладают

высокой оперативностью получения (проявление скрытого изображения в таких материалах осуществляется безжидкостным методом с помощью теплового импульса) и считывания изображения, и что весьма важно, возможность стирания изображения дополнительным тепловым импульсом с целью повторного использования фотоматериала, а также высокая радиационная стойкость [37, 38].

На рисунке 1.3 показана возможность управления светочувствительностью фототермопластических материалов, в которых в качестве транспортного термопластического элемента служит толстый полимерный слой, имеющий собственную светочувствительность в сине-фиолетовой области. С помощью спектрального сенсibilизатора – тонкого генерационного слоя селена с добавками теллура, светочувствительность материала может быть расширена в длинноволновую область, вплоть до 800 нм [38].

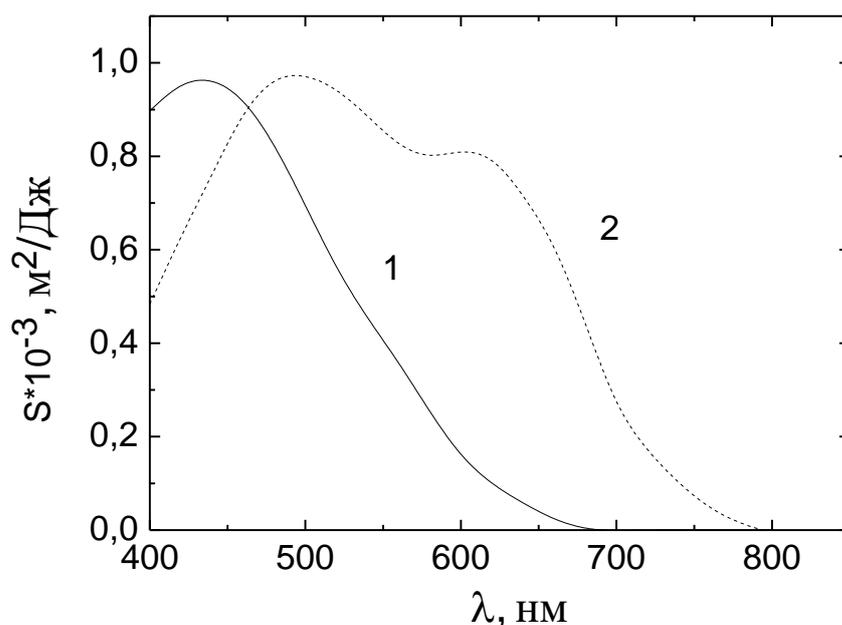


Рисунок 1.3 – Спектры электрофотографической чувствительности многослойных фототермопластических материалов с фотогенерационным слоем сенсibilизатора разных составов. 1 - Se+Te(5%), 2 - Se+Te(30%)

1.2. Эффект спектральной сенсibilизации в ячейках Гретцеля

Качество жизни людей в огромной степени зависит от доступности энергии. В настоящее время преобладает использование человеческой цивилизацией невозобновляемых источников энергии, таких как нефть, уголь и т.п. Вместе с тем, непрерывный рост потребления энергии человечеством может привести к тому, что уже в 21 веке иссякнут основные запасы невозобновляемых природных ресурсов. В связи с этим является целесообразным развитие возобновляемых источников энергии [4, 5, 39 - 42].

Помимо фотографических материалов процесс спектральной сенсibilизации начал активно применяться в производстве эффективных преобразователей световой энергии в электрическую. Использование спектральной сенсibilизации, которую возможно осуществить с помощью красителей или квантовых точек, позволяет получать КПД солнечных элементов более 10% [5, 41 - 45, 46].

Изобретение и изготовление сенсibilизированных красителем солнечных элементов на основе нанопористого диоксида титана (TiO_2) и прочих оксидов металлов стали возможным благодаря внедрению нанотехнологических разработок, суть которых заключается в использовании наночастиц для увеличения рабочей поверхности пленки TiO_2 , и, тем самым, к значительному увеличению эффективности преобразования солнечного излучения в электрическую энергию [41 - 43, 47].

Сенсibilизированный красителем солнечный элемент состоит из двух электродов, промежутки между которыми заполнены раствором электролита, содержащим обратимую окислительно-восстановительную пару, как правило, I^- / I_3^- (рисунок 1.4). Выбор материалов для такого типа структур основывается на зонной энергетической диаграмме многослойной гетероструктуры. Подложкой для электродов, в большинстве случаев, служит стекло, покрытое прозрачным проводящим слоем оксида, например, оксида олова, легированного фтором ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

Фотоэлектродом в данном солнечном элементе является нанопористая пленка TiO_2 с адсорбированным на ее поверхности монослоем органического красителя. Вторым электродом в элементе является тонкий каталитический слой платины или углерода [47].

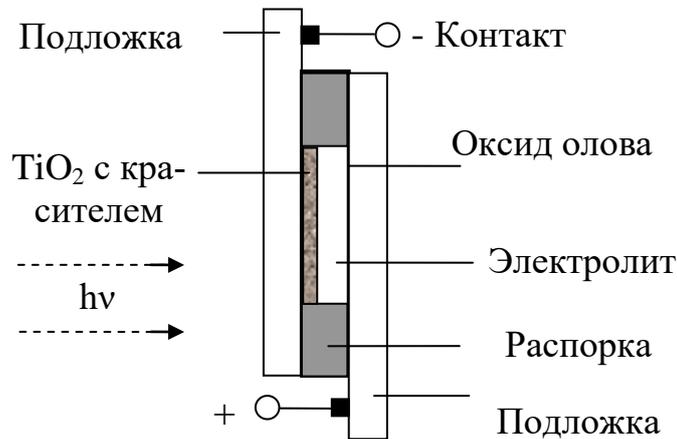


Рисунок 1.4 – Структура сенсibilизированного красителем солнечного элемента

Солнечное излучение в данном элементе поглощается фотоэлектродом TiO_2 , который обладает высокой химической стабильностью к процессу фотокоррозии при освещении в растворе электролита. Вместе с тем, в TiO_2 практически отсутствует поглощение солнечного спектра, кроме ультрафиолетовой области (до 390 нм), по причине большой ширины запрещенной зоны $E_g = 3.2 \text{ эВ}$ [5, 47]. Для расширения спектрального диапазона поглощения фотоэлектрода TiO_2 производится адсорбция на его поверхность молекул органических красителей, имеющих границу поглощения до 800 - 900 нм в зависимости от свойств, структуры и типа красителя. Однако эффективное поглощение и преобразование солнечного излучения осуществляется только теми молекулами, которые расположены непосредственно на поверхности TiO_2 в виде монослоя. Определенные трудности возникают по той причине, что монослой красителя не способен поглощать более, чем несколько процентов падающего солнечного света, что, в свою очередь, приводит к ограничению эффективности преобразования солнеч-

ного излучения [5, 47]. Следовательно, самым важным для эффективной работы сенсibilизированного солнечного элемента является изготовление нанопористой структуры TiO_2 , что приводит к значительному увеличению площади поверхности пленки TiO_2 и тем самым приводит к возможности адсорбции большого количества поглощающих молекул красителя и, как следствие, достижению близкого к 100% поглощения солнечного излучения [47, 48].

В работе Малюкова и Саенко было проведено теоретическое моделирование процесса поглощения солнечного излучения пленкой TiO_2 в сенсibilизированном органическим красителем солнечном элементе, а также была произведена оценка влияния различных параметров сенсibilизированной пленки, таких как диаметр наночастиц, которые после спекания формируют нанопористую структуру TiO_2 , пористость пленки TiO_2 , а также молярный коэффициент поглощения красителя и площадь, занимаемая молекулой красителя на поверхности TiO_2 [47].

Из проведенных исследований с помощью данного моделирования было оценено влияние толщины и диаметра частиц пленки TiO_2 на ее способность поглощения солнечного излучения. Было выяснено, что при диаметре частиц больше 30 нм, толщина сенсibilизированной красителем пленки TiO_2 , способной поглощать примерно 100% падающего солнечного излучения, должна значительно превышать диффузную длину электронов в пленке TiO_2 . Это, в свою очередь, приводит к увеличению рекомбинационных потерь инжектированных из молекул красителя в TiO_2 электронов с ионами окислителя в электролите и, как следствие, снижению эффективности преобразования солнечного излучения и фотоэлектрических параметров сенсibilизированных солнечных элементов. Таким образом, предпочтительная величина диаметра наночастиц составляет 10 - 30 нм, так как при оптимальной толщине пленки TiO_2 порядка 10 - 12 мкм поглощается порядка 98 - 99% падающего солнечного света [47 - 49].

В работе Селиверстовой с соавторами было проведено исследование влияния процесса переноса энергии электронного возбуждения на фотоэлектрические характеристики ячеек Гретцеля.

В данной работе в качестве донора энергии являлись молекулы кумарина-7, а в качестве акцептора – новый синтезированный органический краситель – миристинат родамина 6Ж [50].

В процессе изготовления электролитической ячейки на поверхность стеклянной подложки, содержащей проводящий слой, наносились пленки нанокристаллического TiO_2 . Полученная пленка TiO_2 толщиной 7 - 10 мкм имела пористую структуру, благодаря которой повышается эффективность как светопоглощения, так и накопления электронов. Сенсibilизация электрода TiO_2 производилась путем нанесения определенного объема этанольного раствора красителя с последующей его просушкой при 150°C в течение 2 - 2,5 часов. Были приготовлены растворы с различными концентрациями красителя 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} и 10^{-2} моль/л. Получения вольт - амперных характеристик данных электролитических ячеек, сенсibilизированных красителем, проводились при освещении ячейки Гретцеля со стороны проводящего слоя ксеноновой лампой в диапазоне длин волн 350 - 750 нм мощностью 70 мВт/см^2 [50].

Таблица 1.1. Характеристики ячеек Гретцеля, допированных молекулами красителя миристиана родамина 6Ж

Концентрация Красителя, моль/л	U_{xx} , мВ	$I_{\text{кз}}$, мкА/см ²	U_{max} , мВ	I_{max} , мкА/см ²	Фактор заполнения
10^{-6}	328	1.25	118	0.50	0.1
10^{-5}	340	2.29	141	0.58	0.1
10^{-4}	350	2.33	156	0.63	0.1
10^{-3}	361	2.46	209	0.81	0.2
10^{-2}	471	2.79	311	1.29	0.3

В таблице 1.1 приведены характеристики ячеек Гретцеля, допированных молекулами красителя миристината родамина 6Ж. В таблице указаны значения на-

пряжения холостого хода $U_{\text{хх}}$, тока короткого замыкания $I_{\text{кз}}$, а также фактора заполнения ячейки Гретцеля, сенсibilизированной молекулами красителя.

Из таблицы 1.1 можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации адсорбированного красителя на рабочий электрод TiO_2 растут значения и тока и напряжения в фотоэлектрической ячейке. При этом при концентрации красителя 10^{-2} моль/л наблюдается наибольшее значение тока короткого замыкания. Кроме того, при данной концентрации достигается наибольшее значение напряжения холостого хода 471 мВ. Таким образом, в работе Селиверстовой с сотрудниками был сделан вывод о том, что концентрация красителя, равная 10^{-2} моль/л, является наиболее оптимальной для сенсibilизации рабочих электродов ячеек Гретцеля [50].

Из обзора рассмотренных российских и зарубежных научных работ можно заключить, что комплексное изучение процесса спектральной сенсibilизации является актуальной задачей для науки и техники в связи не только с использованием данного процесса в различных типах фотоматериалов, но также и в связи с перспективностью применения сенсibilизации в элементах, преобразующих световую энергию в электрическую. Процесс безызлучательного переноса энергии между молекулами, сенсibilизирующими электролитические солнечные ячейки, и влияние самого процесса на фотоэлектрические параметры солнечных элементов активно исследуются в наше время.

1.3. Основные компоненты фототермопроявляемых материалов

Во введении упоминалось, что в настоящее время существует ряд технологий и материалов, позволяющих проводить регистрацию оптических изображений. Наиболее широко используются ПЗС матрицы и классические галогенсеребряные материалы. Кроме того, для оперативного получения твердых копий используются ФТМ, проявление изображений в которых осуществляется путем нагрева до $100 - 150^\circ\text{C}$ в течение нескольких секунд [6, 7, 12, 51 - 54].

Светочувствительным элементом композиции типа «Dry Silver», как и в случае классических галогенсеребряных материалов, является галогенид серебра. В виду этого, механизм формирования центров скрытого изображения, а также методы регулирования уровня и спектров светочувствительности ФТМ аналогичны фотохимическим механизмам и методам, применяемым для классических галогенсеребряных фотоматериалов. Вместе с тем, усиление скрытого изображения в DS-материалах происходит за счет гетерогенной каталитической окислительно-восстановительной реакции с участием соли органической кислоты и проявляющего вещества на серебряном центре в образующемся при нагревании расплаве. Содержание галогенного серебра по отношению к общему его количеству составляет 5 - 10% [6, 55]. Галогенид серебра может быть получен как непосредственно в композиции галогенированием нечувствительной соли серебра, так и в процессе синтеза эмульсий известными в классической фотографии способами с последующим внедрением в состав композиции. Необходимым условием для получения качественного DS-материала является обеспечение хорошего каталитического контакта между галогенидом серебра и органической солью серебра [6].

Светочувствительность ФТМ материалов регулируется аналогично светочувствительности классических галогенсеребряных фотоматериалов, т.е. с помощью химической и спектральной сенсбилизации. Вместе с тем, методы регулирования уровня светочувствительности DS-материалов с помощью различных химических добавок несколько отличаются от методов регулирования светочувствительности классических галогенсеребряных фотоматериалов по причине того, что восстановление серебра при термопроявлении происходит при существенно более высоких температурах. Кроме того, в составе термопроявляемой композиции отсутствует желатина. Например, активно применяемая в классических фотоматериалах сернистая сенсбилизация галогенидов серебра существенно активизирует окислительно-восстановительные процессы, что приводит к наличию сильной вуали DS-материалов [55]. При реализации химической сенсбилизации DS материалов с помощью частиц золота удастся увеличить светочувствитель-

ность данных материалов в 2 - 3 раза [6, 56]. Также, заметный рост уровня светочувствительности ФТМ происходит в случае применения бромакцепторных веществ [6, 51].

При помощи различных сенсibiliзирующих красителей, вводимых в ФТМ, можно сенсibiliзировать фотоматериал к любой области спектра – от синей до ближайшей инфракрасной [6, 9, 14]. Спектральная сенсibiliзация DS-материалов обладает своими особенностями, обусловленные поведением красителей в органических эмульсиях; в частности, в данных при проявлении скрытого изображения в данных композициях отсутствуют «мокрые» стадии обработки, которые приводят к обесцвечиванию слоя [6]. Эффективная спектральная сенсibiliзация наблюдается в случае применения анионных цианиновых красителей, притом, что катионные красители практически не сенсibiliзируют DS-материалы [57].

Эффективность процесса сенсibiliзации существенно зависит от структуры красителя, которая определяет способность молекул красителя образовывать агрегаты в органических растворителях [17]. Сенсibiliзирующее действие оказывает не только краситель, непосредственно адсорбированный на галогениде серебра, но и также находящийся на диэлектрике – органической соли серебра, который обеспечивает достаточно эффективную передачу энергии от красителя на центры чувствительности галогенида серебра. Это приводит к тому, что оптимальная концентрация вводимых красителей для ФТМ существенно больше, чем для классических галогенсеребряных эмульсий [10, 58].

Малый размер применяемых в термопроявляемых композициях МК галогенидов серебра и топохимический характер процесса проявления в DS-материалах обеспечивают, с одной стороны, высокую разрешающую способность, с другой стороны, это приводит к высокой степени дисперсности формирующих изображение частиц серебра, что, в свою очередь, обуславливает разнообразие оттенков получаемого изображения от розового до коричневого [6, 51]. Для обеспечения нейтрального тона проявленного изображения, в состав DS -

термоматериалов добавляют тонирующие компоненты. В качестве таких компонентов применяются фталазинон, фталимид и их производные [6, 51].

В процессе изготовления и исследования свойств ФТМ было обнаружено, что даже в неэкспонированных DS-материалах при температурах, порядка комнатной, идет медленная темновая реакция, в результате чего падает светочувствительность ФТМ и растет вуаль [6, 59]. Более того, в уже использованном материале остаются светочувствительный галогенид серебра и другие компоненты DS – процесса. Этот факт приводит к тому, что при хранении уже готового изображения происходит потемнение пробельных участков, особенно при воздействии света. Для повышения сохранности фотоматериалов и полученного изображения, а также снижения уровня вуали, в термопроявляемую композицию вводят разные стабилизаторы и антивуалирующие компоненты [51], которые предназначены для поглощения УФ излучения, а также являются ингибиторами темновых окислительно-восстановительных реакций.

Кроме описанных выше компонентов, в термопроявляемую композицию входит ряд различных дополнительных веществ. В качестве связующего используют, как правило, полимеры, обладающие гидрофобными свойствами, такие как поливинилацетат, поливинилбутираль, сополимеры метилметакрилата [60].

Высокая степень дисперсности входящих в DS - материалы компонентов, прозрачность, а также малая толщина отдельных слоев (не более 1 - 10мкм) могут приводить к образованию ореола при засветке из-за отражения света от подложки. Для устранения данного нежелательного эффекта в термопроявляемую композицию вводят так называемые противоореольные красители, что способствует получению пленки и бумаги с высокой краевой резкостью [6, 55, 60].

DS - материалы изготавливаются на прозрачной или непрозрачной подложке, в качестве которой применяют полиэтилентерефталатные и триацетатцеллюлозные пленки, стекла, бумагу, пластмассы и т.п. Наибольшее распространение получили пленочные и бумажные подложки, на которые наносят тонкий (1 - 2мкм) подслой, обеспечивающий адгезию светочувствительного слоя и предотвращающий взаимодействие солей серебра с подложкой. Для обеспечения механи-

ческой прочности материала, на светочувствительный слой наносят защитный слой, для чего применяются различные полимеры, в том числе и те, которые используются в качестве связующего. У защитного слоя также могут быть и дополнительные функции, например, в том случае, когда проявление осуществляется путем контакта нагретой поверхности и материала со стороны фотослоя. При этом защитный слой должен быть термостойким и не прилипать к поверхности проявляющего устройства. Широкий набор полимеров, применяемых в DS - материалах (в составе подложки, подслоя, светочувствительного и защитного слоев), позволяет обеспечить необходимые физико-механические свойства [6, 51].

1.4. Структурные особенности карбоксилатов серебра

Известно, что карбоксилаты серебра, в частности, стеарат серебра, являются одним из наиболее важных компонентов ФТМ. Именно стеарат серебра играет наиболее важную роль как в процессе сенсibilизации ФТМ, так и в процессе проявления скрытого изображения в материалах типа «Dry Silver». В виду этого чрезвычайно актуальными являются исследования физических свойств и структурных особенностей карбоксилатов серебра, а также влияния процесса нагревания на их структуру и свойства.

В работах [61 - 63] указывается, что стеарат серебра имеет двумерную слоистую структуру. С помощью инфракрасной спектроскопии было выяснено, что алифатические цепи находятся в «гош» конформационном состоянии. Из работ [61, 64] известно, что в слоях карбоксилатов серебра двойные слои ионов серебра разделены двойными слоями длинных метиленовых цепей (CH_2 звеньев углеводородных цепей). Слои стеарата серебра, в свою очередь, соединяются « CH_3 - CH_3 контактами» [64, 65]. В работах [61, 64 - 69] указано, что молекулы стеарата серебра представляют собой димеры, в которых атомы серебра и карбоксильные «хвосты» образуют восьмичленные кольца (рисунок 1.5). Следует отметить, что между прилежащими карбоксильными «хвостами» имеет место неустойчивая

координационная ковалентная связь Ag-O [53, 64]. Координационная сфера серебра в стеарате серебра представляет собой сильно изогнутый октаэдр.

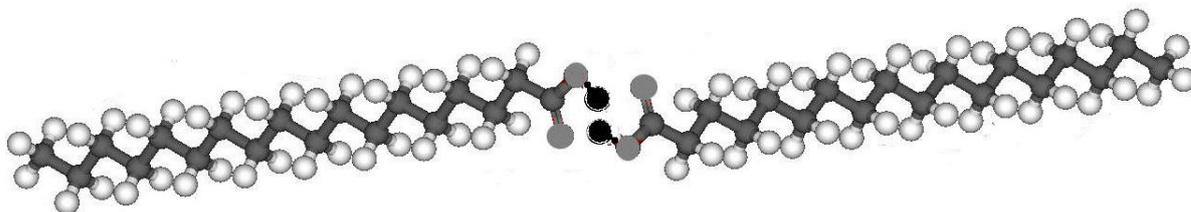


Рисунок 1.5 – Ориентация молекул в слое стеарате серебра

Длина углеводородной цепи молекулы стеарата серебра составляет 5 нм, расстояние между атомами серебра – 5.035 нм [67].

Данная структура обладает весьма интересными электронными свойствами. Известно, что описываемая система имеет двумерную связанную структуру в направлении [001], что, в свою очередь, приводит к тому, что стеарат серебра может вести себя, как квазидвумерный ионный полупроводник [53, 68]. Это предсказание основано на предположении Хаскела, которое заключается в том, что данное поведение структуры обусловлено в значительной степени связью Ag-Ag в пределах восьмеричных координационных колец, несмотря на чрезвычайно малую длину связи Ag-Ag (0.29 нм).

Вследствие малой длины связи Ag-Ag внутри отдельного карбоксильного димера согласно модели [53, 70] делается предположение, что состояния на дне зоны проводимости локализованы и могут быть представлены как $(Ag_2)^{2+}$. Формирование центров проявления, т.е. скрытых изображений, обнаруживается в безгалогеновых карбоксилатах серебра при освещении ультрафиолетовым светом. Кроме того, было обнаружено, что определенные красители могут расширить чувствительность данной структуры в видимый диапазон. Переход электрона в одно из возможных состояний зоны проводимости способствует к появлению Ag_2^+ компонент, которые являются промежуточным этапом процесса возникно-

вения фазы металлического серебра из множества ионных серебряных систем [53, 71].

Согласно современным представлениям, координационная полимерная плоскость может перейти в форму неупорядоченной квантовой пленки Пейрса, а также кристаллической структуры, состоящей из совокупности таких квантовых пленок, разделенных органическими диэлектрическими прослойками, в результате чего образуется множество квантовых ям. Карбоксилаты серебра, входящие в состав фотоматериалов, имеют достаточно длинные углеводородные цепи ($n \geq 12$), для которых $d \geq 3.5$ нм. При таких условиях практически не будет взаимодействия между отдельными слоями, а также их значительной мобильности в направлении нормали по [001] плоскости [53].

Методами люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения была определена величина ширины запрещенной зоны стеарата серебра. Она оказалась равной 3.78 эВ [53].

Методами термического анализа установлено, что в процессе перехода из кристаллического состояния в изотропную жидкость в карбоксилатах серебра происходит порядка 7 фазовых превращений в следующей последовательности: кристалл \rightarrow curd \rightarrow super curd \rightarrow sub waxu \rightarrow waxu \rightarrow super waxu \rightarrow sub neat \rightarrow neat \rightarrow изотропная жидкость [61].

Из [64, 66] известно, что в процессе первого фазового перехода происходит разупорядочивание в углеводородных участках слоев стеарата серебра, при этом существенных разрушений ионных слоев не происходит. Однако в процессе дальнейших фазовых переходов ионные слои начинают разрушаться, что приводит к активному образованию наночастиц серебра размером 4 нм. Расстояние между этими частицами составляет приблизительно 3.5 нм. [64].

Как упоминалось выше, в процессе изготовления ФТМ на частицу карбоксилата серебра синтезируется кристаллик галогенида серебра. В виду этого чрезвычайно полезным является анализ свойств системы «карбоксилат серебра – галогенид серебра». На рисунке 1.6 изображена диаграмма энергетических уров-

ней данной системы. Энергетическая диаграмма изображена с учетом следующих моментов:

1. Карбоксилат серебра, и галогенид серебра являются диэлектриками при комнатной температуре.
2. Уровень Ферми как карбоксилата серебра, так и галогенида серебра находится посередине запрещенной зоны соответствующих материалов.
3. Изгиб зон в системе «карбоксилат серебра – галогенид серебра» происходит со стороны карбоксилата серебра.

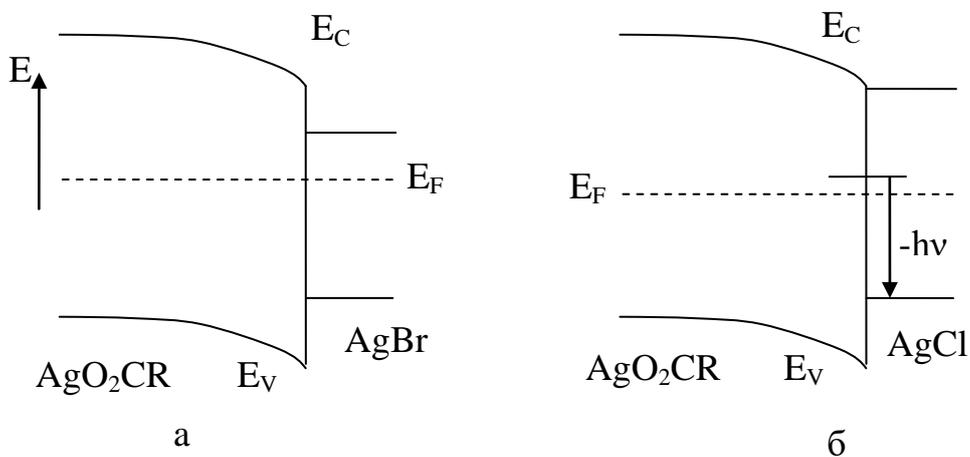


Рисунок 1.6 – Диаграмма энергетических уровней гетероперехода «карбоксилат серебра – галогенид серебра»: а – бромид серебра, б – хлорид серебра

Последнее допущение может быть обосновано тем, что размеры кристалликов галогенида серебра в ФТМ весьма малы (порядка 0.01 - 0.1 мкм), следовательно, крайне маловероятен существенный изгиб зон галогенида серебра. Несоответствие уровней Ферми карбоксилата серебра и бромида серебра, которое составляет 0.4 эВ, является результатом наличия нисходящего изгиба зон карбоксилата серебра на границе раздела системы «карбоксилат серебра – галогенид серебра».

Учитывая низкие плотности состояний в карбоксилате серебра и, соответственно, низкую подвижность электронов в нем, наличие изгиба зон целесообразно

но связать с накоплением подвижных ионов серебра в структуре. Возбужденные ионы серебра могут осуществить захват электрона через границу раздела. Граница раздела эффективно разделяет электрон - дырочные пары, появившиеся при фотовозбуждении галогенида серебра, потому что не существует энергетически выгодных путей переноса фотодырок в карбоксилате серебра.

Данная граница раздела феноменологически является основой для реализации фотокаталитического механизма формирования скрытого изображения в ФТМ, сформулированного Саюном с соавторами [53, 72]. Понимание данного механизма позволяет произвести оценку наиболее оптимальных размеров зерен галогенида серебра в системе «галогенид серебра – карбоксилат серебра» независимо от уровня сигнала фотозарядки. Кроме того, понимание этого механизма позволило сделать вывод о том, что схемы химической сенсibilизации классических фотоматериалов неприменимы для улучшения фоточувствительности ФТМ. Эти способы легирования разработаны для того, чтобы ввести глубокие электронные или дырочные ловушки, и тем самым обеспечить разделение электронов и дырок в галогениде серебра, являющихся излишними в гетеропереходе [53].

На рисунке 1.6 б показана диаграмма гетероперехода «хлорид серебра – карбоксилат серебра». Форма этого гетероперехода характеризуется наличием зоны с центром в 590 нм в низкотемпературном спектре фотолюминесценции [53]. Как показано на диаграмме, эта люминесценция может быть связана с наличием процесса рекомбинации электронов и дырок на границе раздела. Центр распределения глубины электронных ловушек находится на 0.4 эВ выше уровня Ферми карбоксилата серебра. Стоит отметить, что возможно наличие подобной люминесценции (675 нм) в системе «бромид серебра – карбоксилат серебра», но пока об этом нет достоверной информации. Вполне вероятно, что данная люминесценция не наблюдается при комнатной температуре в виду, поскольку имеются глубокие ловушки, в которые могут попадать электроны в процессе формирования скрытого изображения. Кроме того возможно, что рекомбинация электронов

и дырок может активизировать безызлучательный мультифотонный переход [53].

Сложные, многокомпонентные структуры находят чрезвычайно широкое применение в системах регистрации оптических изображений, в системах преобразования световой энергии в электрическую. В достаточно широком ряде работ показана важность процесса спектральной сенсбилизации для существенного повышения эффективности работы указанных систем. В частности, применение органических адсорбированных красителей в солнечных элементах (ячейках Гретцеля), позволило поднять КПД солнечных элементов по крайней мере до 25%. Адсорбция молекул сенсбилизующего красителя в ФТМ позволяет существенно повысить спектральную чувствительность данных фотоматериалов.

Из рассмотренных выше работ различных российских и зарубежных научных коллективов видно, что спектральная сенсбилизация органическими красителями является чрезвычайно эффективным инструментом значительного повышения функциональности и КПД фоточувствительных приборов различных конструкций и назначений. Процесс спектральной сенсбилизации существенно повышает как эффективность фотоматериалов, предназначенных для регистрации и хранения оптических изображений, так и эффективность преобразователей световой энергии в электрическую. Таким образом, дальнейшие исследования процесса спектральной сенсбилизации в различных оптических материалах является чрезвычайно актуальной задачей.

Для дальнейшего совершенствования систем преобразования энергии из световой в электрическую, а также систем регистрации оптических изображений, являются необходимыми дальнейшие исследования не только самого процесса спектральной сенсбилизации, но и свойств самих оптических материалов, как с адсорбированными красителями, так и без них. В ряде работ приведены строение и некоторые свойства ряда ФТМ, а также их отдельных компонентов. Вместе с тем, в данном диссертационном исследовании производились дополнительные исследования ряда свойств и параметров некоторых компонентов ФТМ

различными методами физических исследований, в частности, стеарата серебра и стеарата серебра с адсорбированным органическим красителем.

Выводы к главе 1

1. Все современные структуры, предназначенные для регистрации оптических изображений и эффективного преобразования оптической энергии в электрическую, являются сложными многокомпонентными системами. Введение в ряд фоточувствительных структур сенсibiliзирующих органических красителей значительно повышают эффективность работы приборов и/или элементов таких приборов, основанных на таких типах фотоматериалов.
2. Для управления свойствами, а также повышения эффективности фоточувствительных структур необходимо проводить исследования, как отдельных компонентов данных структур, так и компонентов, связанных между собой.
3. Многочисленные работы различных исследователей показывают, что чрезвычайно актуальными являются исследования, как самих карбоксилатов серебра, которые являются одним из наиболее важных компонентов ФТМ, так и системы «карбоксилат серебра – галогенид серебра». Глубокое понимание процессов, происходящих в системе «карбоксилат серебра – галогенид серебра», позволит значительно улучшить параметры и стабильность изображений, полученных с помощью ФТМ.

ГЛАВА 2

Методы исследования

2.1. Измерение показателя преломления порошкообразных твердых тел

Значение показателя преломления стеарата серебра до выполнения данного диссертационного исследования оставалось неизвестным. Стеарат серебра получают в результате обменной реакции замещения натрия при избыточной концентрации нитрата серебра в виде частиц размером около микрона [8, 10, 73]:



На рисунке 2.1 изображена отдельная молекула стеарата серебра.

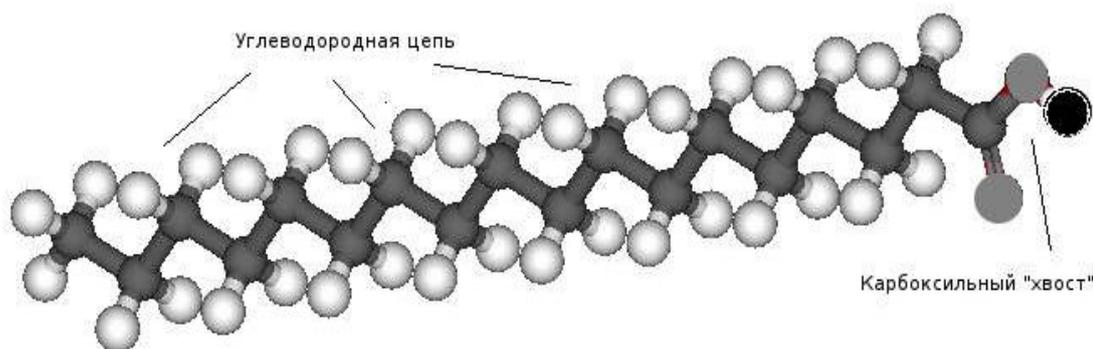


Рисунок 2.1 – Молекула стеарата серебра

По этой причине провести измерения показателя преломления стеарата серебра непосредственно с помощью рефрактометров и аналогичных оптических приборов затруднительно. Для измерения показателей преломления порошкообразных твердых тел применяются специальные методы, в частности, иммерсионный метод. Суть данного метода измерения показателей преломления заключается в сравнении эталонных показателей преломления (как правило, показателей преломления готовых иммерсионных жидкостей) с показателями преломления исследуемых веществ [74, 75].

Существуют различные технические способы реализации иммерсионного метода. Например, так называемая полоска Бекке и кольцевое экранирование. Од-

нако данные методы, хотя и обладают весьма высокой точностью (до 0.001) определения показателя преломления, вместе с тем, весьма сложны в реализации. В частности, для наблюдения полосы Бекке необходимы достаточно жесткие условия эксперимента такие как: в микроскоп должен попадать симметричный пучок света, а главное, апертурная диафрагма должна быть частично прикрыта, чтобы обеспечить отсутствие наиболее косых лучей, падающих на границу двух сред под углом, меньшим предельного. В противном случае, выходя из препарата на стороне низкопреломляющей среды, такие лучи уменьшают контрастность полосы Бекке вплоть до ее исчезновения. При слишком сильно закрытой диафрагме могут появиться дифракционные полосы, маскирующие полосу Бекке [74].

Нами иммерсионный метод был реализован более простым способом. Была разработана и собрана несложная экспериментальная установка, в состав которой входили лазерный источник света, кювета для исследуемого порошкообразного образца и иммерсионной жидкости, а также фотоэлемент и цифровой вольтметр (рисунок 2.2).

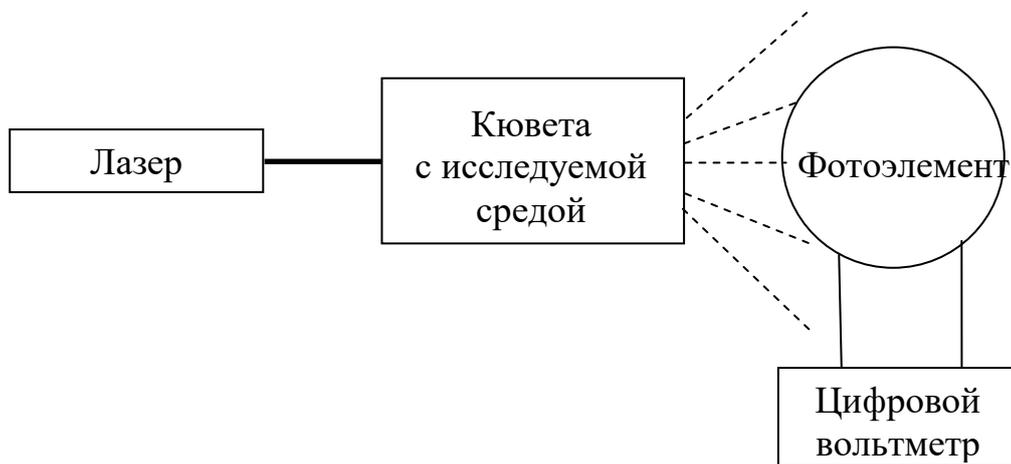


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки по измерению показателя преломления порошкообразных тел

В специальную небольшую стеклянную кювету помещается исследуемое вещество (порошок), после чего туда заливается иммерсионная жидкость. Кювета освещается лазерным источником светового излучения, прошедший через исследу-

дуемую среду свет попадает на фотоэлемент, уровень сигнала на котором измеряется цифровым вольтметром. Если показатели преломления исследуемого вещества и иммерсионной жидкости существенно отличаются, то при прохождении через образец от хаотически ориентированных поверхностей микрочастиц исследуемого порошка происходят многократные отражения и преломления параллельного пучка, что, в свою очередь, приводит к сильному световому рассеянию, и на фотоприемник попадает лишь малая часть падающего света (рисунок 2.3), и величина сигнала на фотоэлементе крайне незначительна. В процессе выравнивания показателей преломления иммерсионной жидкости и исследуемого образца светорассеяние в исследуемой среде значительно уменьшается, и большая часть падающего света проходит через кювету и попадает на фотоприемник, что приводит к весьма значительному уровню сигнала на фотоэлементе [76 - 78].

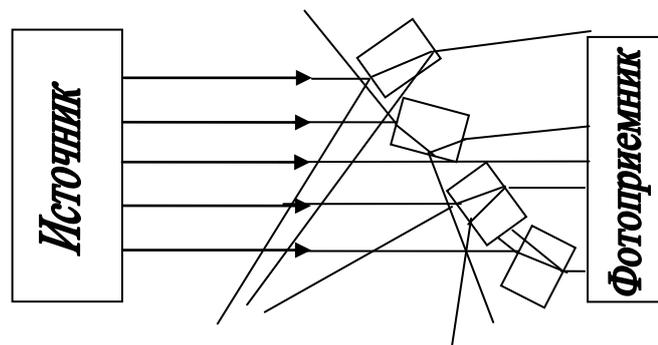


Рисунок 2.3 – Прохождение света через порошкообразный образец

В качестве иммерсионной жидкости очень удобно использовать жидкость на основе водных растворов иодидов кадмия и калия, которая, в зависимости от концентрации компонентов, позволяет практически непрерывно изменять показатель преломления в широком диапазоне (1.33 - 1.61) [77 - 79]. Измерения показателей преломления иммерсионных жидкостей производились с помощью рефрактометра ИРФ-23.

Стоит отметить, что в процессе рефрактометрических измерений, в том числе и иммерсионным методом, необходимо учитывать явление дисперсии. Для этого необходимо в установке по измерению показателя преломления порошкообраз-

ного вещества использовать источник света с той же длиной волны, что и в рефрактометре в процессе измерения показателей преломления иммерсионных жидкостей. В противном случае необходимо вносить соответствующие поправки. Нами использовался полупроводниковый лазер на арсениде галлия с длиной волны $\lambda = 630$ нм. Разница в показателях преломления иммерсионных жидкостей на этой длине волны по сравнению со стандартной желтой линией натрия ($\lambda = 590$ нм) составляла 0,002 [76].

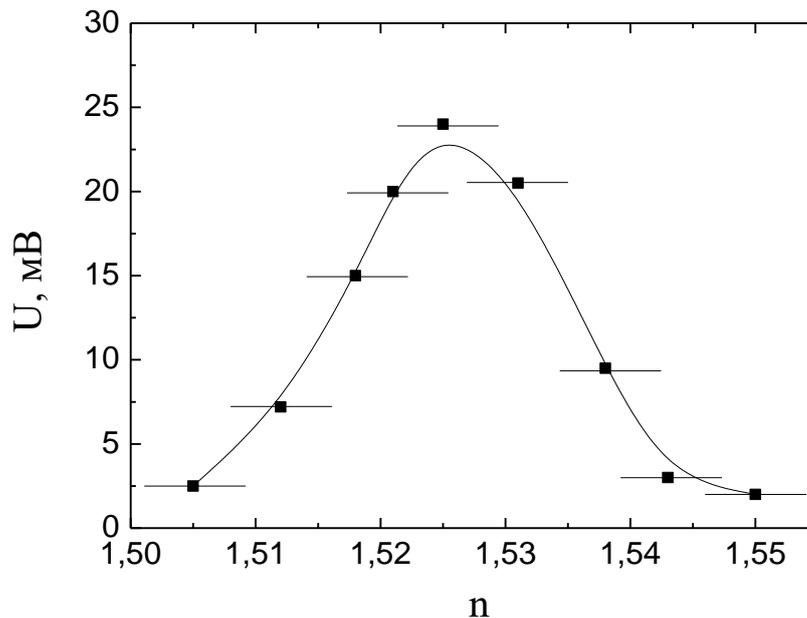


Рисунок 2.4 – Зависимость уровня сигнала на фотоэлементе от показателя преломления иммерсионной жидкости

Для проверки нашей измерительной установки были произведены измерения показателя преломления стеклообразного порошка. Был выбран стеклянный монолитный образец. С помощью рефрактометра ИРФ-23 был измерен показатель преломления данного образца. Затем с помощью специальной агатовой ступки образец был измельчен в порошкообразное состояние, и были произведены измерения показателя преломления полученного порошка на тестируемой экспериментальной установке (рисунок 2.4). Расхождение полученных значений показателя преломления не превышало 0.005 [76].

Из данного рисунка 2.4 видно, что данная кривая соответствует кривой Гаусса, следовательно, абсолютную погрешность измерений можно оценить по по-

луширине данной кривой. На указанном рисунке полуширина кривой равна приблизительно 0.005. Следовательно, абсолютная погрешность измерений показателя преломления порошкообразных объектов описанным иммерсионным методом равна ± 0.005 . После успешного тестирования на известном образце измерительная установка использовалась для рефрактометрических исследований образцов с неизвестными показателями преломления, в частности, для измерения показателя преломления стеарата серебра.

2.2. Изучение электрофизических свойств и структуры различных материалов методом диэлектрической спектроскопии

Для изучения электрофизических свойств, а также для выявления структурных особенностей различных веществ и сложных многокомпонентных систем, широко используется метод диэлектрической спектроскопии. Этот метод исследований позволяет получать достаточно большой объем информации об исследуемом материале, в частности, значение основных электрофизических параметров, тип проводимости, типы диэлектрической релаксации, наличие сегнетоэлектрических свойств и т.д. В процессе исследования материалов этим методом производятся измерения различных электрических параметров, такие как: диэлектрическая проницаемость, удельная проводимость, диэлектрические потери при различных условиях эксперимента и т.д. Данный метод исследования материалов основан на измерении и анализе комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$ в широком диапазоне частот и температур. Для того, чтобы охватить широкий диапазон частот ($10^{-6} - 10^{12}$ Гц) в процессе диэлектрических исследований, необходимо использовать измерительные системы, в которых реализуются различные принципы их работы. При проведении измерений в диапазоне низких и средних частот ($10^{-6} - 10^7$ Гц) используется метод цепей с сосредоточенными параметрами. При использовании данного метода измерительная ячейка с исследуемым образцом рассматривается как идеальный конденса-

тор и омический резистор, соединенные последовательно или параллельно. Влиянием распределения электрического поля в объеме образца пренебрегают. С ростом частоты пространственные эффекты в исследуемом образце, начинают играть все более и более существенную роль, и при частоте порядка 10 МГц данное приближение перестает быть корректным. Более того, при частоте более 100 кГц существенное влияние начинает оказывать импеданс соединительных кабелей, переходников [80, 81].

При проведении измерений в диапазоне высоких и сверхвысоких частот ($10^7 - 10^{11}$ Гц) используется метод цепей с распределенными параметрами. При реализации данного метода комплексная диэлектрическая функция выводится из измерений коэффициента распространения (в режиме отражения или пропускания). В обоих случаях в большинстве случаев применяются объемные СВЧ волноводы.

В динамическом диапазоне $10^{-6} - 10^{10}$ Гц, комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon^*(\omega)$ также может быть получена из измерений временной зависимости диэлектрической функции $\varepsilon(t)$. Соотношение между $\varepsilon^*(\omega)$ и $\varepsilon(t)$ можно записать следующим образом:

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2.2)$$

где $\varepsilon_{\infty} = \varepsilon'$, $\nu \approx 10^{11}$ Гц.

Для частот порядка $10^{10} - 10^{12}$ Гц используются квазиоптические устройства, такие как поляризационные интерферометры Маха - Цендара или большие объемные СВЧ резонаторы. Последние имеют преимущество, которое заключается в том, что они пригодны для изучения материалов, имеющих очень низкие диэлектрические потери, а также хорошо подходят для измерений в диапазоне низких температур. Основные трудности экспериментальных измерений в данном частотном диапазоне возникают по причине большой длины когерентности источников миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов (карсинотроны, клистроны, генераторы Гана и т.д.) в результате чего возникает множество стоячих

волн. При частотах выше 10^{11} Гц используются спектрометры Фурье. В виду высокой производительности и прочих преимуществ они превосходят устройства, основанные на монохроматорах [81 - 83].

Математически принципы диэлектрических измерений можно записать следующим образом:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) = \text{Re}(U^* \exp(i\omega t)) \quad (2.3)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t) = \text{Re}(I^* \exp(i\omega t)), \quad (2.4)$$

где

$$U^* = U_0, \quad I^* = I' + iI'', \quad I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2} \quad \text{и} \quad \text{tg} \varphi = \frac{I''}{I'}. \quad (2.5)$$

Полный импеданс исследуемых образцов можно записать следующим образом:

$$Z^* = Z' + iZ'' = \frac{U^*}{I^*}. \quad (2.6)$$

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости рассчитываются из спектров импеданса по следующим формулам:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega)} * \frac{1}{C_0}, \quad (2.7)$$

где $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$ - емкость пустого конденсатора.

Комплексная проводимость выражается через импеданс:

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega)} \frac{S}{d}. \quad (2.8)$$

Обычно на практике, в частности в измерительной системе Novocontrol Technologies «Concept 81», метод диэлектрической спектроскопии реализуется следующим образом: между двумя электродами специальной измерительной ячейки помещается исследуемый образец. Электроды и помещенный между ними образец образуют конденсатор. На данную систему подается эталонное синусоидальное переменное напряжение, частота которого меняется в широком диапазоне ($10^{-6} - 10^7$ Гц). При этом производятся измерения значений тока, проте-

кающего через образец, а также измерения сдвига фаз между напряжением и током. Принцип данных измерений показан на рисунке 2.5. На данном рисунке C_p^* – комплексная параллельная емкость конденсатора, заполненного исследуемым образцом без учета влияния разделителей, C_s – дополнительная емкость, вызванная паразитной емкостью измерительной ячейки и емкостью разделителей конденсатора, заполненного образцом, C_{edge} – дополнительная емкость, которая образуется из-за наличия паразитных электрических полей на границе конденсатора, заполненного образцом [81].

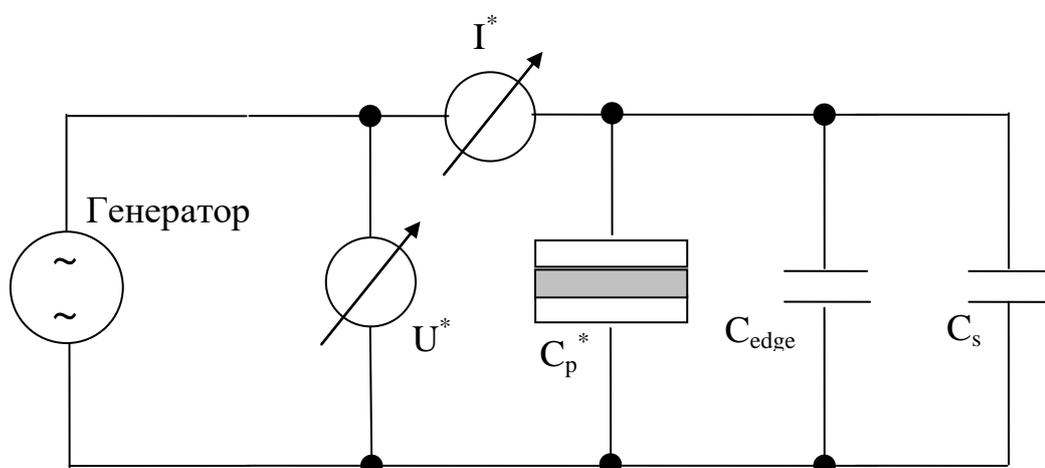


Рисунок 2.5 – Принцип диэлектрических измерений образцов

Соотношение между емкостью исследуемого конденсатора и измеренными значениями напряжения и тока имеет вид:

$$C_p^* = -i \frac{I^*}{\omega U^*} - C_{edge} - C_s. \quad (2.9)$$

Измерительная система Novocontrol Technologies «Concept 81», с помощью которой производились измерения диэлектрических параметров стеарата серебра, состоит из двух основных частей: альфа и бета анализаторов спектров и Novosool системы контроля температуры. Альфа и бета анализаторы включают в себя цифровой анализатор частотного отклика, состоящий из генератора синусоидальных колебаний, генератора смещения постоянным током, а также двух каналов для анализа. Система контроля температуры Novosool состоит из трех

основных компонентов: сосуда Дьюара с испарителем и контроллером, управляющим подачей охлажденного газа (азота), криостата, включающего в себя измерительную ячейку для исследуемого образца и систему контроля температуры образца, а также Novosool контроллера, управляющего изменением температуры и давления, а также обеспечивающего безопасный режим работы системы.

Технические характеристики спектрометра Novocontrol Technologies «Concept 81»

Рабочий диапазон частот	3*10 ⁻⁶ – 4*10 ⁷ Гц.
Точность контроля частоты	10 ⁻⁴ от текущего значения частоты.
Диапазон рабочих напряжений	– 3.2 В, 1.7 В, 1 В, 560 мВ, 320 мВ, 170мВ, 100 мВ, 56 мВ, 32 мВ.
Диапазон температур	-100 °С – +250 °С.
Точность стабилизации температуры	±0.3 °С.

2.3. Исследование материалов методом ДСК

Термический анализ (калориметрия) – метод исследования различных материалов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих фазовые переходы веществ в условиях управления температурой. Этот метод позволяет фиксировать кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае наличия какого-либо фазового перехода первого рода в образце происходит выделение или поглощение теплоты, и на кривой (термограмме) появляются площадки или изломы [84, 85].

Простой термический анализ имеет невысокую чувствительность. В случае малого удельного теплового эффекта на единицу массы или в ситуации незначительного количества превращающейся фазы перегибы на термограммах, соот-

ветствующих фазовым переходам, становятся практически незаметными, и данные превращения могут быть не зарегистрированы.

Гораздо большей чувствительностью обладают дифференциальные методы, основанные на сравнении температур между исследуемым образцом и эталоном – термически стабильным материалом, не имеющим фазовых переходов в рабочем диапазоне температур, с температурой плавления намного превышающей интервал рабочих температур [85]. На рисунке 2.6 изображена схема реализации данного типа методов.

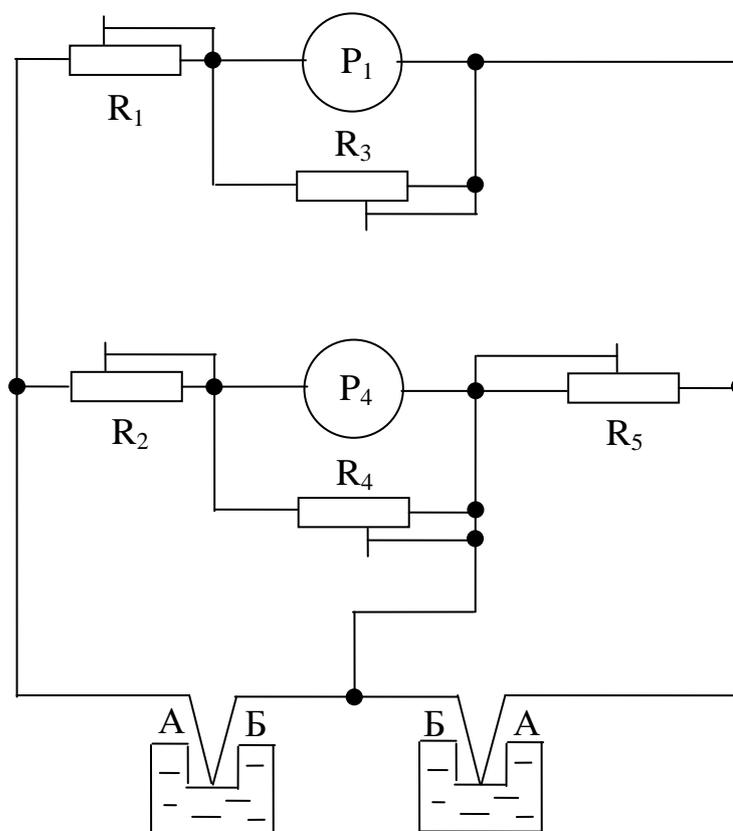


Рисунок 2.6 – Принципиальная электрическая схема Н. С. Курнакова

В основе всех дифференциальных термических методов лежит схема, предложенная Н. С. Курнаковым в 1903 году, которая впоследствии получила название пирометра Курнакова. Для измерения разности температур между образцом и эталоном используется дифференциальная термопара, включающая в себя две простые термопары, включенные последовательно путем соединения одноименных проводов (А и Б). Один из горячих спаев термопары помещают в центр об-

разца, а другой в центр эталона. В процессе нагрева спаев термопар, находящихся в образце и эталоне, возникает термоЭДС, в цепи, что, в свою очередь, приводит к появлению электрического тока, вызывающего поворот рамок гальванометров (P_1 и P_4) и соединенных с ними зеркал. Лучи света, направляемые на зеркала с помощью специальных осветителей, отражаются от них и отклоняются при повороте зеркалец. Отраженные лучи проходят через цилиндрическую линзу, фокусируются в точки и затем попадают на фотобумагу, закрепленную на вращающемся барабане. В результате этого на фотобумаге происходит запись кривых зависимостей температуры образца и разности температур образца и эталона от времени. Схема Курнакова, за исключением методов измерения тока в дифференциальной термопаре, сохранилась практически неизменной до настоящего времени. На описанной выше схеме основываются современные методы термического анализа:

1. Дифференциальный термический анализ (ДТА), при реализации которого измеряется разность температур между эталоном и образцом.
2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). При использовании данного метода производятся измерения разности тепловых потоков между образцом и эталоном.
3. Синхронный термический анализ (СТА) является комбинацией методов ДСК и ДТА. Также производится измерение изменения массы образца [84, 85].

Измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек (рисунок 2.7), в одной из которых (S) находится исследуемый образец, в другую, ячейку сравнения (R) помещается эталонный образец. Измерительная камера является симметричной (одинаковые ячейки, однотипные датчики, равное расстояние от нагревателя печи (F) до ячеек и т.д.). В отличие от схемы ДТА, в которой термопара находится непосредственно в контакте с дном тигля (контейнера с образцом или эталоном), и температура измеряется в одной точке, в схеме ДСК между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, которая позволяет измерять усредненную температуру со всей площади тигля.

В процессе эксперимента измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Теплота в методе ДСК определяется через тепловой поток, который есть производная теплоты по времени. Тепловой поток, в свою очередь, измеряется как разница температур в двух точках измерительной системы в один и тот же момент времени. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи (калориметры такого типа называют "сканирующими") [85].

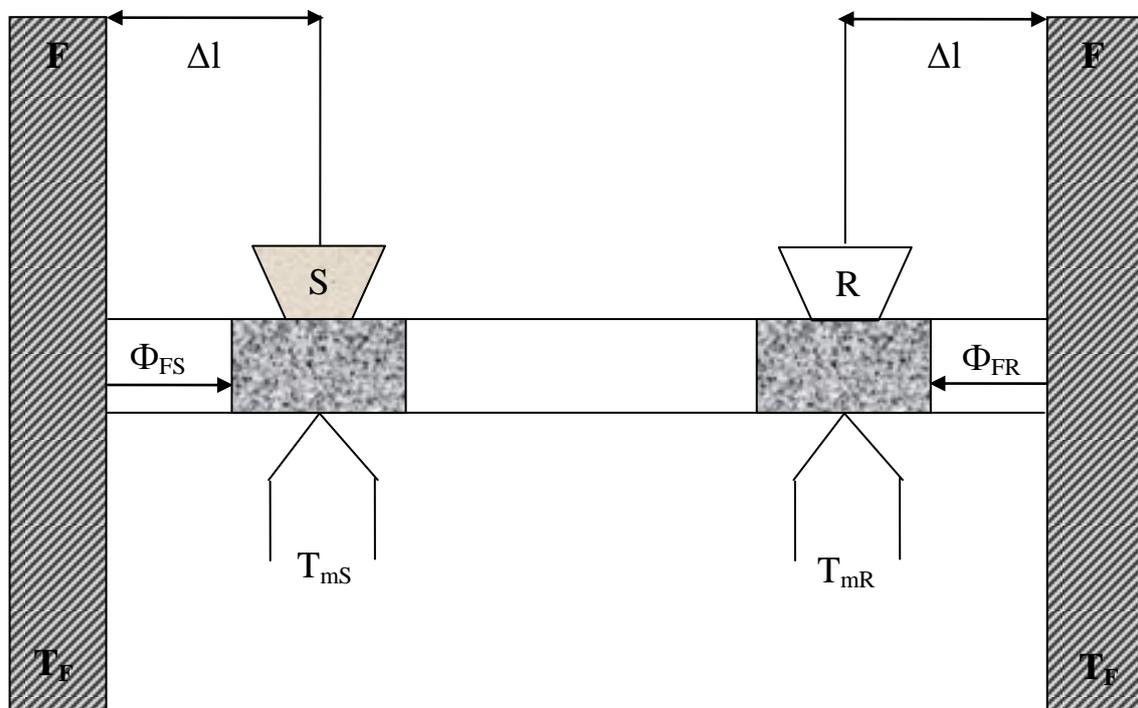


Рисунок 2.7 – Схема метода ДСК; F – печь (нагреватель), S – образец,

R – эталон, T_F , T_{mS} , T_{mR} – температуры печи и спаев

Дифференциальной термопары образца и эталона,

Φ_{FS} , Φ_{FR} – тепловые потоки

При наличии в исследуемом образце каких-либо процессов, или фазовых переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла (например, плавление, структурный фазовый переход, испарение, стеклование, кри-

сталлизация и др.), на термограммах (кривых ДСК) имеются характерные пики, исследования которых дают информацию о процессах, протекающих в образце. Существуют два вида пиков: экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) (рисунок 2.8).

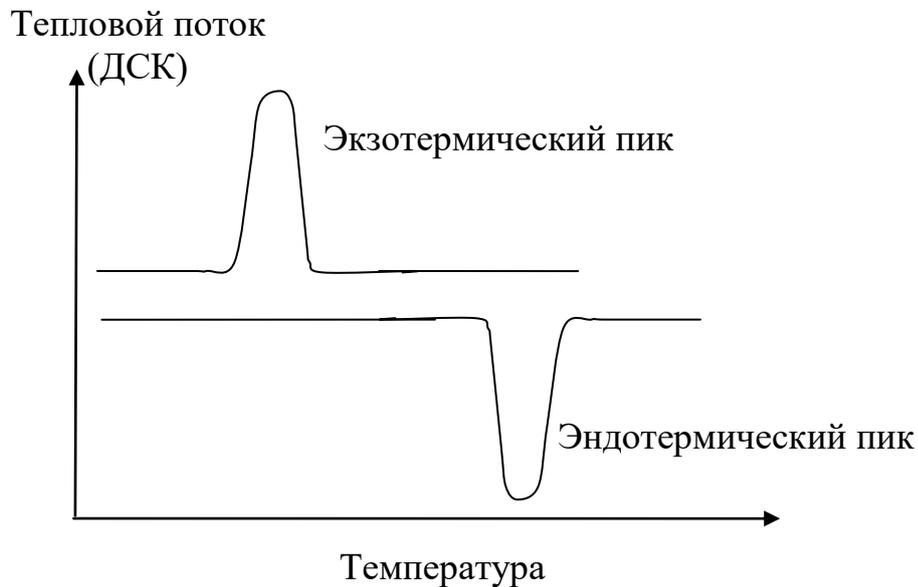


Рисунок 2.8 – Пример пиков на кривой ДСК

Любой пик ДСК характеризуется следующими параметрами (рисунок 2.9):

1. Температуры начала пика и окончания пика. T_1 характеризует начало процесса (T_1 и T_2 на рис. 2.9, определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика).
2. Температура максимума (минимума) пика (T_3 на рис. 2.9), которая характеризует окончание процесса.
3. Площадь пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса.
4. Воспроизводимость пика при охлаждении и последующем нагреве исследуемого образца. Наличие воспроизводимости пика свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, в таком случае образец имеет необратимый фазовый переход [85].

Присутствие пика на кривой ДСК всегда свидетельствует о наличии фазового перехода в исследуемом образце, однако не представляется возможным понять природу этого перехода, основываясь исключительно на данных ДСК. Нередко интерпретация данных калориметрии представляет собой весьма непростую задачу, особенно в случае присутствия на термограмме нескольких термических аномалий, для решения которой необходимо привлечение дополнительных методов исследований, диэлектрической спектроскопии, термоактивационной спектроскопии и т. п. [85].

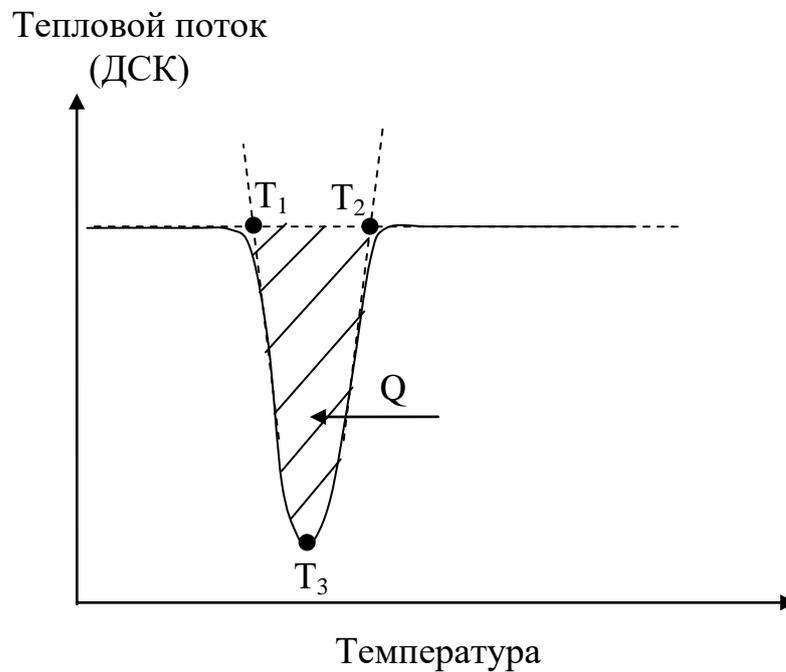


Рисунок 2.9 – Обработка пика на кривой ДСК: T_1 – температура начала пика, T_2 – температура окончания пика, T_3 – температура максимума пика, Q – теплота процесса

2.4. Исследование люминесцентных свойств порошкообразных веществ

Стеарат серебра получают в результате обменной реакции замещения натрия при избыточной концентрации нитрата серебра [8, 10]. В результате данной химической реакции стеарат серебра получается в виде микрочастиц размером по-

рядка 1 мкм. Далее на стеарат серебра адсорбируется краситель. Адсорбция красителя производится в течение 10 - 15 минут из этанольного раствора органического красителя концентрации 10^{-3} М/л, после чего раствор сливается через фильтровальную бумагу. Затем окрашенный порошок высушивается.

По причине того, что получившийся исследуемый материал является порошкообразной системой, для исследования его спектрально-люминесцентных свойств требуются специальные методы исследования. Наиболее оптимальным методом для решения данной задачи является метод разбавления исследуемых образцов порошком белого стандарта, в частности окисью магния MgO [21, 86 - 88].

Для измерения спектров люминесценции порошкообразных веществ нами была собрана экспериментальная установка. Схема данной установки изображена на рисунке 2.10.

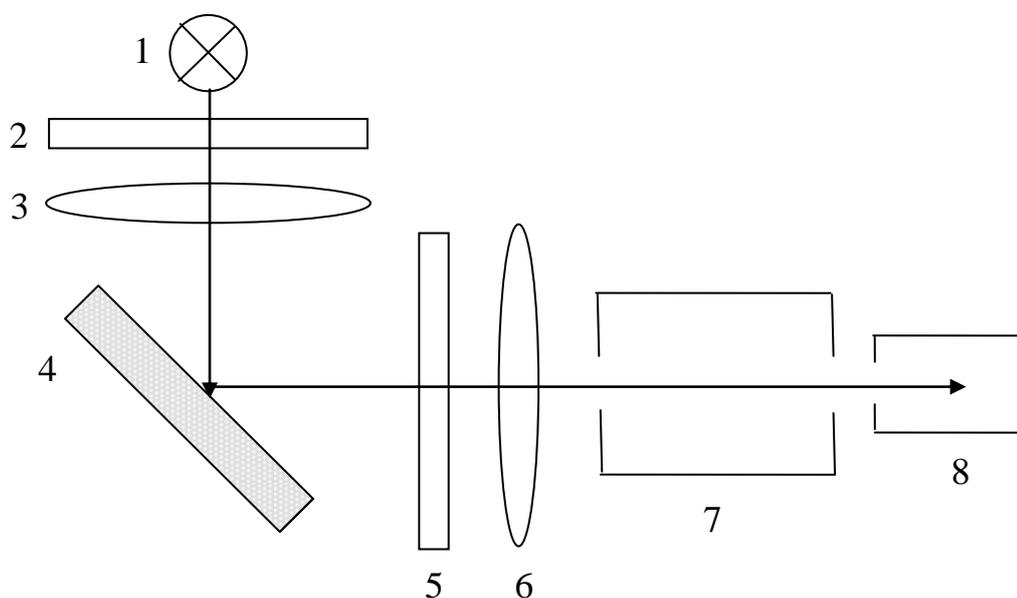


Рисунок 2.10 – Схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции

Свет от источника излучения 1 (ртутной лампы ДРШ - 250), проходит через светофильтр 2, который пропускает только УФ излучение. На кювету 4 с исследуемым веществом попадает только свет возбуждения, выделенный этим светофильтром и вызывающий люминесценцию образца. Длина волны люминесцен-

ции, как правило, больше длины волны возбуждающего излучения, а поскольку представляет интерес именно свет люминесценции, то светофильтр 5 подбирается таким образом, чтобы он полностью отсекал УФ свет возбуждения и при этом пропускал свет люминесценции. Свет люминесценции поступает через монохроматор 7 на фотоэлектронный умножитель 8 (ФЭУ - 100). Линзы 3 и 6, состоящие из кварцевого стекла, предназначены для фокусировки света возбуждения и света люминесценции соответственно [89 - 91].

Измеренные на данной установке спектры люминесценции пересчитываются на спектральную чувствительность установки, для чего производится калибровка данной экспериментальной установки с помощью ленточной лампы, излучение которой считается близким к излучению абсолютно черного тела. Распределение энергии в спектре равновесного излучения при определённой температуре описывается формулой Планка:

$$\varphi(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}, \quad (2.10)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света.

Фотоэлектронный умножитель регистрирует сигнал, поступающий с ленточной лампы (пусть U – уровень сигнала на ФЭУ) и с образца (пусть I – интенсивность сигнала на ФЭУ от образца), тогда энергия, излучаемая образцом в ходе люминесценции, равна:

$$I_\lambda = I \frac{\varphi_\lambda}{U}, \quad (2.11)$$

где φ_λ – энергия, излучаемая абсолютно чёрным телом при данной температуре и длине волны (рассчитывать по формуле (2.10)).

Тогда спектральную чувствительность ФЭУ можно записать:

$$S_\lambda = \frac{\varphi_\lambda}{U}. \quad (2.12)$$

Данный спектр люминесценции получен в так называемых энергетических единицах. Далее целесообразно произвести перерасчёт энергии данного излучения люминесценции в количество квантов:

$$I_{\lambda\lambda} = I \cdot \frac{S_{\lambda}}{hc} = I \cdot \frac{S_{\lambda}\lambda}{hc}, \quad (2.13)$$

где $I_{\lambda\lambda}$ – значения интенсивности люминесценции в квантовых единицах [89, 91].

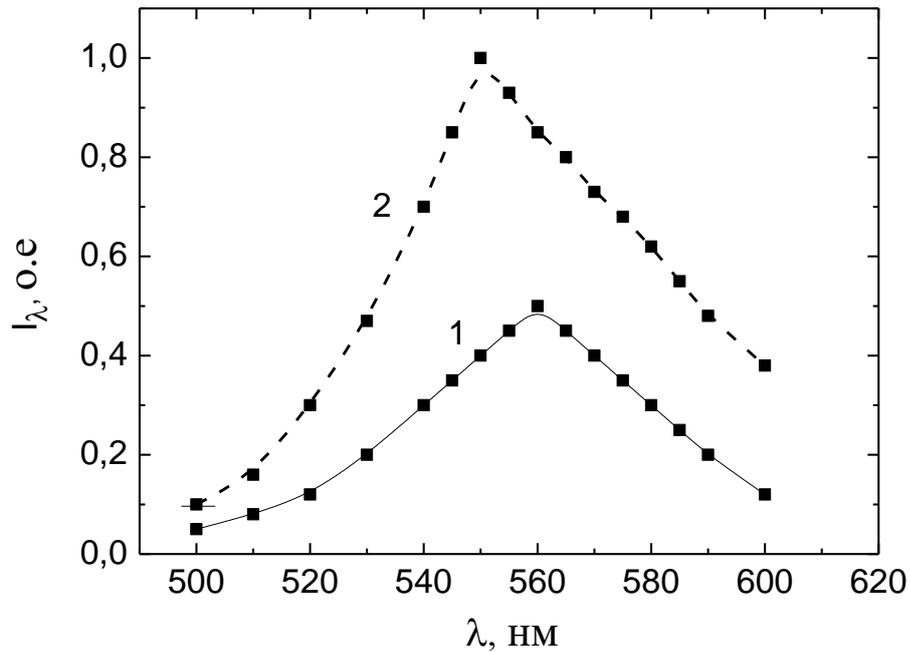


Рисунок 2.11 – Полученные на тестируемой измерительной установке спектры люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на MgO: 1 – спектр люминесценции неразбавленного образца, 2 – спектр люминесценции разбавленного MgO образца в соотношении 1:20

На рисунке 2.11 изображены спектры люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на окиси магния, полученные на тестируемой экспериментальной установке: 1 – неразбавленный образец, 2 – разбавленный образец окисью магния в соотношении 1:20. Разбавление порошкообразных окрашенных образцов «белым стандартом» производится для минимизации явлений перепоглощения и светорассеяния в данном типе объектов. Это необходимо для получения «истинных», неискаженных спектров люминесценции. Из рисунка 2.11 видно, что раз-

бавление образцов «белым стандартом» MgO приводит, в частности, к смещению пика спектра люминесценции в коротковолновую область [21, 88, 92].

На рисунке 2.12 изображен спектр люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на MgO, полученный в процессе тестирования собранной экспериментальной установки. Спектры люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на MgO хорошо известны [21, 88, 92].

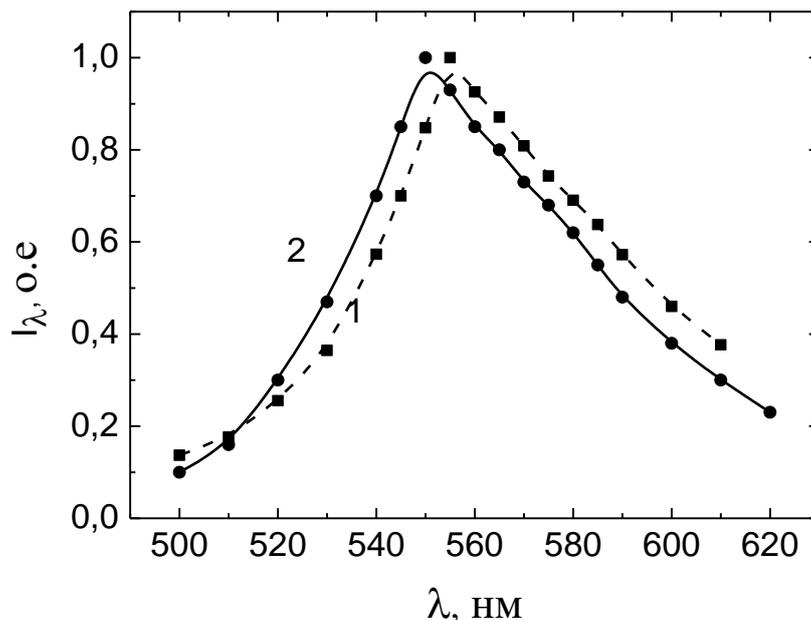


Рисунок 2.12 – Спектры люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на MgO: 1 – спектр люминесценции, полученный в процессе тестирования собранной экспериментальной установки, 2 – спектр люминесценции, полученный в работах [21, 88, 92]

Полученные результаты в процессе тестирования свидетельствуют о том, что собранная экспериментальная установка позволяет с достаточно хорошей точностью снимать спектры люминесценции порошкообразных объектов. С помощью данной установки были измерены спектры люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра.

После измерений спектров люминесценции родамина 6Ж на различных адсорбентах производились измерения абсолютного квантового выхода люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на MgO. На рисунке 2.13 изображена

схема экспериментальной установки для измерения абсолютного квантового выхода люминесценции порошкообразных веществ.

Свет возбуждения от лампы накаливания 1, сфокусированный линзой 2, проходит через монохроматор 3 (монохроматор Beckman) и попадает на эталонный образец («белый стандарт» MgO) или на исследуемый образец, помещённые в приставку диффузного отражения 4, которая концентрирует рассеянный свет на фотокатоде фотоэлектронного умножителя 6 (ФЭУ - 100). Эталонный порошок и исследуемый образец изготавливаются в виде таблеток одинаковой геометрии с толщиной, позволяющей считать их бесконечно толстым слоем. Стеклопленочные светофильтры 5, устанавливаемые перед ФЭУ, пропускают либо возбуждающий свет, либо свет люминесценции, которые регистрируются с помощью ФЭУ - 100 [89 - 91].

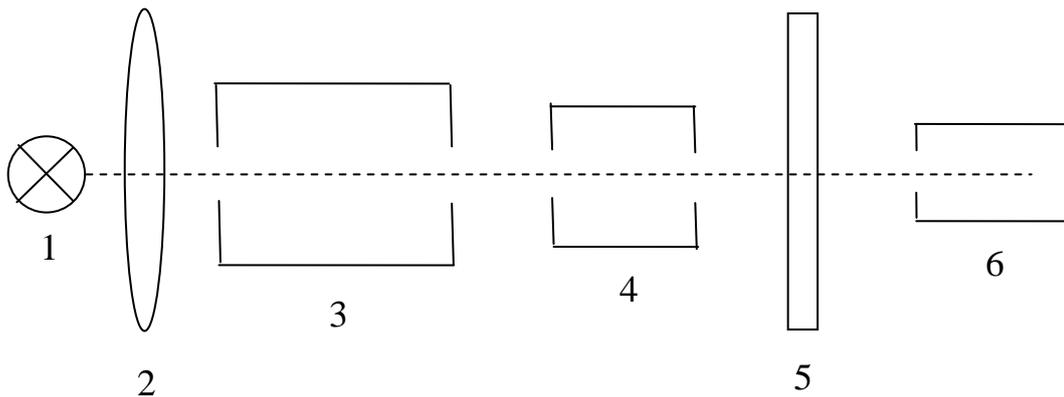


Рисунок 2.13 – Схема экспериментальной установки для измерения абсолютного квантового выхода люминесценции

Сигналы на ФЭУ в области возбуждения соответственно от эталона и образца будут соответственно равны:

$$U_0 = Q_0 \tau_{ex} S_{ex} \quad (2.14)$$

$$U_s = Q_s \tau_{ex} S_{ex}, \quad (2.15)$$

где Q_0 и Q_s – количество квантов света, отражённых в области возбуждения соответственно от эталона и образца; τ_{ex} и S_{ex} – соответственно коэффициент пропус-

кания светофильтра и спектральная чувствительность ФЭУ на длине волны возбуждения.

Сигнал на ФЭУ в области люминесценции образца будет:

$$U_{lum} = R_{\lambda} (\tau \cdot S)_{\lambda} = R_{\lambda} \frac{\int I_{\lambda} \tau_{\lambda} S_{\lambda} d\lambda}{\int I_{\lambda} d\lambda}, \quad (2.16)$$

где R_{λ} – количество квантов люминесценции; $(\tau \cdot S)_{\lambda}$ – средневзвешенное по спектру люминесценции произведение коэффициента пропускания светофильтра люминесценции τ_{λ} и спектральной чувствительности ФЭУ S_{λ} в области люминесценции, I_{λ} – интенсивность люминесценции.

Из формул (2.15) - (2.16) получаем, что квантовый выход люминесценции определяется следующим выражением:

$$q = \frac{R_{\lambda}}{Q_0 - Q_s} = \frac{U_{lum}}{U_0 - U_s} \frac{\tau_{ex} S_{ex} \int I_{\lambda} d\lambda}{\int \tau_{\lambda} S_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda} \quad (2.17)$$

Для расчёта квантового выхода люминесценции по формуле (2.17) необходимо определить спектральную чувствительность установки S_{λ} как в области возбуждения, так и в области люминесценции, т. е. провести калибровку установки по спектральной чувствительности [89 - 91].

Спектральная чувствительность $S(\lambda)$ приёмника оптического излучения – отношение изменения сигнала на выходе приёмника к потоку монохроматического излучения, вызвавшего это изменение.

Калибровка данной экспериментальной установки производится с использованием отраженного света соответствующей длины волны от эталонного образца («белого стандарта MgO»), находящегося в приставке диффузного отражения. Отражённый от эталонного образца свет регистрируется сначала ФЭУ, а затем неселективным приемником – термостолбиком.

Термостолбик является практически неселективным приёмником по энергиям падающего излучения с чувствительностью 55 мкВ/мкВт, поэтому для спектральной чувствительности ФЭУ по количеству квантов света можно записать:

$$S_{\lambda} = \frac{U}{W\lambda}, \quad (2.18)$$

где U – величина сигнала на ФЭУ, W – уровень сигнала на термостолбике, λ – длина волны.

Стоит отметить, что в большинстве случаев измерений квантового выхода люминесценции неразбавленных различных образцов, получается так называемый технический квантовый выход, значение которого по причине наличия в таких образцах сильного светорассеяния и перепоглощения, существенно меньше значения «истинного» квантового выхода люминесценции [21, 92, 93]. В процессе разбавления исследуемых образцов окисью магния происходит уменьшение светорассеяния и перепоглощения, что, в свою очередь, приводит к росту квантового выхода и последующему выходу его на насыщение в зависимости от степени разбавления.

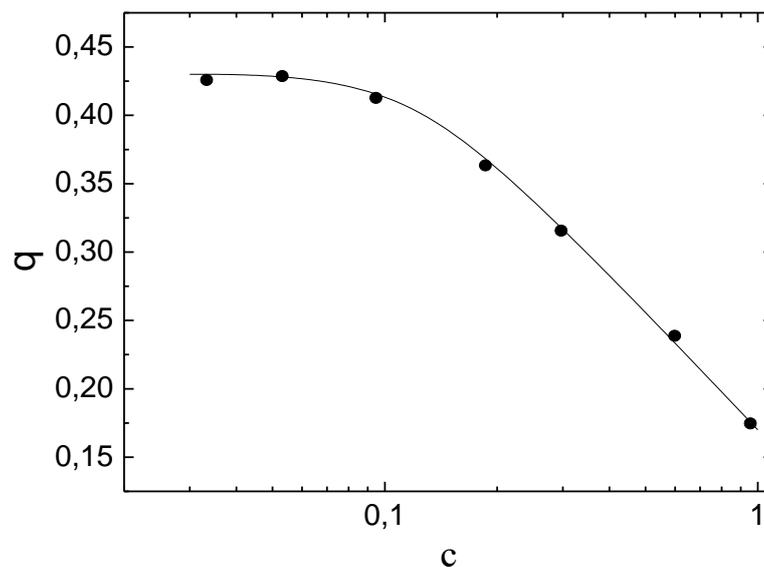


Рисунок 2.14 – Зависимость технического выхода люминесценции родамина бЖ, адсорбированного на MgO от степени разбавления образца «белым стандартом» MgO

На рисунке 2.14 изображена зависимость квантового выхода люминесценции родамина бЖ, адсорбированного на окиси магния при разбавлении образцов окисью магния в различных концентрациях. Из данного рисунка отчетливо видны рост технического квантового выхода с увеличением степени разбавления

образцов окисью магния и выход его на насыщение при степени разбавления 1:20 [21, 92].

Стоит отметить, что экспериментальная установка, изображенная на рисунке 2.13, позволяет производить измерения не только квантового выхода люминесценции. Также данная установка позволяет получать спектры поглощения различных образцов. Для получения спектров поглощения необходимо, как и в случае измерения квантового выхода люминесценции, изготовить исследуемый и эталонный образцы в форме одинаковых таблеток. Далее выбирается оптимальный светофильтр 5, пропускающий свет нужного диапазона длин волн. Затем производятся измерения интенсивностей отраженного света попеременно от эталонного образца (как и в случае измерения квантового выхода люминесценции, в качестве эталонного образца используется «белый стандарт» MgO) и исследуемого образца при различных длинах волн. После этого производится расчет коэффициента поглощения исследуемого образца по формуле:

$$D = \frac{U_0 - U_s}{U_0}, \quad (2.19)$$

где U_0 и U_s – уровни сигналов на ФЭУ, сформированных светом, отраженным от эталонного и исследуемого образцов соответственно.

В виду того, что современные системы регистрации оптических изображений и преобразования световой энергии в электрическую являются сложными и многокомпонентными, для комплексного исследования различных свойств, а также для определения различных параметров данных систем и их отдельных компонентов, необходимо использовать не один, а, по крайней мере, несколько различных методов исследования. В процессе выполнения данного диссертационного исследования использовались четыре описанных в данной главе метода исследования свойств изучаемых структур. Метод диэлектрической спектроскопии позволил исследовать электрофизические свойства и определить электрические параметры основных компонентов ФТМ, таких как стеарата серебра, а также стеарата серебра с адсорбированным красителем родамином 6Ж. Рефрактометрические методы исследования позволили получить значение показателя пре-

ломления стеатата серебра. Использование метода ДСК позволило подтвердить предварительные выводы, полученные с помощью диэлектрической спектроскопии, о наличии фазовых переходов, как в стеарате серебра, так и в стеарате серебра с адсорбированным красителем в исследуемом диапазоне температур. Люминесцентные методы исследования позволили исследовать ряд оптических свойств стеарата серебра с адсорбированным красителем, в частности спектры поглощения и люминесценции системы «стеарат серебра – органический краситель». Использование четырех указанных методов исследования физики конденсированного состояния вещества позволило получить достаточно полную информацию о влиянии основных компонентов ФТМ на свойства этих материалов.

Выводы к главе 2

1. Разработана и собрана оригинальная, основанная на иммерсионном методе, экспериментальная установка для измерения показателя преломления порошкообразных твердых тел. Точность проведенных с помощью такой экспериментальной установки, предназначенной для измерений показателей преломления порошкообразных твердых тел, составляет ± 0.005 .
2. Метод диэлектрической спектроскопии позволяет получить значительный объем информации о диэлектрических и электрофизических свойствах исследуемого материала, о структурных особенностях исследуемого объекта, а также влиянии электрического поля и температуры на различные свойства исследуемых материалов.
3. Метод ДСК позволяет выявлять возможные фазовые переходы в исследуемых объектах, а также температуры, при которых происходят данные фазовые переходы. Комплексное использование методов диэлектрической спектроскопии и ДСК позволяют достаточно достоверно выявлять фазовые переходы в различных материалах и композитах.

4. Разработаны и собраны экспериментальные установки, позволяющие получать спектры поглощения и люминесценции порошкообразных объектов, а также измерять квантовый выход люминесценции такого типа объектов.

ГЛАВА 3

Оптические, диэлектрические свойства и структурные особенности стеарата серебра

3.1. Показатель преломления стеарата серебра

В качестве окислителя – поставщика серебра при формировании видимого изображения в процессе проявления в DS - материалах в основном используются нечувствительные серебряные соли высших карбоновых кислот, имеющих от 10 до 30 атомов углерода (например, бегеновая, стеариновая) [6, 12].

В параграфе 2.1 подробно описан предложенный нами вариант реализации иммерсионного метода, который используется для измерения показателей преломления порошкообразных веществ. С помощью этой экспериментальной установки проводились измерения показателя преломления серебряной соли стеариновой кислоты – стеарата серебра.

Однако, в виду того что стеарат серебра не смачивается водой, использовать в качестве иммерсионных жидкостей водные растворы различных солей, в частности описанную выше иммерсионную жидкость [79] на основе водных растворов йодидов калия и кадмия, не представляется возможным. Вместе с тем стеарат серебра хорошо смачивается ацетоном, поэтому нами был предложен свой вариант иммерсионной жидкости, в частности, раствор смеси йодидов кадмия и калия на основе ацетона. Варьируя концентрации йодидов кадмия и калия, можно менять показатель преломления иммерсионной жидкости в широком диапазоне (1.38 - 1.57) [58] (рисунок .3.1).

На рисунке 3.2 представлены результаты рефрактометрических исследований стеарата серебра по описанной выше методике с применением предложенной иммерсионной жидкости. Из зависимости уровня сигнала, регистрируемого вольтметром на фотоэлементе, от показателя преломления иммерсионной жидкости отчетливо видно, что максимум пропускания исследуемой среды соответствует показателю преломления иммерсионной жидкости 1,515. Следовательно,

показатель преломления стеарата серебра определяется этой величиной, так как именно при данном значении показателя преломления иммерсионной жидкости наблюдается минимальное рассеяние света в образце и, соответственно, наибольшее количество света попадает на фотоэлемент, пройдя через изучаемую среду. Также из кривой 3.2 видно (подробнее в главе 2), что погрешность измерений составляет порядка ± 0.005 , т.е. показатель преломления стеарата серебра равен 1.515 ± 0.005 на длине волны $\lambda = 650$ нм.

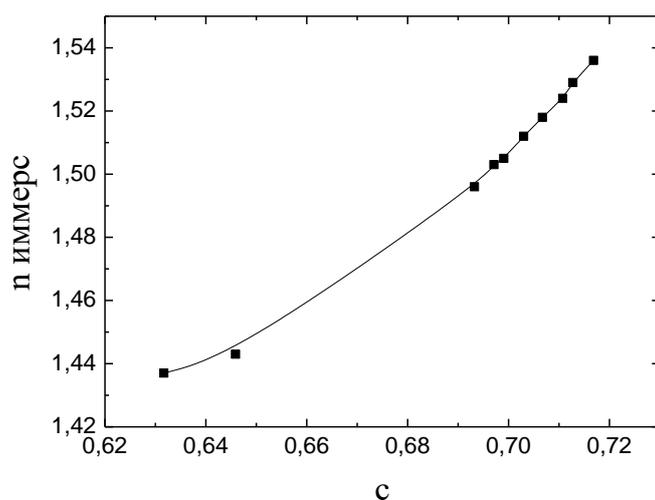


Рисунок 3.1 – Зависимость показателя преломления иммерсионной жидкости в зависимости от концентрации солей в более широком диапазоне по сравнению с данными таблицы 3.1

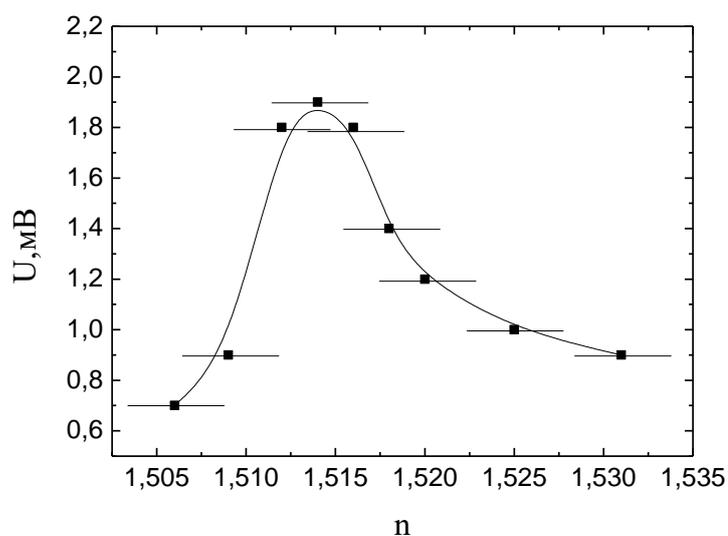


Рисунок 3.2 – Зависимость уровня сигнала на фотоэлементе от показателя преломления иммерсионной жидкости для стеарата серебра

В таблице 3.1 приведены данные о концентрациях солей в указанной иммерсионной жидкости и соответствующих этим концентрациям показателях преломления данной иммерсионной жидкости. Указанные в таблице показатели преломления иммерсионной жидкости имеют значения, близкие значению показателя преломления стеарата серебра.

Таблица 3.1. Значения показателя преломления иммерсионной жидкости в зависимости от количества (массы) растворителя (ацетона), близкие к значению показателя преломления стеарата серебра

Масса CdI_2 , г	Масса KI , г	Масса ацетона, г	Показатель преломления n
12.0	8.0	7.90	1.536
12.0	8.0	8.06	1.526
12.0	8.0	8.14	1.523
12.0	8.0	8.30	1.518
12.0	8.0	8.45	1.512
12.0	8.0	8.61	1.508
12.0	8.0	8.69	1.503
12.0	8.0	8.85	1.495

Органические красители, адсорбированные на диэлектриках, как правило, люминесцируют с квантовым выходом в несколько десятков процентов [10, 18, 21, 92]. Соответственно, адсорбированные на стеарате серебра сенсibilизаторы способны высвечивать поглощаемую ими энергию в виде люминесценции.

Свет люминесценции попадает на микрокристалл $AgBr$ в соответствии со схемой, изображенной на рисунке 3.3. Стоит иметь в виду, что на микрокристалл галогенида серебра попадает не только свет люминесценции, который попадает на МК галогенида серебра напрямую от молекул красителя, расположенных на частице стеарата серебра, но также и часть света, отражаемая от внутренних по-

верхностей стеарата серебра. Этот факт обусловлен тем, что стеарат серебра имеет достаточно большой показатель преломления. Близкие по свойствам стеарата таллия, натрия и калия по оценкам работы [94] имеют показатели преломления более 1.6. Данный угол определяется формулой $\sin \alpha = n_0 / n$, где n_0 и n – показатели преломления окружающей среды (связующего вещества в ФТМ поливинилбутирала) и стеарата серебра соответственно. На границе разделов стеарат серебра – галогенид серебра (который имеет показатель преломления во всей видимой области более 2.2) [95] свет эффективно проходит в МК AgBr. Таким образом, стеарат серебра подобно световоду, в значительной мере концентрирует излучаемый красителем свет на микрокристалле галогенида серебра [10].

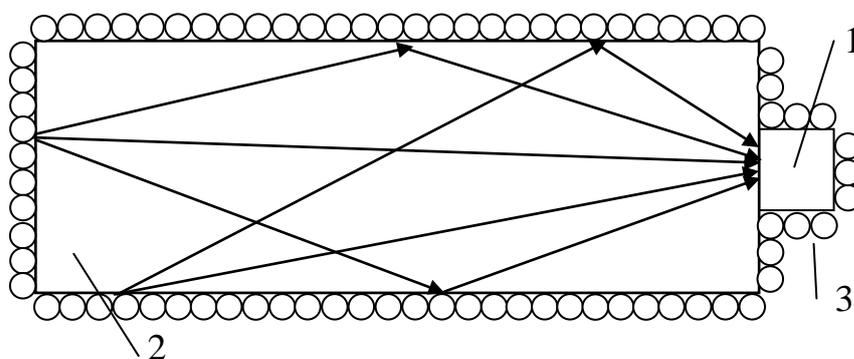


Рисунок 3.3 – Схема световодного механизма спектральной сенсibilизации термопроявляемых фотоматериалов: 1 – AgBr, 2 – стеарат серебра, 3 – адсорбированные молекулы красителя

Зная показатели преломления поливинилбутирала и стеарата серебра можно определить предельный угол полного внутреннего отражения света, испускаемого молекулами красителя, адсорбированных на стеарате серебра. Показатель преломления поливинилбутирала $n_0 = 1.485$, показатель преломления стеарата серебра $n_1 = 1.515$. Данный предельный угол полного внутреннего отражения θ равен:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{n_0}{n_1} \right)$$

При данных значениях показателей преломления предельный угол падения $\theta = 78.5^\circ$. Следовательно, в оптической системе «стеарат серебра – поливинилбутираль» имеет место полное внутреннее отражение света от границы раздела «стеарат серебра – поливинилбутираль», что, в свою очередь, означает наличие возможности попадания отраженного от данной границы раздела света, испускаемого молекулами красителя, находящихся на стеарате серебра в галогенид серебра, синтезированный на стеарате серебра.

3.2. Диэлектрические свойства и структурные особенности стеарата серебра

Как уже упоминалось в предыдущих главах, стеарат серебра получают в виде частиц размером около микрона, т.е. в порошкообразном состоянии. Однако для проведения электрофизических исследований необходимо наличие монолитных образцов исследуемых вещества в форме таблеток. Монолитные образцы стеарата серебра изготавливались с помощью специальных прессформ. Диаметр образцов был равен 10 мм, толщина образцов – 0.5 мм. После изготовления образцов было проведено исследование их элементного состава на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss EVO 40. В таблице 3.2 показан элементный состав изготовленных и исследуемых образцов, определенный методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [96]. Данные, приведенные в таблице, подтверждают, что исследуемые образцы являются чистым стеаратом серебра.

Таблица 3.2. Элементный состав исследуемых образцов, полученный на СЭМ

Элемент	Условная концентрация	Массовая доля	Весовой, %	Атомная доля, %
С	71.66	1.9577	70.52	85.41
О	4.67	0.6562	13.70	12.46
Ag	5.97	0.7294	15.78	2.13
Итоги			100	100

Получение температурно-частотных зависимостей электрофизических параметров образцов стеарата серебра производилось в широком интервале частот ($10^{-1} - 10^6$ Гц) и температурном интервале от 0°C до 150°C с помощью измерительной установки Novocontrol Technology «Concept 81». Рабочее напряжение составляло 1.0 В.. Погрешность измерений исследуемых физических величин и рассчитанных физических параметров не превышала 3 %.

На рисунке 3.4 изображена частотная зависимость действительной части комплексной проводимости стеарата серебра при температурах $0 - 140^\circ\text{C}$ с шагом 20°C .

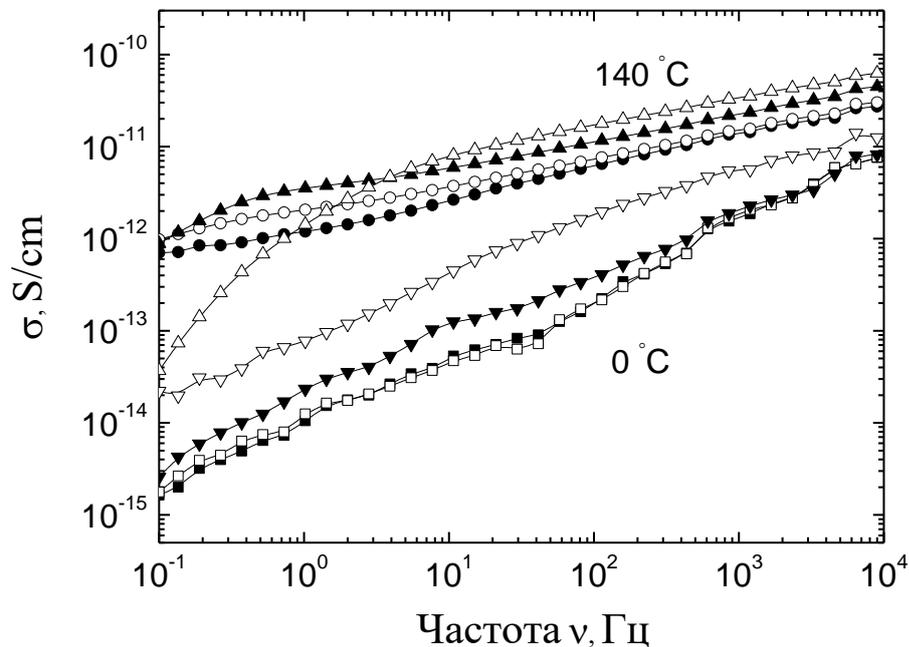
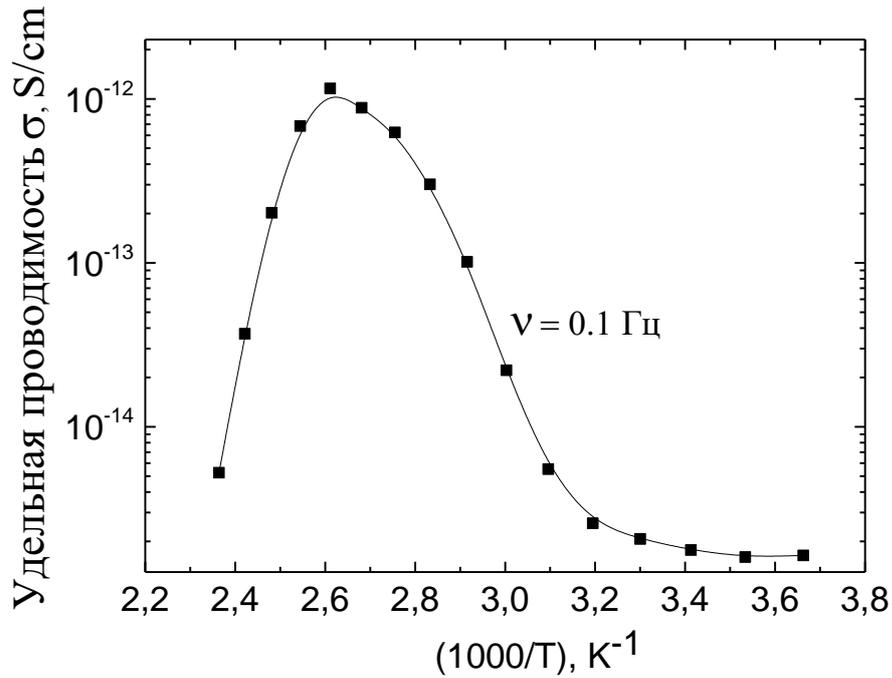


Рисунок 3.4 – Частотная зависимость удельной проводимости монокристаллических слоев стеарата серебра при различных температурах с шагом 20°C

По характеру поведения частотной зависимости удельной проводимости исследуемых образцов можно сделать вывод о том, что удельная проводимость монокристаллических слоев стеарата серебра в области температур, близких к комнатной, увеличивается с ростом частоты по закону $\sigma(\omega) \approx A \cdot \omega^s$, где A – постоянная, ω – циклическая частота, s – показатель степени. На рисунке 3.5 изображена температурная зависимость удельной проводимости монокристаллических слоев стеарата серебра при частоте 0.1 Гц.



Рисунке 3.5 – Температурная зависимость удельной проводимости монокристаллических слоев стеарата серебра при частоте 0.1 Гц

На температурной зависимости удельной проводимости стеарата серебра отчетливо видны три участка. При температурах $0 - 40^\circ C$ удельная проводимость слабо увеличивается с ростом температуры, при температурах $40 - 100^\circ C$ наблюдается резкий рост удельной проводимости, однако в области высоких температур ($110 - 150^\circ C$) происходит резкое падение удельной проводимости, т.е. начинает проявляться «металлический» характер поведения удельной проводимости монокристаллических слоев стеарата серебра. Данный факт можно объяснить началом процесса высвобождения металлического серебра из ионных слоев стеарата серебра в процессе нагревания образца [13, 97].

На рисунке 3.6 изображена температурная зависимость показателя степени s , который принимает значения $s = 0.30 \dots 0.90$. При этом на зависимости отчетливо выделяются два участка – слабой температурной зависимости ($T = 0 - 40^\circ C$) и сильной температурной зависимости ($T = 40 - 80^\circ C$). Данные результаты, вероятно, говорят о наличии в стеарате серебра прыжкового механизма проводимости [98]. В свою очередь, наличие двух участков на данной зависимости, вероятно, обусловлено некоторым дополнительным фазовым переходом стеарата се-

ребра, который происходит при температуре около 60 °С [96]. На вероятное наличие указанного низкотемпературного фазового перехода в стеарате серебра также указывает наличие небольшого эндотермического пика на кривой ДСК (рисунок 3.12) образца стеарата серебра.

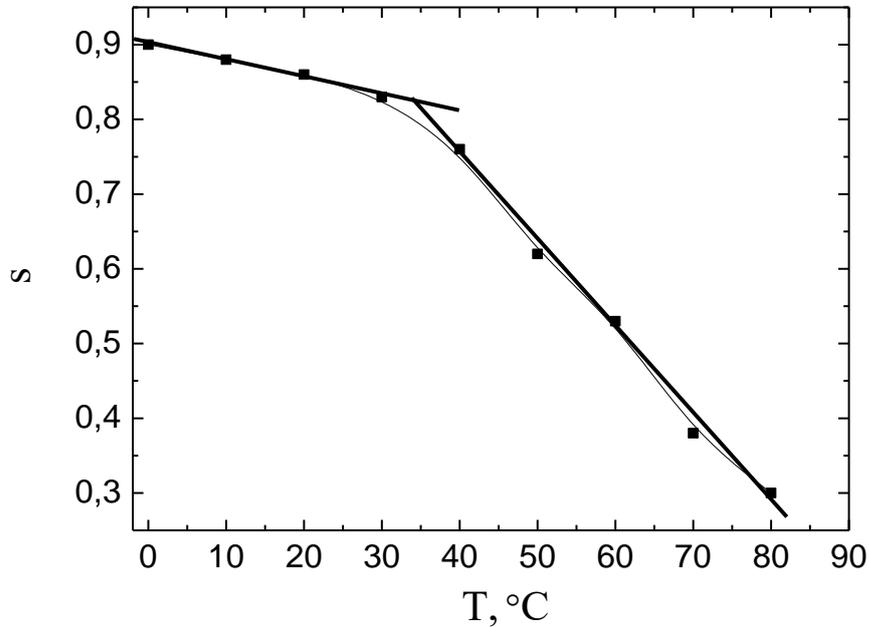


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость показателя степени s

Согласно представлению Остина - Мотта [99], проводимость на переменном токе в неупорядоченных системах обусловлена переходами электронов между парами локальных состояний на уровне Ферми. В модели прыжка со случайной энергией [100] предполагается, что элементарным актом поляризации является надбарьерный переход одного электрона с одного состояния в другое, а энергия активации центра определяется кулоновским взаимодействием. При комнатной температуре значение показателя степени s находится в интервале от 0,70 до 1,00, и с ростом температуры заметно уменьшается. Известно, что проводимость связана с плотностью локализованных состояний $N(E_F)$ на уровне Ферми следующим образом:

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\pi}{3}\right) [N(E_F)]^2 k_B T e^2 \alpha^{-5} \omega \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]^4, \quad (4.1)$$

где α – параметр затухания волновых функций локальных состояний, ν_{ph} – фоновая частота. Принимая значения $\nu_{ph}=10^{12}$ Гц, $\alpha^{-1}=10$ А°, при частоте $\omega=10^{-1}$ Гц при температуре $T = 20$ °С, получается значение плотности локальных состояний на уровне Ферми равной $N(E_F) = 3.38 \cdot 10^{16} eV^{-1} cm^{-1}$ [101].

На рисунке 3.7 представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' в диапазоне температур 0 – 140 °С с шагом 20 °С. Стоит отметить, что кривые частотной зависимости диэлектрической проницаемости практически совпадают в температурном диапазоне 0 – 60 °С, заметные их отличия начинают проявляться при температуре 80 °С.

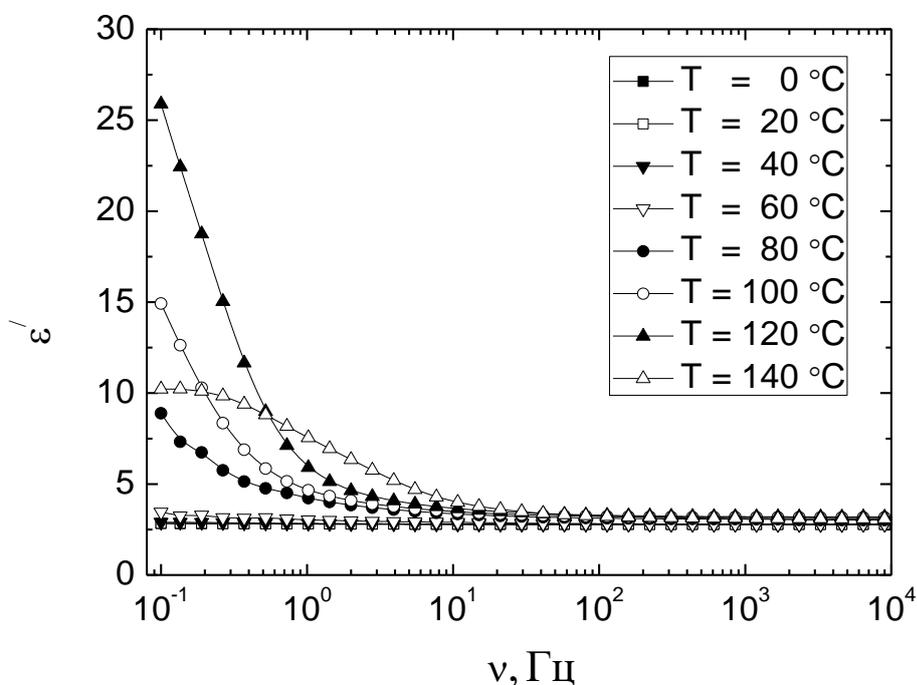


Рис. 3.7 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' при различных температурах с шагом 20 °С

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' монокристаллических слоев стеарата серебра характеризуется слабой дисперсией, которая становится более выраженной в диапазоне низких частот [94]. Молекулы стеарата серебра, включающие в себя карбоксильную группу $COOAg$ и достаточно длинную углеводородную цепь $C_{17}H_{35}$, можно считать квазидипольными образованиями [102, 103], из чего можно сделать вывод о том, что определяющим механизмом поляриза-

ции в исследуемом интервале частот является дипольно-релаксационная поляризация [81]. На рисунке 3.8 изображена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' стеарата серебра при частоте 0.1 Гц.

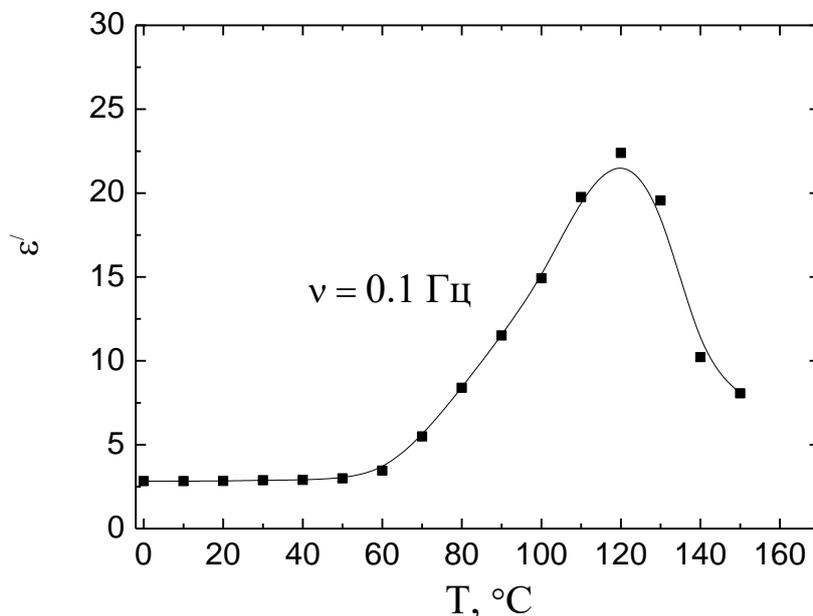


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' при частоте 0.1 Гц

Рост диэлектрической проницаемости с температурой может быть объяснен связью механизма дипольной поляризации с тепловым движением молекул, вследствие чего диполи слабо ориентируются при низких температурах. Для наших образцов наблюдается значительное увеличение значения ϵ' в диапазоне температур $T = 60 - 120$ °C. Однако при температуре 120 °C начинает проявляться заметное влияние фазового перехода стеарата серебра, называемого кристалл – curd [61, 66]. Из [66] известно, что в процессе данного фазового перехода происходит разупорядочивание алифатических хвостов в углеводородных цепях стеарата серебра, а также выделение металлического серебра из слоев стеарата серебра, что, по-видимому, приводит к уменьшению дипольного момента молекул стеарата серебра, что, в свою очередь, приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости исследуемых образцов.

Рост диэлектрических потерь с уменьшением частоты (рисунок 3.9) может быть связан с наличием в стеарате серебра дипольно - релаксационных потерь.

Видно, что в диапазоне температур $0 - 60^\circ\text{C}$ кривые частотных зависимостей диэлектрических потерь практически совпадают. Существенные отличия данных кривых начинают проявляться при температуре около 80°C . Вместе с тем, в области температуры фазового перехода начинают проявляться релаксационные максимумы. Наблюдаемый релаксационный процесс, по-видимому, обусловлен микроброуновскими движениями CH_3 групп и CH_2 звеньев углеводородных цепей молекул, а также карбоксильных групп COOAg стеарата серебра [101, 102].

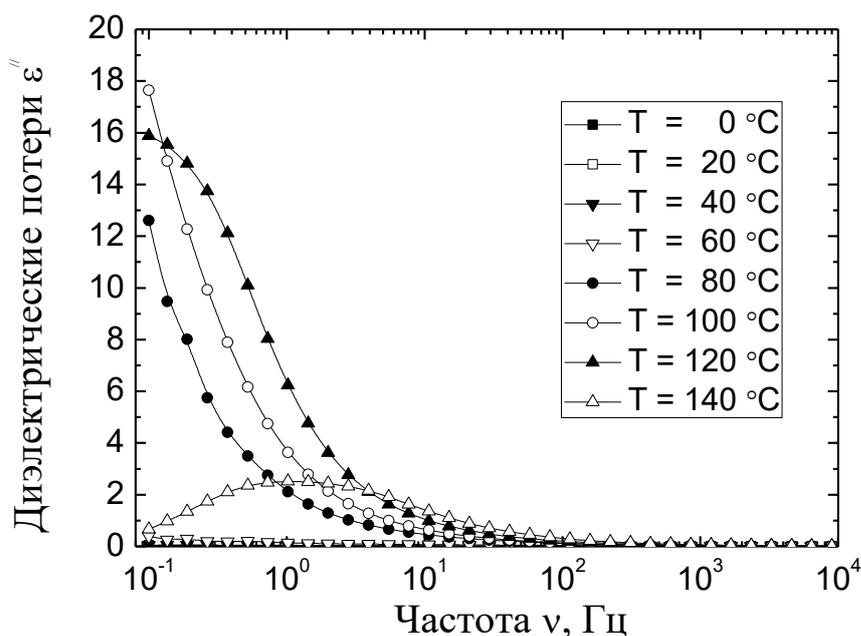


Рисунок 3.9 – Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' в слоях стеарата серебра в диапазоне температур $0 - 140^\circ\text{C}$ с шагом 20°C

На рисунке 3.10 представлена зависимость натурального логарифма времени релаксации от обратной температуры. Поведение данной зависимости также подтверждает наличие релаксационного процесса в стеарате серебра. Также с помощью данного графика была рассчитана энергия активации, которая оказалась равной $0.46 \pm 0.01 \text{ эВ}$ [104].

На рисунке 3.11 изображена температурная зависимость фактора диэлектрических потерь при частоте 0.1 Гц . Из данного рисунка видно, что в диапазоне температур $T = 0 - 60^\circ\text{C}$ диэлектрические потери крайне незначительно зависят от температуры, однако при температуре более 80°C наблюдается резкий рост

фактора диэлектрических потерь. Данный рост, вероятно, обусловлен увеличением вклада проводимости в процессы релаксационных потерь, а также усилением вклада диполь - релаксационных потерь. Уменьшение фактора релаксационных потерь в области высоких температур обусловлено влиянием упомянутого фазового перехода. Как было замечено выше, при температурах, близких к температуре данного фазового перехода, происходит резкое уменьшение проводимости слоев стеарата серебра, что означает, в свою очередь, уменьшение вклада проводимости релаксационных потерь.

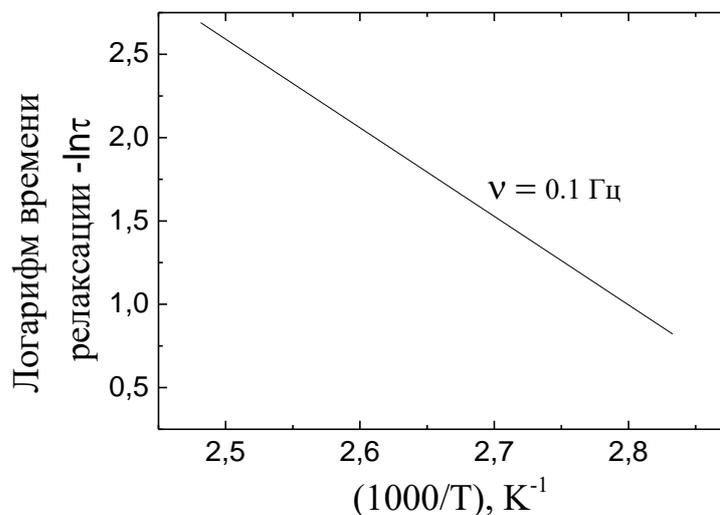


Рисунок 3.10 – Зависимость времени релаксации от обратной температуры при частоте 0.1 Гц

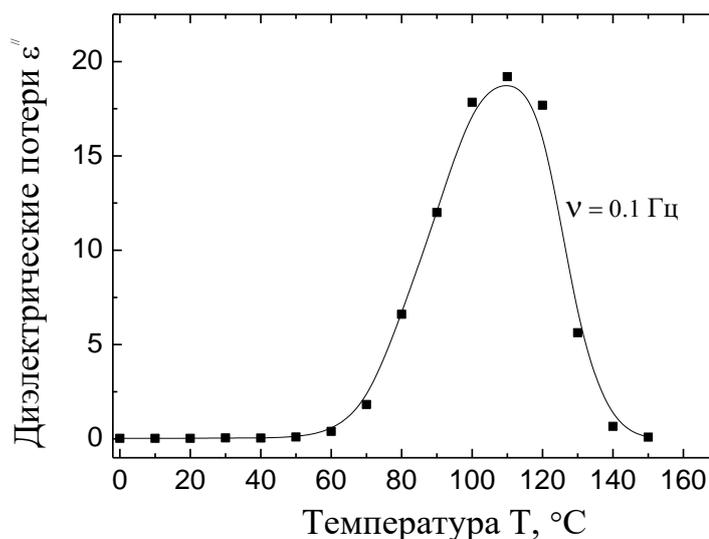
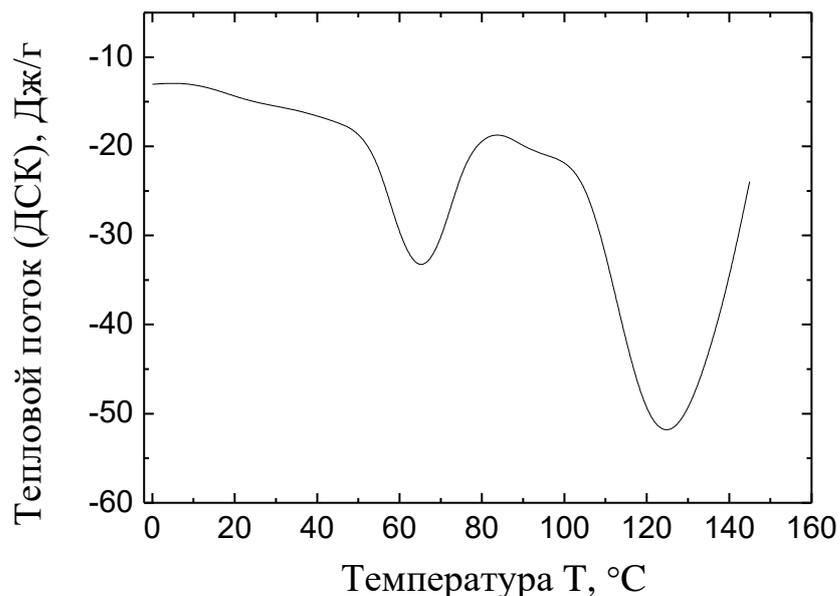


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' в слоях стеарата серебра при частоте 0.1 Гц

Как видно из рисунков 3.5, 3.8, 3.11, начиная с температуры 60°C , у исследуемых образцов происходит резкий рост проводимости, диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь. Существование температуры, при которой резко меняется характер температурной и частотной зависимостей удельной проводимости и диэлектрической проницаемости, а также фактора диэлектрических потерь указывает либо на возможное существование низкотемпературного фазового перехода, либо на начало температурного диапазона, связанного с наличием первого высокотемпературного фазового перехода при $T = 127^{\circ}\text{C}$ (известного, как переход кристалл-curd) [61, 66]. Для уточнения данного обстоятельства нами были проведены исследования образцов стеарата серебра методом дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК). Кривая ДСК слоев стеарата серебра изображена на рисунке 3.12.

На данной кривой ДСК в районе $T = 60^{\circ}\text{C}$ отчетливо виден эндотермический пик, который, вероятно, свидетельствует о наличии низкотемпературного фазового перехода в стеарате серебра при данной температуре [84]. Также на данной кривой отчетливо виден второй эндотермический пик, соответствующий уже известному фазовому переходу кристалл-curd [61, 66], который происходит при $T = 127^{\circ}\text{C}$.



Рисунке 3.12 – Кривая ДСК исследуемого образца стеарата серебра

Фазовый переход «кристалл – curd» также отчетливо выявляется на зависимости силы релаксации от обратной температуры (рисунок 3.13).

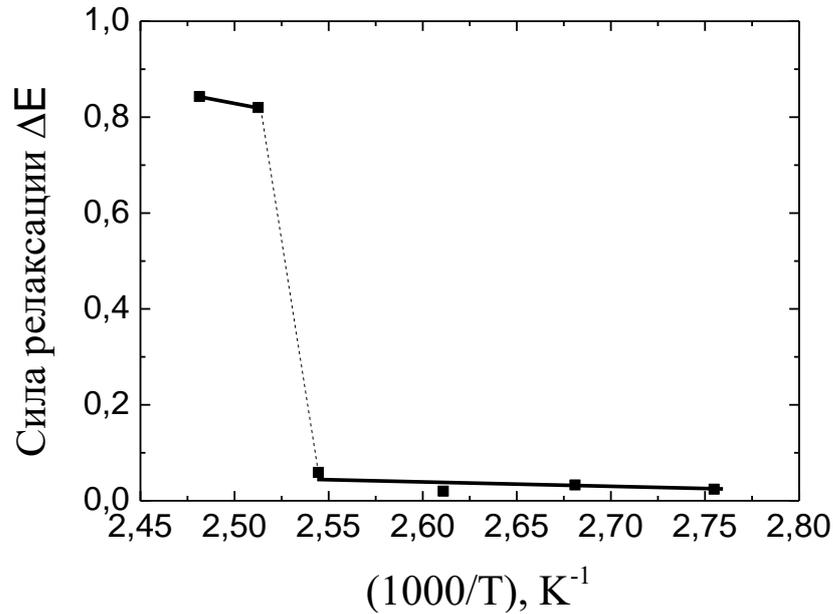


Рисунок 3.13 – Зависимость силы релаксации от обратной температуры в слоях стеарата серебра

Стоит отметить, что во многих диэлектриках, релаксационные процессы связаны с существованием не одного времени релаксации, а с набором времен релаксации. В этой ситуации корректно говорить о наличии распределения времени релаксации, и, соответственно, энергий активации. Существование данного распределения может быть связано с наличием различных по природе релаксационных процессов, или с распределением по концентрации диполей в структуре. Для случая ионных прыжковых процессов, предполагается, что после каждого прыжка меняется потенциальная энергия и необходимо некоторое время для возвращения системы к минимуму потенциальной энергии. Если учесть вклад большого количества подвижных дефектов, то получаем набор времен релаксации [81, 96, 105].

Отклонение от классической модели релаксации по Дебаю для случая одного времени релаксации можно исследовать, используя модельные представления Коула - Коула или Коула - Дэвидсона для случая симметричного и несимметричного распределения времен релаксации соответственно. На диаграмме Коула - Коула (зависимость $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$) наличие распределения времен релаксации бу-

дет проявляться в отклонении от полусферической зависимости с радиусом полусферы $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ (рисунок 3.14).

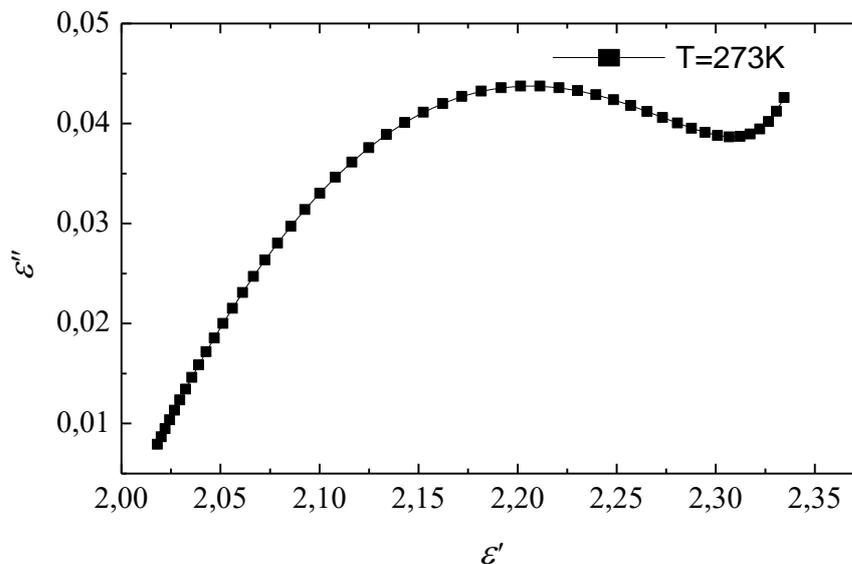


Рисунок 3.14 – Диаграмма Коула-Коула для образцов стеарата серебра при температуре $T=273\text{ K}$

Существование недебаевского механизма релаксации подтверждается при оценке значений параметров в двухпараметрической эмпирической функции Гавриляк - Негами (HN) [81, 106]. Результаты измерения диэлектрических спектров аппроксимировались с использованием программного обеспечения WinFit 3.3 (Novocontrol Technologies GmbH) (рисунок 3.15). На основе этой аппроксимации выделялись положения максимумов диэлектрических потерь и вклада проводимости, определялись параметры (HN) для изученных поляризационных процессов согласно выражению:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}\right]^{\beta_{HN}}},$$

где ε_∞ – высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости, $\Delta\varepsilon$ – диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами), $\omega=2\pi f$, α_{HN} и β_{HN} – параметры формы, описывающие соответственно симметричное ($\beta = 1.00$ – распределение Коула - Коула) и

асимметричное ($\alpha = 1.00$ – распределение Коула - Дэвидсона) расширение функции релаксации.

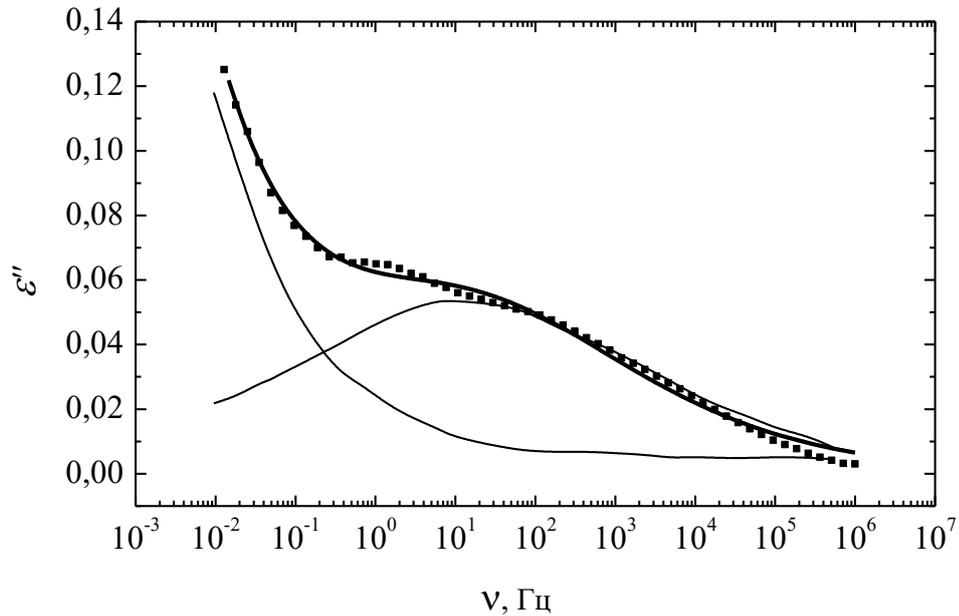


Рисунок 3.15 – Аппроксимация экспериментальной зависимости фактора потерь ε'' от частоты функцией (HN) для температуры $T=303$ К

Значения параметров, полученные при аппроксимации релаксационных кривых, представлены в таблице 3.3. С учетом погрешности аппроксимации можно сделать вывод о том, что в исследуемом интервале частот и температур в слоях стеарата серебра имеет место дебаевский колебательный процесс с распределением времен релаксации согласно модели Коула - Коула.

Таблица 3.3. Значение релаксационных параметров образцов стеарата серебра в области низких частот

T (К)	τ_{\max} (с)	τ_{HN} (с)	$\Delta\varepsilon$	α_{HN}	β_{HN}
273	$7.20 \cdot 10^{-3}$	$7.20 \cdot 10^{-3}$	$3.74 \cdot 10^{-1}$	0.27	1.00
283	$3.93 \cdot 10^{-3}$	$3.93 \cdot 10^{-3}$	$3.32 \cdot 10^{-1}$	0.29	1.00
293	$2.91 \cdot 10^{-3}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$	$2.97 \cdot 10^{-1}$	0.32	1.00
303	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$4.21 \cdot 10^{-1}$	0.30	1.00
313	$1.45 \cdot 10^{-1}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$	$6.42 \cdot 10^{-1}$	0.28	1.00

Из приведенных наших результатов исследований, а также из анализа работ других авторов можно сделать вывод о том, что стеарат серебра является прозрачным для видимого света диэлектриком, имеющим весьма сложную структуру. В частности, стеарат серебра имеет слоистую структуру, в которой двойные слои ионов серебра разделены двойными слоями длинных метиленовых цепей (CH_2 звеньев углеводородных цепей). Слои стеарата серебра, в свою очередь, соединяются « $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ контактами» [64, 65]. В свою очередь, молекула стеарата серебра, состоящая из CH_3 «хвоста», углеводородной цепи (ряда метиленовых цепей) и карбоксильного «хвоста» COOAg , обладает весьма существенным дипольным моментом. Также стеарат серебра имеет достаточно большой показатель преломления, равный 1.515. Обнаруженные фазовые переходы, происходящие в стеарате серебра, не препятствуют появлению скрытого изображения в ФТМ, а скорее способствуют более эффективному формированию его в данном типе фотоматериалов, а также обеспечивают эффективное проявление скрытого изображения.

Выводы к главе 3

1. Предложен состав иммерсионной жидкости на основе растворов йодидов кадмия и калия в ацетоне, позволяющей проводить рефрактометрические исследования порошкообразных объектов, несмачиваемых водой, но смачиваемых ацетоном. С помощью этой жидкости, в частности, был измерен показатель преломления стеарата серебра.
2. С помощью предложенного нами варианта иммерсионного метода определено значение показателя преломления стеарата серебра, которое равно 1.515 ± 0.005 . Определен предельный угол падения света на границе раздела «стеарат серебра – поливинилбутираль», который равен 78.5° .
3. Стеарат серебра имеет фазовый переход в температурном диапазоне, соответствующий температурному диапазону проявления скрытого изображения в ФТМ. При температурах, меньших температуры фазового перехода, стеарат серебра с точки зрения электрофизических и диэлектрических свойств является

классическим диэлектриком. По наличию металлического характера удельной проводимости у стеарата серебра при температуре выше 110° установлено, что при температурах, при которых происходит проявление скрытых изображений в ФТМ, происходит высвобождение металлического серебра из ионных слоев стеарата серебра, что, в свою очередь, приводит к повышению эффективности проявления скрытых изображений в ФТМ.

ГЛАВА 4

Оптические, диэлектрические свойства и структурные особенности стеарата серебра с адсорбированным красителем

4.1 Люминесценция органических красителей, адсорбированных на стеарате серебра

Как и в случае классических галогенсеребряных фотоматериалах, в материалах типа «Dry silver» проводится спектральная сенсibilизация органическими красителями. При изготовлении ФТМ для реализации процесса спектральной сенсibilизации молекулы органического красителя адсорбируются не только на светочувствительный компонент ФТМ – галогенид серебра, но также и на поверхность стеарата серебра. Стеарат серебра является прозрачным веществом для всего диапазона видимого света. Следовательно, свет, испускаемый молекулами красителя, которые находятся на поверхности стеарата серебра, может попадать на галогенид серебра. Таким образом, молекулы красителя, адсорбированные на стеарате серебра, могут принимать активное участие в процессе спектральной сенсibilизации ФТМ [10, 11]. По этой причине чрезвычайно полезными являются исследования спектрально-люминесцентных характеристик органического красителя, адсорбированного на стеарате серебра, в частности, измерение спектров люминесценции и определение «истинного» квантового выхода люминесценции.

Как чистый, так и окрашенный стеарат серебра, является порошкообразным веществом. В виду этого в нем происходит сильное светорассеяние. Это, в свою очередь, приводит к существенному различию значений технического квантового выхода и «истинного» выхода люминесценции красителя, адсорбированного на стеарате серебра.

В процессе выполнения диссертационного исследования проводились исследования спектрально-люминесцентных характеристик родамина 6Ж, адсорбиро-

ванного на стеарате серебра. Адсорбция родамина бЖ производилась в течение 10 - 15 минут из раствора красителя в этаноле с концентрацией 10^{-3} Моль/л, после чего раствор сливался через фильтровальную бумагу, а полученный окрашенный порошок высушивался.

После приготовления окрашенного стеарата серебра нами были проведены исследования спектров люминесценции изготовленных образцов. Измерения спектров производились на экспериментальной установке, описанной в параграфе 2.4.

На рисунке 4.1 изображены спектры поглощения и люминесценции родамина бЖ, адсорбированного на стеарате серебра. На данном рисунке изображены два спектра люминесценции: спектр неразбавленного образца (кривая 3), а также спектр образца, разбавленного MgO (порошком «белого стандарта») в соотношении 1:60 (кривая 2). Кроме того, на данном рисунке изображен спектр поглощения для разбавленного образца (кривая 1).

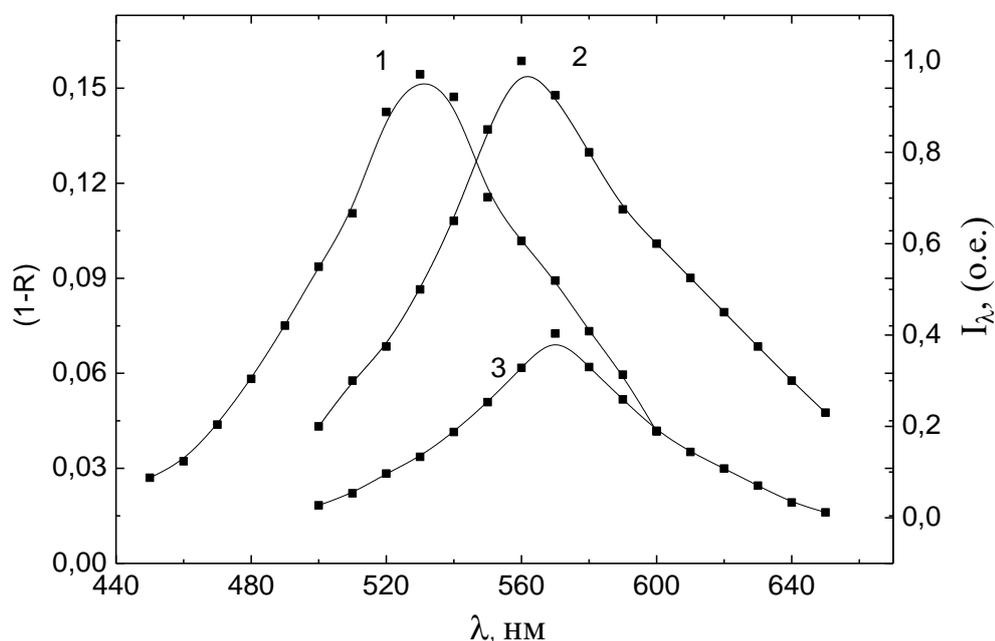


Рисунок 4.1 – Спектры поглощения и люминесценции родамина бЖ, адсорбированного на стеарате серебра

- 1 – спектр поглощения разбавленного MgO исследуемого образца,
- 2 – спектр люминесценции разбавленного MgO исследуемого образца,
- 3 – спектр люминесценции неразбавленного образца

Известно, что адсорбированные красители в большинстве случаев имеют сильно перекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции [21, 88, 92], что, в свою очередь, приводит к искажению спектров люминесценции, связанному с процессом перепоглощения. Из рисунка 4.1 отчетливо видно, что адсорбированный на стеарате серебра родамин 6Ж не является исключением. При разбавлении исследуемых образцов белым стандартом наблюдается, изменение спектров люминесценции адсорбированных красителей [19, 21, 88, 90 - 92]. В частности, происходит характерное для уменьшения перепоглощения смещение максимума спектра люминесценции за счет возрастания интенсивности в коротковолновой части полосы люминесценции при практически неизменном длинноволновом участке (рисунок 4.1, спектры 2 и 3). Следовательно, с помощью разбавления исследуемых образцов «белым стандартом» удалось устранить влияние перепоглощения на спектры люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра.

Помимо спектров поглощения и люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра, нами были получены спектры поглощения и люминесценции органического красителя эритрозина, адсорбированного на стеарате серебра (рисунок 4.2).

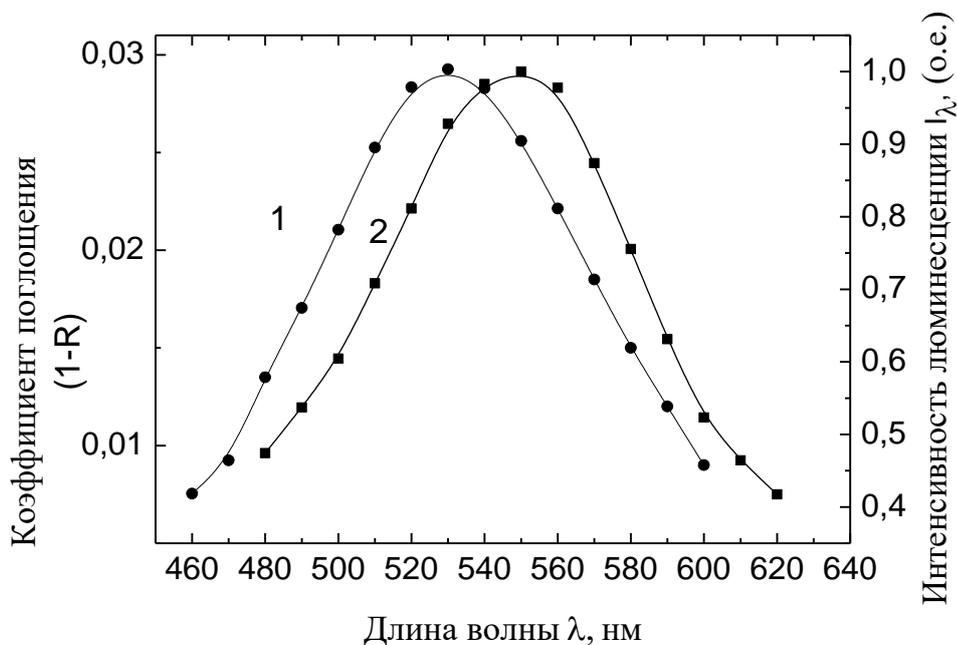


Рисунок 4.2 – Спектры поглощения и люминесценции эритрозина, адсорбированного на стеарате серебра. 1 – спектр поглощения, 2 – спектр люминесценции

Из рисунка 4.2 видно, что как и в случае адсорбированного на стеарате серебра родамина 6Ж, эритрозин, адсорбированный на стеарате серебра, имеет сильно перекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции. Следовательно, эритрозин, находящийся на галогениде серебра, также как и родамин 6Ж, способен достаточно эффективно поглощать свет люминесценции в ФТМ и, соответственно, в случае использования данного красителя, также имеет место участие световодного механизма в процессе спектральной сенсбилизации ФТМ [107].

Далее производились измерения квантового выхода родамина 6Ж адсорбированного на стеарате серебра [19, 91, 108]. Стоит отметить, что определение «истинного» квантового выхода люминесценции порошкообразных образцов является нетривиальной задачей по причине наличия в них сильного светорассеяния и перепоглощения. Экспериментально определяется так называемый технический выход [92, 93, 109, 110]. Соотношение между техническим (q_t) и «истинным» (q_r) согласно теоретическим исследованиям выглядит следующим образом:

$$q_t = 0.5q_r(1 + R_l)/(1 + L_l), \quad (4.1)$$

где L – коэффициент поглощения образца для возбуждающего света, R_l и L_l – средние по спектру люминесценции коэффициенты отражения и поглощения исследуемого слоя [93, 109]. В данных работах показано, что разница между «истинным» квантовым выходом люминесценции и техническим выходом может быть значительной, и, соответственно, для определения «истинного» квантового выхода требуется знание ряда параметров светорассеяния и поглощения исследуемого слоя. Экспериментальные измерения характеристик светорассеяния и поглощения порошкообразных объектов в каждом конкретном случае представляют собой сложную и трудоемкую задачу. Также весьма трудоемкой задачей является реальное измерение полных потоков отраженного и люминесцентного световых потоков. В связи с этим даже в случае отсутствия процессов перепоглощения ($R_l = 1, L_l = 0$) трудно определить «истинный» квантовый выход люминесценции в мелкодисперсных системах.

Схема экспериментальной установки и методика измерения квантового выхода люминесценции порошкообразных объектов достаточно подробно описаны в параграфе 2.4. Для определения «истинного» квантового выхода люминесценции изготовленные образцы разбавлялись порошком «белого стандарта» – окисью магния в различных концентрациях. На рисунке 4.3 изображена зависимость квантового выхода люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра от концентрации в исследуемых образцах окиси магния MgO.

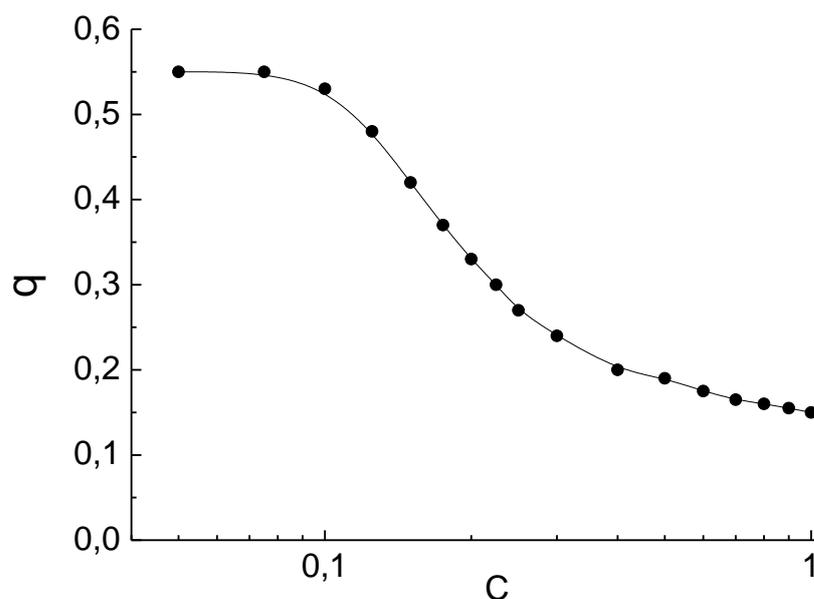


Рисунок 4.3 – Зависимость квантового выхода люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра от степени разбавления окисью магния

Из рисунка 4.3 отчетливо видно, что в процессе разбавления исследуемых образцов порошком «белого стандарта» MgO происходит увеличение технического квантового выхода люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра. Данное увеличение технического выхода обусловлено ослаблением процессов светорассеяния и перепоглощения. В нашем случае при разбавлении образцов «белым стандартом» в соотношении в более чем 20 раз дальнейшего увеличения технического квантового выхода люминесценции не происходит, из чего можно сделать вывод, что при данной степени разбавления удастся устранить влияние перепоглощения и светорассеяния на значение квантового выхода

люминесценции. Вследствие этого происходит выход на истинное значение квантового выхода.

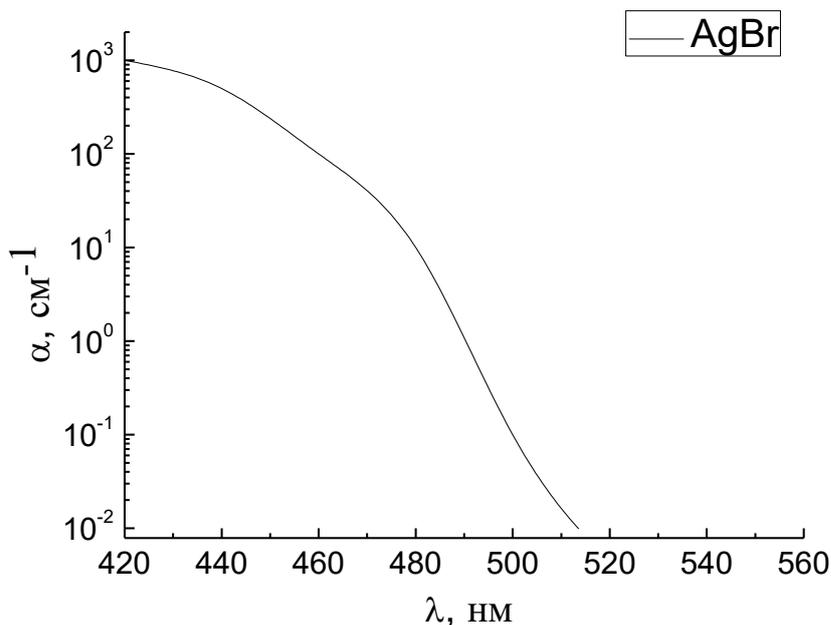


Рисунок 4.4 – Спектр поглощения бромида серебра

Высокий квантовый выход люминесценции ($q = 0.55 \pm 0.05$) родамина бЖ, адсорбированного на стеарате серебра способствует тому, что адсорбированные на стеарате серебра молекулы красителя высвечивают поглощенную ими энергию в виде квантов люминесценции, которые благодаря наличию световодного механизма в стеарате серебра попадают на кристалл бромида серебра в ФТМ. Эти кванты люминесценции поглощаются МК AgBr и тем самым вызывают в нем те же самые фотофизические и фотохимические процессы, что и прямое экспонирование (рисунок 4.4). Следует отметить, что коэффициенты поглощения в примесной области AgBr невелики, однако в виду того, что общее число молекул, адсорбированных на стеарате серебра во много раз превышает количество молекул красителя, находящихся на самом МК AgBr, то вклады в процесс спектральной сенсбилизации молекул, находящихся на стеарате серебра и на МК бромида серебра становятся соизмеримыми. Кроме того, установлено (рисунок 4.1), что родамин бЖ, адсорбированный на стеарате серебра, имеет сильно перекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции, что приводит к эффективному поглощению света люминесценции молекулами красителя родамина

бЖ, находящимися на самом галогениде серебра. Это, в свою очередь, способствует повышению эффективности спектральной сенсibilизации в галогениде серебра, находящимся в ФТМ, согласно классическим представлениям спектральной сенсibilизации.

Наличие световодного механизма в стеарате серебра, значительное перекрытие спектров поглощения и люминесценции, а также высокий квантовый выход люминесценции родамина бЖ, адсорбированного на стеарате серебра, приводят к существенному вкладу молекул красителя, адсорбированных на стеарате серебра, в процесс спектральной сенсibilизации в ФТМ.

4.2 Количественная оценка вклада адсорбированного на стеарате серебра красителя в процесс спектральной сенсibilизации ФТМ

В работе [10] эффективная спектральная сенсibilизация наблюдалась на композициях, в которых бромид серебра синтезировался непосредственно на поверхности стеарата серебра. При этом оптимальное содержание галогенида серебра по отношению к стеарату серебра составляет ≈ 10 мол.% [10]. Соотношение для объемной концентрации микрокристаллов бромида серебра имеет следующий вид:

$$c_{vol} = cMd' / M'd, \quad (4.2)$$

где c – молярное содержание галогенидов серебра, M и M' – молекулярные массы бромида и стеарата серебра соответственно, d и d' – соответственно плотности бромида и стеарата серебра. В случае $M = 187.8$, $M' = 391.3$, $d = 6.47$, $d' = 1.40$ и оптимальном значении $c = 0.1$ получается $c_{vol} = 0.0104$. Далее предположив, что частицы и галогенида и стеарата серебра представляют собой кубы, можно оценить отношение площади стеарата серебра s' к площади галогенида серебра s по формуле:

$$s' / s = 1.2c_{vol}^{-2/3} - 0.2. \quad (4.3)$$

В случае этого предположения, а также при полученном значении $c_{vol} = 0.0104$ свободная поверхность стеарата серебра больше свободной поверхности галогенида в 25 раз [10].

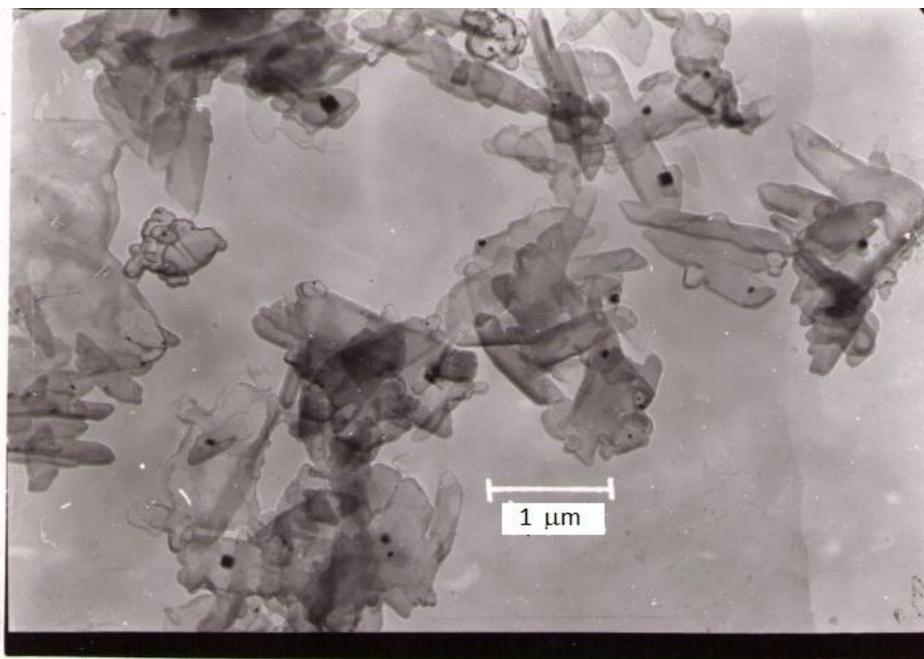


Рисунок 4.5 – Изображение частиц стеарата серебра с локализованными на их поверхности микрокристаллами бромида серебра, полученное с помощью электронной микроскопии. Увеличение 14000х

Вместе с тем, при проведении электронно-микроскопических исследований композиций было выяснено, что частицы стеарата серебра представляют собой вытянутые призмы (рисунок 4.5) [111, 112]. При этом размер основания призм в 3 – 5 раз меньше их высоты, а на них, в свою очередь, находятся кубические микрокристаллы галогенида серебра. В таком случае $s'/s \cong 30$, и соответственно, на стеарате серебра будет примерно во столько же раз больше адсорбированных молекул красителя. Таким образом, приведенная выше оценка достаточно хорошо согласуется с наблюдаемыми в процессе экспериментов оптимальными концентрациями сенсibiliзирующих красителей в термопроявляемых композициях, которые почти на два порядка больше этих значений для традиционных фотографических эмульсий [10, 111].

В предыдущем параграфе приведено обоснование значительного влияния молекул органического красителя, находящихся на стеарате серебра, на процесс

спектральной сенсibilизации структур типа ФТМ. Вместе с тем, нами была написана расчетная программа, позволяющая произвести значительно более точную оценку вклада световодного механизма в процесс спектральной сенсibilизации ФТМ.

Для некоторого упрощения расчетов мы рассматривали и галогенид серебра и стеарат серебра в форме прямоугольных параллелепипедов. Размер молекул мы считали равным 5 нм. Расстояние между молекулами мы также считали равным 5 нм. Стоит сразу отметить, что при задании размеров молекул менее 5 нм, результаты расчетов практически не изменялись, однако значительно увеличивалось время расчетов.

На первом этапе количественной оценки вклада молекул адсорбированного красителя на процесс спектральной сенсibilизации мы производили расчеты согласно модели, изображенной на рисунке 3.3. Размер частицы стеарата серебра мы задавали 1000x500x500 нм. Размер кристаллика галогенида серебра мы задавали равным 100x100x100 нм. Размер молекул и расстояние между ними мы считали равным 5 нм. Показатель преломления стеарата серебра был задан 1.515. Программа производила расчет относительного количества света люминесценции, попадающего от молекул, находящихся на поверхностях частицы стеарата серебра в МК галогенида серебра. Относительное количество света люминесценции, попадающего в галогенид серебра путем реализации световодного механизма, оказалось равным 0.0042.

Вместе с тем известно, что количество молекул красителя, находящихся на поверхностях частицы стеарата серебра в 30 - 50 раз больше, чем молекул красителя, находящихся на поверхностях галогенида серебра. Следовательно, для корректной оценки вклада световодного механизма в процесс спектральной сенсibilизации, данное число необходимо умножить приблизительно на 40. В этом случае вклад будет равным 0.17 относительно вклада молекул, находящихся на самом галогениде серебра [113, 114].

Однако «классический» световодный механизм не учитывает возможного влияния на процесс спектральной сенсibilизации молекул красителя, находя-

щихся на той же грани частицы стеарата серебра, на которой находится галогенид серебра (рисунок 4.6). Свет люминесценции, испускаемый данными молекулами, имеет возможность попадать на боковые грани МК галогенида серебра.

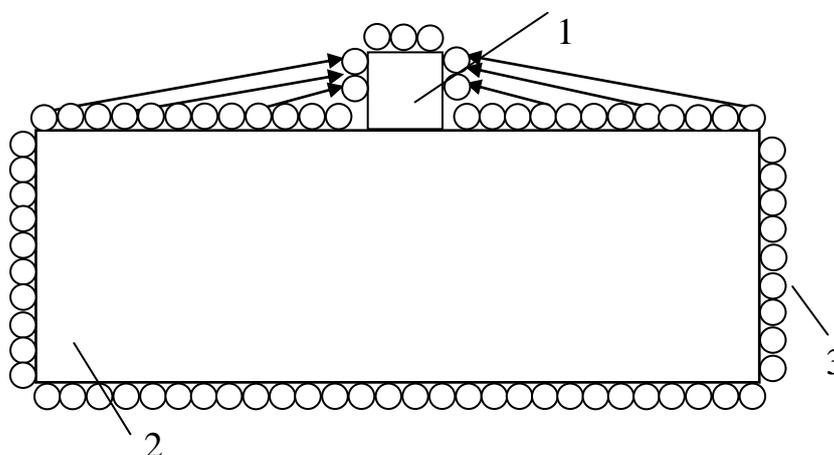


Рисунок 4.6 – Влияние света люминесценции, испускаемого молекулами красителя, находящихся рядом с галогенидом серебра, на процесс спектральной сенсibilизации термопроявляемых фотоматериалов: 1 – AgBr, 2 – стеарат серебра, 3 – адсорбированные молекулы красителя

В процессе расчета вклада молекул красителя в процесс спектральной сенсibilизации структуры ФТМ согласно указанной модели начальные данные (размеры частиц и т.д.) были аналогичные начальным данным, используемым для расчета случая «классического» световодного механизма. Относительный вклад в данном случае получился равным 0.052. Далее рассчитаем отношение количества молекул, находящихся на грани стеарата серебра к количеству молекул, находящихся на боковых гранях МК галогенида серебра. Целесообразно, как и в случае «классического» световодного механизма, данный расчет осуществить через площади поверхностей. То есть согласно формуле: $\frac{S''}{S^*} = \frac{S' - S}{5 \cdot S}$, где S' – площадь грани стеарата серебра, на которой находится кристаллик галогенида серебра, S – площадь грани галогенида серебра, S'' – площадь грани частицы стеарата серебра с вычетом площади грани галогенида серебра (учет того, что кристаллик галогенида серебра находится на этой же грани), S^* учитывает тот факт, что молекулы красителя находятся на пяти гранях кристаллика галогенида

серебра. Подставив линейные размеры частиц, получаем, что молекул красителя, находящихся на грани частицы стеарата серебра приблизительно в 10 раз больше, чем молекул красителя, находящихся на галогениде серебра. Следовательно, вклад данных молекул равен 0.52 относительно вклада молекул, находящихся на самом галогениде серебра [114].

Оценка общего вклада молекул, находящихся на стеарате серебра, относительно вклада молекул, находящихся на самом галогениде серебра производилась путем сложения относительных вкладов двух вышеописанных механизмов, а также умножение получившегося результата на квантовый выход люминесценции красителя (в нашем случае родамина 6Ж), адсорбированного на стеарате серебра, который равен 0.55. В этом случае значение вклада молекул красителя, находящихся на стеарате серебра, приблизительно равно 0.38, т.е. приблизительно 40% от вклада молекул красителя, находящихся непосредственно на галогениде серебра.

Следует отметить, что вклад молекул красителя существенно зависит от типа красителя, в частности, от квантового выхода люминесценции данного красителя, адсорбированного на стеарате серебра. Если данный квантовый выход люминесценции красителя близок к 1.0, то относительный вклад молекул красителя, адсорбированного на поверхности стеарата серебра, может достигать более 60% относительно вклада этого же красителя, адсорбированного на галогениде серебра [114].

Также для оценки вклада адсорбированных на несветочувствительной органической соли серебра красителей в процесс спектральной сенсбилизации были проведены исследования спектральной чувствительности фотослоев и поглощения красителей [115]. На рисунке 4.7 представлены зависимости спектральной чувствительности фототермографических пленок на основе бромида и стеарата серебра (кривые 1) и традиционных бромосеребряных эмульсий (кривые 2), сенсбилизированных одними и теми же инфрахроматическими красителями, а также спектры диффузного отражения этих красителей, адсорбированных на стеарате серебра (кривые 3) [115].

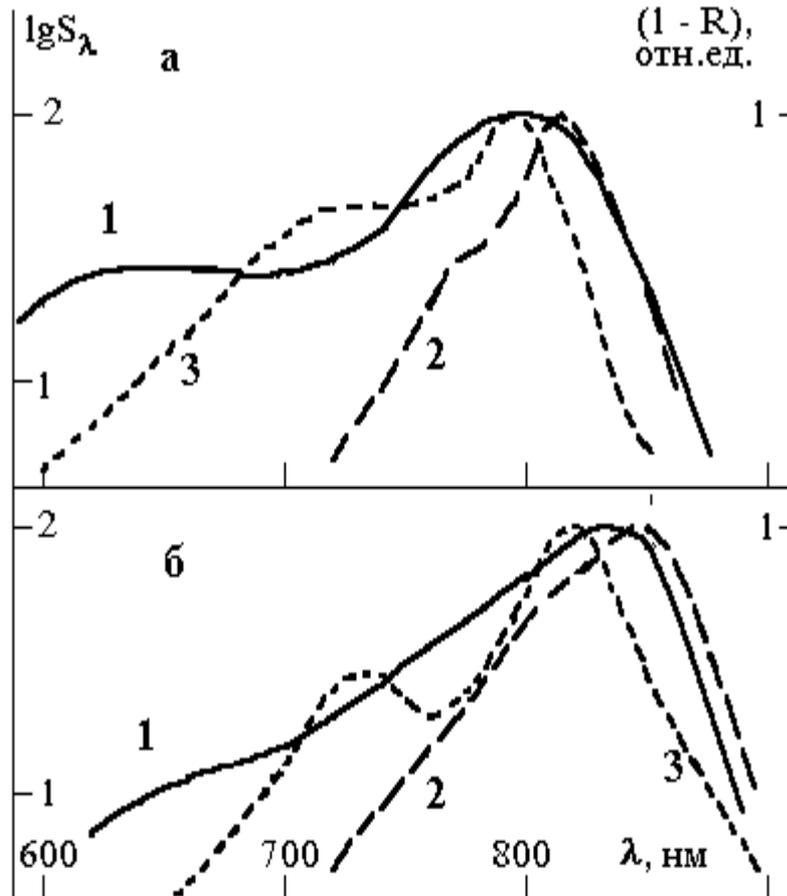


Рисунок 4.7 – Спектральные зависимости фотографической чувствительности термопроявляемых композиций (1) и бромосеребряных эмульсий (2), сенсibilизированных красителями № 1389 (а) и № 722 (б), и спектры диффузного отражения (3) тех же красителей

Спектральная зависимость чувствительности S_{λ} фотографических материалов, как правило, повторяет ход поглощения света адсорбированными красителями, за исключением случаев одновременной адсорбции различных агрегированных форм красителя. Поэтому спектральная зависимость чувствительности бромосеребряной эмульсии (кривые 2 на рисунке 4.7) соответствуют спектру поглощения адсорбированных на $AgBr$ красителей. На рисунке 4.7 видно, что положение полос поглощения красителей, адсорбированных на бромиде и стеарате серебра, существенно отличаются, а спектральная чувствительность термопроявляемой композиции определяется наложением их спектров поглощения. Качественное сопоставление приведенных на рисунке 4.7 спектральных зависимостей

позволяет сказать, что вклады красителей, адсорбированных на бромиде серебра, и красителей, адсорбированных на стеарате серебра, в общий процесс спектральной сенсibilизации примерно одинаковы.

Из данных результатов отчетливо видно, что действительно вклады молекул органического красителя, находящихся на самом галогениде серебра, и молекул, находящихся на стеарате серебра в процесс спектральной сенсibilизации соизмеримы.

4.3 Диэлектрические свойства и структурные особенности системы «стеарат серебра – адсорбированный краситель родамин 6Ж»

Ввиду того, что в ФТМ на поверхности частицы стеарата серебра адсорбированы молекулы сенсibilизирующего органического красителя, помимо исследований различных свойств чистого стеарата серебра, являются целесообразными комплексные исследования окрашенного органическим красителем стеарата серебра, в частности, родамином 6Ж.

Как и в случае «чистого» стеарата серебра, для проведения диэлектрических измерений стеарата серебра с адсорбированным красителем использовалась установка фирмы Novocontrol Technologies «Concept 81». Образцы были изготовлены в форме таблеток. Диаметр образцов был равен 10.0 мм, толщина образцов – 0.5 мм.

Измерение температурно-частотной зависимости диэлектрических параметров образцов стеарата серебра производилась в широком диапазоне частот (10^{-1} - 10^6 Гц) и температурном интервале от 273 К до 423 К. Рабочее напряжение составляло 1.0 В.. Погрешность измерения физических величин и расчета физических параметров не превышала 3 %.

Частотная зависимость действительной части комплексной проводимости окрашенного стеарата серебра при температурах, близких к комнатной, подчиняется закону:

$$\sigma = A\omega^s, \quad (4.4)$$

(где A – постоянная, ω – циклическая частота, s – показатель степени), то есть наблюдается увеличение удельной проводимости исследуемых слоев с ростом частоты (рисунок 4.8).

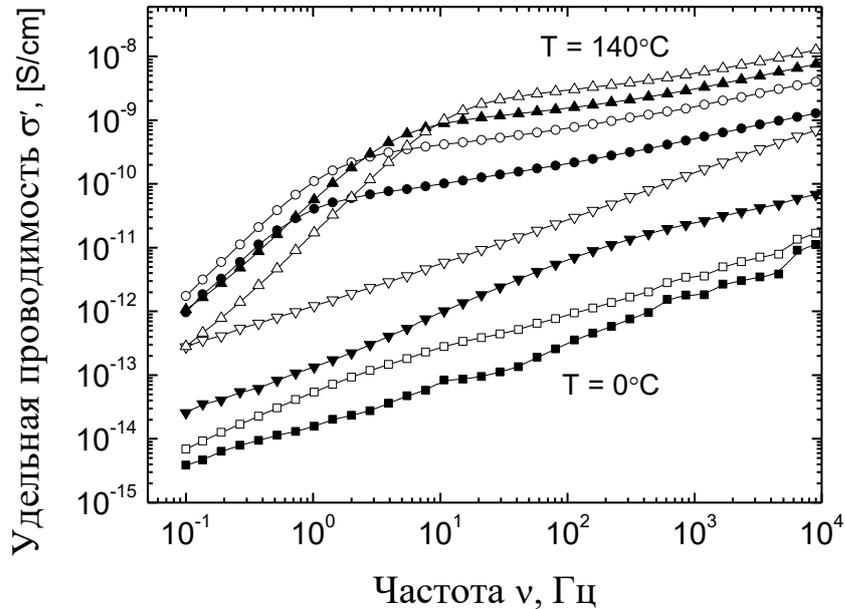


Рисунок 4.8 – Частотная зависимость удельной проводимости σ' при температурах 0 – 140°C с шагом 20°C

Аналогичная зависимость наблюдается для чистых слоев стеарата серебра [96, 105, 116], в которых перенос заряда носит ионный характер. Показатель степени слабо зависит от температуры и имеет значение в пределах 0.64...0.70 (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Значения показателя степени «s» частотной зависимости удельной проводимости образцов стеарата серебра с родамином бЖ

T, K	273	283	293	303
s	0.70	0.66	0.65	0.64
Погрешность	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01

Зависимость (4.4) обусловлена наличием механизма прыжковой проводимости носителей заряда в исследуемых образцах [96].

Как правило, в неупорядоченных системах существуют близко расположенные пары состояний равновесия, между которыми могут осуществляться переходы носителей заряда. В процессе анализа поведения частотной зависимости удельной проводимости в области низких частот необходимо учитывать, что за время полупериода подаваемого сигнала на образец, носители заряда могут успеть совершить несколько прыжков, то есть может иметь место мультиплетная прыжковая проводимость [98, 99].

Согласно модели Пайка [117], в которой рассматривается возможность прыжков носителей заряда с распределением высоты барьера, также была получена зависимость (4.4), и было предсказано уменьшение значения показателя степени s с ростом температуры. При этом энергия активации W рассчитывалась по формуле: $W = 6kT/(1-s)$.

В случае слоев стеарата серебра, окрашенного родамином бЖ, при комнатной температуре, энергия активации составляет (0.43 ± 0.01) эВ.

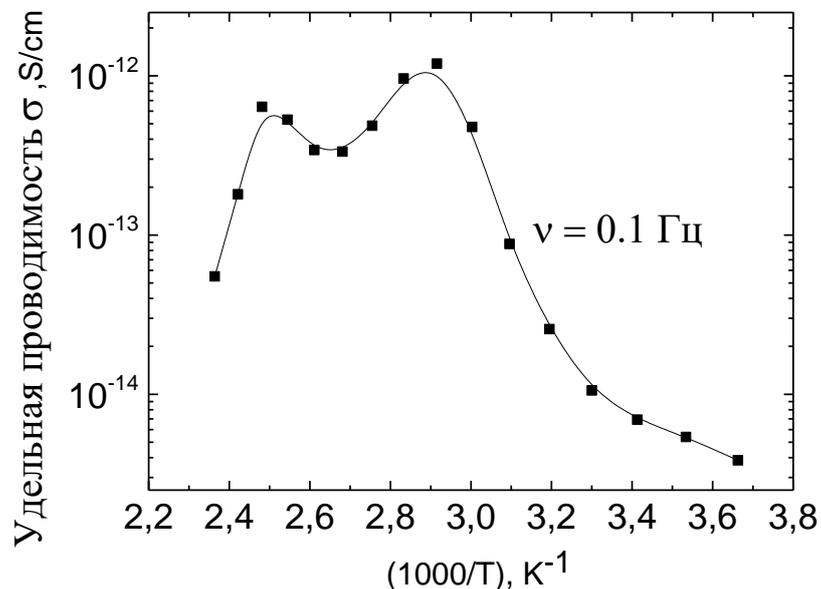


Рисунок 4.9 – Зависимость удельной проводимости стеарата серебра с адсорбированным родамином бЖ при частоте 0.1 Гц от обратной температуры

По виду температурной зависимости удельной проводимости σ' (рисунок 4.9) можно сделать вывод, что перенос заряда в исследуемых структурах при темпе-

ратурах, близких к комнатной, как для случая с чистым стеаратом серебра, является термически активированным процессом. Для большинства образцов, в интервале температур 0 - 60 °С, обнаружена экспоненциальная зависимость σ' от температуры с энергией активации на частоте 10^{-1} Гц, равной $E_a = (0.32 \pm 0.01)$ эВ.

Вместе с тем видно, что при температуре 70°С поведение удельной проводимости приобретает «металлический» характер, т.е. с ростом температуры происходит уменьшение проводимости, притом при температуре более 130°С «металлический» характер удельной проводимости носит более выраженный характер.

Данное поведение удельной проводимости исследуемых образцов можно объяснить постепенным высвобождением металлического серебра из ионных слоев стеарата серебра в процессе нагревания исследуемых образцов. Незначительный рост проводимости в температурном диапазоне 110 – 130°С, вероятно, обусловлен преобладанием при данных температурах процесса увеличения удельной проводимости диэлектрической системы «родамин 6Ж – стеарат серебра» с ростом температуры над процессом высвобождения металлического серебра из ионных слоев стеарата серебра [7, 11, 13].

Стоит отметить, что процесс проявления скрытого изображения в ФТМ производится при температуре порядка 100°С – 150°С. Таким образом, подтверждается вывод о том, что процесс высвобождения в процессе нагревания стеарата серебра металлического серебра играет определяющую роль в проявлении скрытого изображения в ФТМ [6, 7].

На рисунках 4.10 и 4.11 представлены, соответственно, частотная и температурная зависимости диэлектрической проницаемости ε' .

Из рисунка 4.10 видно, что диэлектрическая проницаемость ε' увеличивается с уменьшением частоты, притом в области низких частот увеличение диэлектрической проницаемости носит более выраженный характер. С учетом структурных особенностей стеарата серебра (CH_3) – $(\text{CH}_2)_{16}$ – (COOAg)), наличия в нем квазидипольных образований, в частности, молекул, включающих в себя полярную карбоксильную группу (COOAg) и достаточно длинную углеводородную

цепь $C_{34}H_{35}$, а также с учетом наличия квазидипольных образований в виде сложных по структуре молекул адсорбированного красителя родамина 6Ж ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), включающих в себя положительно заряженный катион ($C_{28}H_{31}N_2O_3$)⁺ и отрицательно заряженный ион Cl⁻, можно заключить, что определяющим механизмом поляризации в исследуемой системе в интервале низких частот является дипольно-релаксационная поляризация [101, 118].

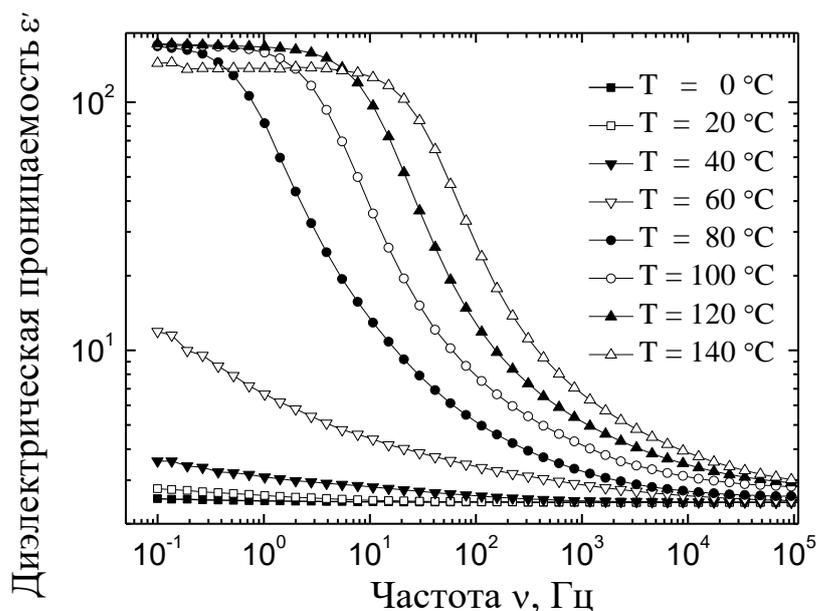


Рисунок 4.10 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' при различных температурах

На рисунке 4.11 изображена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' при частоте 0.1 Гц.

Рост диэлектрической проницаемости с температурой может быть объяснен связью механизма дипольной поляризации с тепловым движением молекул, в частности, при низких температурах диполи слабо ориентируются по полю. В нашем случае, наблюдается резкое увеличение значения ϵ' с ростом температуры, начиная с $T = 60^\circ C$. В диапазоне температур $T = 80 - 120^\circ C$ ϵ' практически не изменяется, с дальнейшим ростом температуры происходит уменьшение ϵ' . Адсорбция родамина 6Ж на стеарате серебра, по - видимому, способствует появлению в системе дополнительных полярных молекул (в частности, молекул родамина 6Ж, содержащих в себе катион ($C_{28}H_{31}N_2O_3$)⁺ и ион Cl⁻ [119, 120], а также

некоторого количества молекул растворителя). Данные структурные изменения приводят к значительному увеличению поляризуемости системы (т.е. к усилению диполь - дипольного взаимодействия между полярными единицами обеих компонентов сложной структуры: стеарата серебра и родамина 6Ж) [118, 119], то есть, к увеличению диэлектрической проницаемости, что и наблюдается для исследуемых образцов.

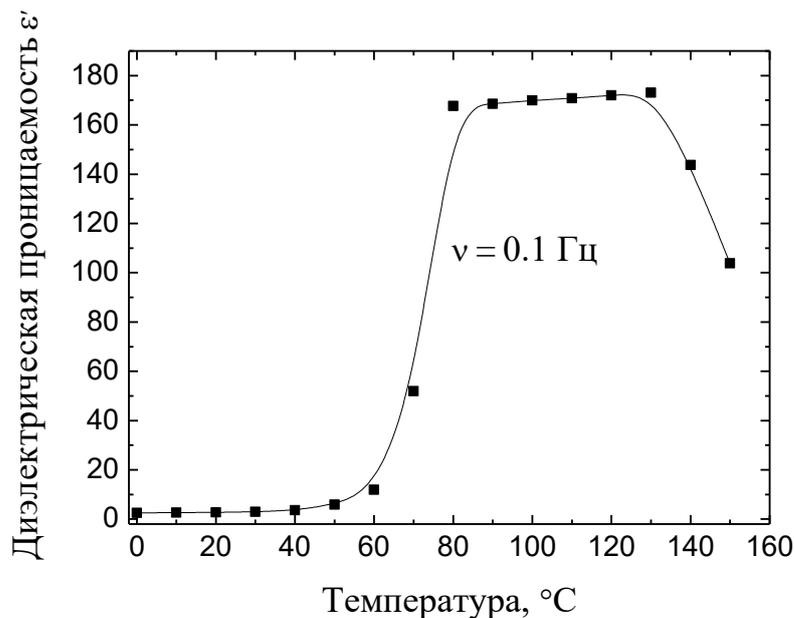


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' при частоте 0.1 Гц

Наличие на температурной зависимости диэлектрической проницаемости области ($T = 80 - 120^\circ\text{C}$), в которой ϵ' практически не изменяется, скорее всего, обусловлено тем, что при температуре 80°C происходит ориентация практически всех имеющихся в структуре дипольных образований.

Вместе с тем, с дальнейшим ростом температуры начинает сказываться влияние фазового перехода в стеарате серебра, который происходит при температуре 127°C . Из [59, 61] известно, что в процессе данного фазового перехода происходит разупорядочение алифатических «хвостов» в стеарате серебра, что приводит к уменьшению количества дипольных структур в стеарате серебра. Кроме того, происходит высвобождение металлического серебра из слоев стеарата серебра. Данные процессы, в свою очередь, способствуют уменьшению поляризуемости

исследуемой системы, что и проявляется в уменьшении ε' в области высоких температур [13].

Обнаруженная дисперсия диэлектрических потерь ε'' (рисунок 4.12), скорее всего, связана с проявлением механизма дипольно-релаксационных потерь.

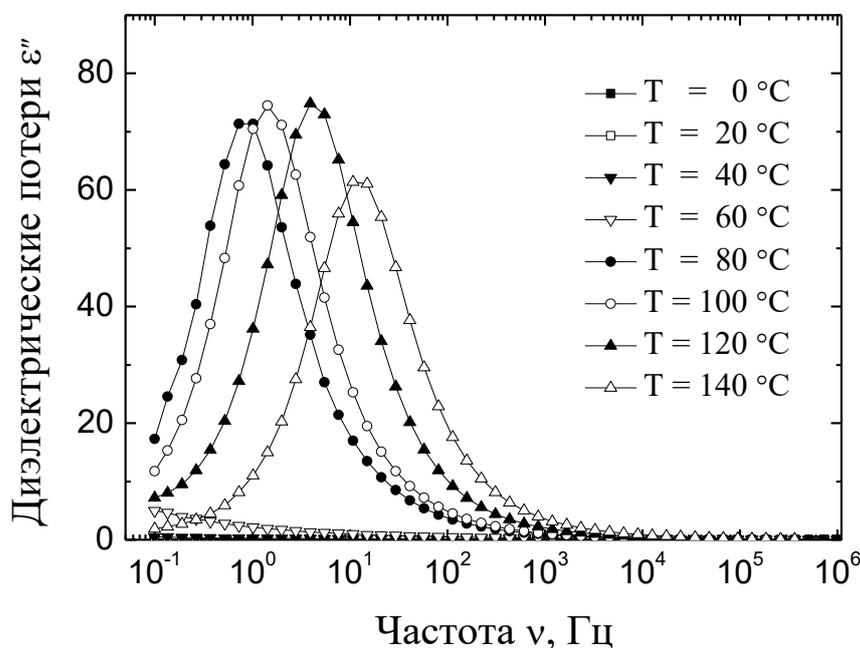


Рисунок 4.12 – Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь ε'' при различных температурах

В области температур, близких к комнатной, частотная зависимость фактора диэлектрических потерь падает с ростом частоты. Кроме того, вид данных кривых при температурах $0 - 60^\circ\text{C}$ практически не отличается. Данное поведение зависимости может быть обусловлено наличием дипольно - релаксационных потерь. Вместе с тем, начиная с температуры 80°C , наблюдаются релаксационные максимумы, которые сдвигаются в область высоких частот с ростом температуры. Данное поведение частотной зависимости окрашенного стеарата серебра можно объяснить наличием дипольно - сигментальным релаксационным процессом, который, вероятно, обусловлен микроброуновским движением как участков углеводородных цепей стеарата серебра (в частности, CH_3 групп и CH_2 звеньев), так и участков сложной молекулы родамина 6Ж. Такими участками молекулы родамина 6Ж являются CH_3 группы, гетероциклические ядра, а также кислородные мостики O между данными ядрами [119, 120]. Уменьшение релаксационных

максимумов при температуре выше 120°C обусловлено значительным влиянием известного фазового перехода в стеарате серебра.

Кроме того рост диэлектрических потерь с уменьшением частоты и увеличением температуры образцов обуславливается ростом вклада проводимости в общий механизм диэлектрических потерь. По положению максимумов диэлектрических потерь, связанных с релаксационным механизмом при разных температурах (рисунок 4.12), вычислена энергия активации данного процесса, которая оказалась равной $E_a = (1.81 \pm 0.05)$ эВ.

Как и в случае чистого стеарата серебра отклонение от классической модели релаксации по Дебаю окрашенного стеарата серебра для случая одного времени релаксации можно исследовать, используя модельные представления Коула - Коула или Коула - Дэвидсона для случая симметричного и несимметричного распределения времен релаксации соответственно. Если построить диаграмму Коула-Коула (зависимость $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$), то существование распределения времен релаксации будет проявляться в отклонении от полусферической зависимости с радиусом полусферы $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})/2$ (рисунок 4.13).

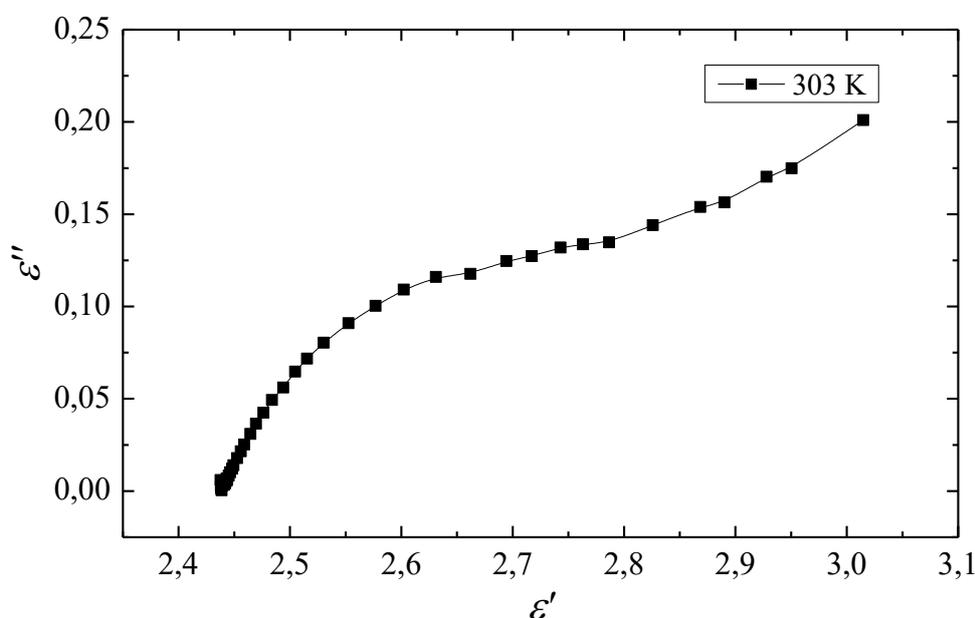


Рисунок 4.13 – Диаграмма Коула Коула стеарата серебра с адсорбированным красителем Родамином 6Ж

Существование недебаевского механизма релаксации подтверждается при оценке значений параметров в двухпараметрической эмпирической функции Гавриляк-Негами (HN) [106]. Результаты измерения диэлектрических спектров аппроксимировались с использованием программного обеспечения WinFIT 3.3 (Novocontrol Technologies GmbH) (рисунок 4.14). На основе этой аппроксимации выделялись положения максимумов диэлектрических потерь и вклада проводимости, определялись параметры (HN) для изученных поляризационных процессов согласно выражению:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon / \left[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \right]^{\beta_{HN}}, \quad (4.5)$$

где ε_{∞} - высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости, $\Delta\varepsilon$ – диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами), $\omega = 2\pi f$, α_{HN} и β_{HN} – параметры формы, описывающие соответственно симметричное ($\beta = 1.00$ – распределение Коула - Коула) и асимметричное ($\alpha = 1.00$ – распределение Коула - Дэвидсона) расширение функции релаксации. Значения параметров, полученные при аппроксимации релаксационных кривых, представлены в таблице 4.2. С учетом погрешности аппроксимации можно заключить, что в исследуемом интервале частот и температур в слоях стеарата серебра наблюдается дебаевский колебательный процесс с распределением времен релаксации согласно модели Коула - Коула.

Как видно из таблицы 4.2, изменения в структуре стеарата серебра при окрашивании родамином бЖ выражаются в изменении значений наиболее вероятных времен релаксации при разных температурах. Вид дебаевской функции распределения времен релаксации $G(\tau)$, для образцов чистого стеарата серебра и стеарата, окрашенного родамином бЖ представлен на рисунке 4.14. Данные изменения вида дебаевской функции распределения времен релаксации, вероятно, обусловлены появлением дополнительных релаксаторов в виде участков молекул родамина бЖ, в частности NH, Cl, а также дополнительных CH_3 групп.

Таблица 4.2. Значение релаксационных параметров образцов стеарата серебра и стеарата серебра, окрашенного родамином бЖ в области

НИЗКИХ ЧАСТОТ

T, K	τ_{\max}, c	τ_{HN}, c	$\Delta\epsilon$	α_{HN}	β_{HN}
<i>Стеарат серебра</i>					
273	$7.20 \cdot 10^{-3}$	$7.20 \cdot 10^{-3}$	$3.74 \cdot 10^{-1}$	0.27	1.00
283	$3.93 \cdot 10^{-3}$	$3.93 \cdot 10^{-3}$	$3.32 \cdot 10^{-1}$	0.29	1.00
293	$2.91 \cdot 10^{-3}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$	$2.97 \cdot 10^{-1}$	0.32	1.00
303	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$4.21 \cdot 10^{-1}$	0.30	1.00
313	$1.45 \cdot 10^{-1}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$	$6.42 \cdot 10^{-1}$	0.28	1.00
<i>Стеарат серебра + родамин бЖ</i>					
283	$1.27 \cdot 10^0$	$1.37 \cdot 10^0$	$2.15 \cdot 10^{-1}$	0.72	1.00
293	$1.87 \cdot 10^{-1}$	$1.87 \cdot 10^{-1}$	$1.85 \cdot 10^{-1}$	0.65	1.00
303	$2.96 \cdot 10^{-2}$	$2.96 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-1}$	0.60	1.00
313	$5.54 \cdot 10^{-3}$	$6.74 \cdot 10^{-3}$	$3.11 \cdot 10^{-1}$	0.66	0.87

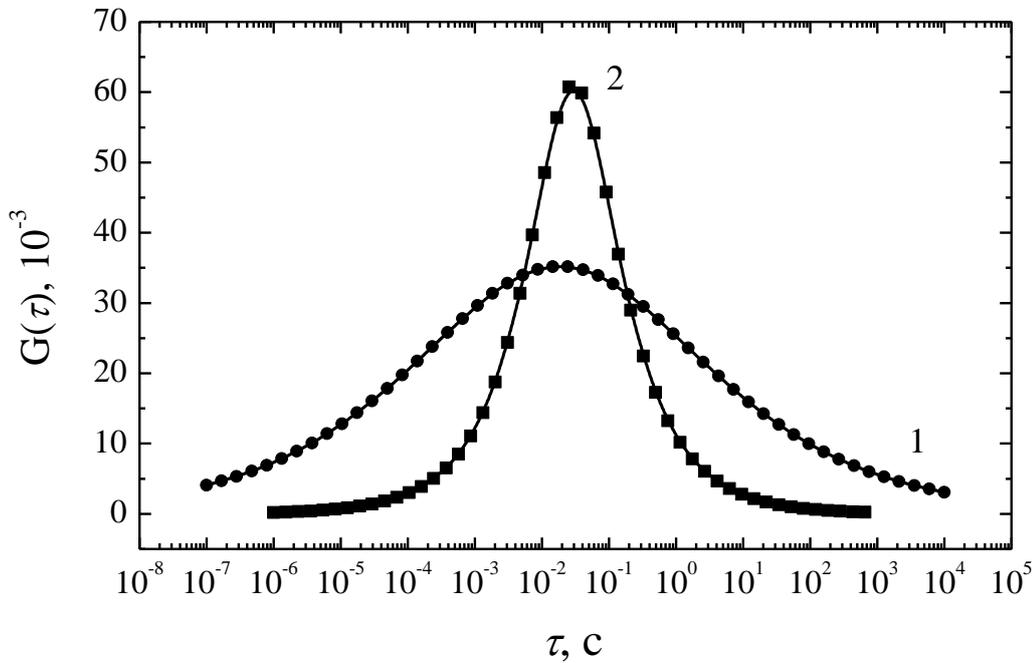


Рисунок 4.14 – Вид функции распределения релаксаторов по временам релаксации $G(\tau)$ для образцов чистого стеарата серебра (кривая 1) и стеарата, окрашенного родамином бЖ (кривая 2)

Результаты исследований люминесцентных характеристик родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра показали, что сенсibiliзирующий краситель, адсорбированный на стеарате серебра, люминесцирует с высоким квантовым выходом (несколько десятков процентов), что способствует существенному влиянию световодного механизма в ФТМ на процесс спектральной сенсibiliзации ФТМ. Методами диэлектрической спектроскопии и ДСК было выявлено заметное влияние адсорбции красителя на стеарат серебра на электрофизические свойства, а также, вероятно, изменению структуры поверхности стеарата серебра. В частности, адсорбция красителя родамина 6Ж на стеарат серебра привела к существенному росту диэлектрической проницаемости полученной системы. Данное увеличение диэлектрической проницаемости стеарата серебра при адсорбции красителя обусловлено, вероятно, появлению дополнительных диполь – дипольных взаимодействий, в частности между молекулами стеарата серебра и родамина 6Ж. Такое изменение диэлектрической проницаемости стеарата серебра способствует повышению эффективности спектральной сенсibiliзации по световодному механизму.

Выводы к главе 4

1. Установлено, что сенсibiliзирующие органические красители, адсорбированные на стеарате серебра, люминесцируют с квантовым выходом в несколько десятков процентов, в частности квантовый выход люминесценции родамина 6Ж, адсорбированного на стеарате серебра, составляет 55%.
2. Проведены расчеты сенсibiliзирующего действия органических красителей, адсорбированных на стеарате серебра, и показано, что вследствие большого квантового выхода люминесценции красителя, адсорбированного на стеарате серебра, наличия световодного механизма в ФТМ, а также большого количества молекул, адсорбированных на стеарате серебра по сравнению с количеством молекул красителя, находящихся на галогениде серебра, вклады в процесс спек-

тральной сенсibilизации в ФТМ молекул органического красителя, находящихся на галогениде серебра и стеарате серебра, соизмеримы.

3. При адсорбции красителя родамина 6Ж на стеарат серебра происходит значительное увеличение диэлектрической проницаемости получившейся системы, а значит, ее показателя преломления, что также способствует повышению эффективности светового механизма спектральной сенсibilизации.

4. Температурные зависимости удельной проводимости окрашенных и неокрашенных образцов заметно отличаются, однако при температурах, близких к температурам проявления скрытого изображения в ФТМ, в обоих случаях поведение удельной проводимости имеет металлический характер, что обусловлено достаточно активным высвобождением металлического серебра из слоев стеарата серебра в исследуемых образцах.

ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках данного диссертационного исследования были получены следующие результаты:

1. Разработан оригинальный вариант технической реализации иммерсионного метода измерения показателя преломления порошкообразных веществ, а также предложен модифицированный вариант известной иммерсионной жидкости, что позволило определить значение показателя преломления стеарата серебра, которое оказалось равным 1.515, что заметно больше показателя преломления поливинилбутираля (1.485). Таким образом, обеспечивается реализация световодного механизма в ФТМ.

2. Сильные перекрывания спектров поглощения и люминесценции адсорбированных на стеарате серебра органических красителей, а также высокий квантовый выход люминесценции данных адсорбированных красителей (в случае родамина 6Ж это значение равно 0.55), обеспечивают значительный вклад молекул сенсibiliзирующего красителя, расположенных на частице стеарата серебра, в процесс спектральной сенсibiliзации ФТМ.

3.С помощью численных методов подтверждено, что вклады в процесс спектральной сенсibiliзации в ФТМ молекул органического красителя, находящихся на галогениде серебра и стеарате серебра, соизмеримы.

4. Результаты исследований электрофизических свойств и структурных особенностей стеарата серебра подтверждают наличие процесса высвобождения металлического серебра из слоев стеарата серебра при температурах, близких к температурам проявления скрытого изображения в ФТМ, что, в свою очередь, обеспечивает основной вклад стеарата серебра на проявление скрытого изображения в ФТМ.

5. Адсорбция органического красителя на стеарат серебра приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости полученных образцов, что также может способствовать повышению эффективности световодного ме-

ханизма спектральной сенсibilизации ФТМ за счет некоторого увеличения показателя преломления стеарата серебра.

В заключение автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору Горяеву Михаилу Александровичу за научное руководство данным диссертационным исследованием, а также доктору физико-математических наук, профессору Кастро Арата Рене Алехандро за научное консультирование по отдельным вопросам диссертационного исследования.

Также автор выражает благодарность кандидату физико-математических наук, доценту Лужкову Александру Альбертовичу за активную помощь в написании расчетной программы для определения вклада молекул красителя, находящихся на стеарате серебра, в процесс спектральной сенсibilизации ФТМ, кандидату физико-математических наук Фомичевой Елене Егоровне за помощь в проведении исследований образцов методом ДСК, Долгинцеву Дмитрию Михайловичу за исследования образцов стеарата серебра с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Список литературы

- 1) Алферов, Ж. И., Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – № 8. – С. 937 - 948.
- 2) Лунин, Л. С. Многокомпонентные полупроводниковые гетероструктуры. Сборник лекций. Учебно-методическое пособие /Л. С. Лунин, А. Е. Казакова // Новочеркасск Южно-Российский Государственный Политехнический Университет имени М. И. Платова, 2016. – 147 С.
- 3) Boyle, W. S. Nobel lecture: CCD – An extension of men’s view / W. S. Boyle // Reviews Modern Physics. – 2010. – Vol. 82. – №3. – P. 2305 - 2306.
- 4) Gratzel M. Photoelectrochemical cells / M. Gratzel // Nature. – 2001. – Vol. 414, – P. 338 - 344.
- 5) Gratzel, M. Dye - sensitized solar cells / M. Gratzel // Journal of Photochemistry and Photobiology. – 2003. – Vol. 4. – P. 145 - 153.
- 6) Горяев, М. А. Термопроявляемые фотоматериалы на основе неорганических систем / М. А. Горяев // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1991. – Т. 36. – № 5. – С. 421 - 430.
- 7) Morgan, D. A. 3M's Dry Silver technology — an ideal medium for electronic imaging / D. A. Morgan // Journal of Photographic Science. – 1993. – Vol. 41. – № 1. – P. 108 - 109.
- 8) Горяев, М. А. Управление фотохимической чувствительностью термически проявляемых серебряных материалов / М. А. Горяев // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – № 6. – С.963 - 966.
- 9) Горяев, М. А. Сенсбилизация серебряных термопроявляемых фотоматериалов в ближней инфракрасной области / М. А. Горяев, Б. И. Шапиро // Журнал научной и прикладной фотографии. – 1997. – Т. 42. – № 2. – С. 65 - 67.

- 10) Горяев, М. А. Световодный механизм спектральной сенсibilизации красителями фотопроцессов в системе полупроводник - диэлектрик / М. А. Горяев // Письма в Журнал технической физики. – 1994. – Т. 20. – № 21. – С. 40 - 43.
- 11) Горяев, М. А. Сенсibilизация фотопроцессов в регистрирующих средах // Физика неупорядоченных и наноструктурированных оксидов и халькогенидов металлов / М. А. Горяев // Изд. Российского Государственного Педагогического Университета имени А. И. Герцена. СПб. – 2011. – С. 306 - 326.
- 12) Завлин, П. М. Термопроявляемые фотографические материалы на основе органических солей серебра / П. М. Завлин // Соревский образовательный журнал. – 1998. – № 1. – С. 56 - 60.
- 13) Горяев, М. А. Электропроводящие свойства стеарата серебра с адсорбированным красителем родамином 6Ж / М. А. Горяев, А. П. Смирнов // Материалы XIV Международной конференции «Физика диэлектриков 2017». – 2017. – С. 61 - 63.
- 14) Акимов, И. А. Сенсibilизированный фотоэффект / И. А. Акимов, Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин // изд. М.: Наука, 1980. – 384 С.
- 15) Джеймс, Т. Х. Теория фотографического процесса / Т. Х. Джеймс // Л: Химия, 1980. – 672 С.
- 16) Ермолаев, В. Л. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе // В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Е. Н. Бодунов // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – № 3. – С. 279 - 299.
- 17) Шапиро, Б. И. Химические проблемы инфракрасной сенсibilизации фотографических материалов / Б. И. Шапиро // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – №3, – С. 255 - 279.
- 18) Акимов, И. А. Фотопроцессы в полупроводниках с адсорбированным красителем / И. А. Акимов, М. А. Горяев // Журнал физической химии. – 1984. – Т.58. – № 5. – С. 1104 - 1107.
- 19) Горяев, М. А. Сенсibilизация красителями фотопроцессов в системе диэлектрик – полупроводник // М. А. Горяев, А. П. Смирнов // Сборник материалов

VIII Международной конференции по фотонике и информационной оптике Сборник научных трудов. Министерство науки и высшего образования российской федерации, Российская академия наук, Государственная корпорация по атомной энергии "Росатом", Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"2019. – С. 607 - 608.

20) Горяев, М. А. Физические основы фотохимии твердого тела. Фотолиз неорганических твердых тел /М. А. Горяев // Saarbrucken: LAP Lambert, 2013. – 144 С.

21) Горяев, М. А. Квантовый выход и спектры люминесценции красителей в адсорбированном состоянии / М. А. Горяев // Оптика и спектроскопия. – 1981. – Т. 51. – № 6. – С. 1016 - 1020.

22) Алфимов, М. В. Фото- и термоинициированное образование J- и H- агрегатов в аморфных дисперсиях карбоцианинового красителя / М. В. Алфимов, А. А. Штыкова, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40. – №1, – С. 21 - 24.

23) Захарова, Г. В. J-агрегация этилмезозамещенных карбоцианиновых красителей в полимерных пленках / Г. В. Захарова, А. Р. Комбаев, А. К. Чибисов // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38. – №3. – С. 211 - 214.

24) Тюрин, А. В. Взаимодействие молекулярных и полимолекулярных форм красителя / А. В. Тюрин, В. П. Чурашов, С. А. Жуков, Л. И. Манченко, Т. Ф. Левицкая, О. И. Свиридова // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104. – № 1, – С. 97 - 103.

25) Шапиро, Б. И. Металлокомплексные J - агрегаты полиметиновых красителей как фотосенсоры в органической электронике / Б. И. Шапиро, А. Д. Некрасов, Е. В. Манулик // Сборник материалов VI международной конференции по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. М. Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ. 2017. – с. 64 - 65.

26) Некрасов, А. Д. Люминесцирующие металлокомплексные J - агрегаты полиметиновых красителей для фотоники и оптоэлектроники / А. Д. Некрасов, Б. И. Шапиро, В. С. Кривобок, В. С. Лебедев // Материалы VII Международной

конференции по фотонике и информационной оптике, Национальный Исследовательский Ядерный Институт МИФИ. 2018. – С. 56 - 57.

27) Авдеева, В. И. J - агрегация тиакарбоцианина в водно-желатиновых растворах / В. И. Авдеева, Б. И. Шапиро // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – №6. – С. 467 - 471.

28) Рожкова, Л. В. Спектральная сенсбилизация смешанными J-агрегатами в ИК - области спектра / Л. В. Рожкова, Б. И. Шапиро // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2003. – Т. 48. – №1. – С. 58 - 66.

29) Гузенко, А. Ф. Адсорбция модификаторов на поверхность микрокристаллов AgBr / А. Ф. Гузенко, Л. В. Колесников // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65. – № 6. – С. 1470 - 1474.

30) Тюрин, А. В. Взаимодействие фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм красителя, адсорбированных на поверхности микрокристаллов AgHal / А. В. Тюрин, С. А. Жуков, Ю. Н. Берков, А. А. Ахмеров, П. В. Зеленин // Вестник Хмельницкого Национального Университета. – 2010. – №915. – вып. 14. – С. 70 - 75.

31) Гузенко, А. Ф. Взаимодействие тиакарбоцианиновых полиметиловых красителей с поверхностью зольей бромида серебра / А. Ф. Гузенко, А. Л. Юдин, Н. А. Яцына, Л. В. Колесников // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – № 5. – С. 367 - 372.

32) Бричкин, С. Б. Гибридная наносистема нанокристалл AgHal – краситель в обратных мицеллах АОТ / С. Б. Бричкин, Т. М. Осипова, Т. М. Николаева, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – № 6. – С. 442 - 448.

33) Спирин, М. Г. Размерный эффект светочувствительности в нанокристаллах галогенидов серебра, полученных в обратных мицеллах / М. Г. Спирин, С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 6. – С. 22 - 28.

34) Александрова, Е. Л. Влияние фуллерена на фотогенерацию и перенос носителей заряда в трифениламинсодержащих полиимидах / Е. Л. Александрова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36. – № 11. – С. 1384 - 1387.

- 35) Акимов, И. А. Спектральная сенсбилизация фотопроводимости фуллерена органическими красителями / И. А. Акимов, А. М. Мешков, А. И. Толмачев // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т. 100. – № 5. – С. 759 - 761.
- 36) Давиденко, Н. А. Сенсбилизация электрооптического эффекта мероцианиновым красителем в полимерах производных азобензола / Н. А. Давиденко, И. И. Давиденко, И. А. Савченко, А. Н. Попенака, Н. А. Дервянко, А. А. Ищенко, А. В. Кулинич // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – № 2. – С. 154 - 157.
- 37) Акимов, И. А. Способы внутреннего растривания фототермопластических материалов с инъекционной сенсбилизацией / И. А. Акимов, И. Ю. Денисюк, И. Л. Кисловский, А. М. Мешков // Оптический журнал. – 1998. – Т. 65. – № 3. – С 16 - 24.
- 38) Акимов, И. А. Сенсбилизированный фотоэффект в многокомпонентных полупроводниковых структурах / И. А. Акимов, И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков // Оптический журнал. – 1998. – Т. 65. – № 12. – С. 118 - 123.
- 39) Гедири, А. Возобновляемые источник энергии – новая энергетическая революция / А. Гедири // Вестник Российского Университета Дружбы Народов, серия Экономика. – 2012. – №1. – С. 98 - 104.
- 40) Попель, О. С. Возобновляемые источники энергии: роль и место в современной и перспективной энергетике /О. С. Попель // Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 95 - 106.
- 41) Cendula, P. Education of photovoltage origin and charge transport in Cu₂O heterojunctions for solar energy conversion / P. Cendula, M. T. Mayer, J. Luo, M. Gratzel // Journal Sustainable Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 3. – № 10. – P. 2873 - 2874.
- 42) Gratzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells / M. Gratzel // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 44. – P. 6841 - 6851.
- 43) Сычев, В. В. Нанотехнологии для энергосбережения: прогноз наиболее значимых областей исследования / В. В. Сычев // Российский химический жур-

нал (Журнал Российского Химического общества имени Д. И. Менделеева), – 2008. – Т. LII. – № 6. – С. 118 - 128.

44) Liu, Y. Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22% / Y. Liu, S. Akin, L. Pan, R. Uchida, N. Arora, J. V. Milic, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A. R. Uhl, Sh. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Ibragim Dar, M. Gratzel. // Journal Science Advances. – 2019. – 5. – Vol. 6. – P. 2543 - 2550.

45) Zhang, D. A molecular photosensitizer achieves a Voc of 1.24V enabling highly efficient and stable dye-sensitized solar cells with copper (II/I)-based electrolyte / D. Zhang, M. Stojanovic, Ya. Ren, Yi. Cao, F. T. Eickemeyer, E. Socie, N. Vlachopoulos, J.-E. Moser, Sh. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel. // Journal Nature Communications. – 2021. – Vol. 12. – P. 1 - 10.

46) Горяев, М. А. Технология физического эксперимента: сенсibilизированная фотопроводимость / М. А. Горяев, И. О. Попова, А. П. Смирнов // Физическое образование в ВУЗах. – 2015. – Т. 21. – №2. – С. 103 - 108.

47) Малюков, С. П. Моделирование поглощения солнечного излучения пленкой TiO₂ в сенсibilизированным красителем солнечном элементе. / С. П. Малюков, А. В. Саенко // Известия Южного Федерального Университета, технические науки. – 2010. – № 12. – С. 148 - 153.

48) Малюков, С. П. Исследование спектра поглощения красителя эозина для применения в солнечных элементах на основе TiO₂ / С. П. Малюков, А. В. Саенко // Известия Южного Федерального Университета. – 2011. – № 4. – С. 98 - 102.

49) Luque, A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / A. Luque, S. Hedegus // England, Wiley, 2003. – 1115 P.

50) Селиверстова, Е. В. Влияние процесса переноса энергии электронного возбуждения на фотовольтаические характеристики ячеек Гретцеля / Е. В. Селиверстова, Н. Х. Ибраев, Т. М. Сериков, А. К. Аймуханов // Вестник Казахского Национального Университета, Серия физическая. – 2013. – №1 (44). – с. 29 - 36.

- 51) Завлин, П. М. Термопроявляемые фотоматериалы на основе органических солей серебра / П. М. Завлин, А. Н. Дьяконов, С. С. Мнацаканов и др. // Техника кино и телевидения. – 1990. – №7. – С. 9 - 16.
- 52) Комар, В. Г. Сравнение цифровых и киноплёночных систем кинематографа / В. Г. Комар // Мир техники кино. – 2006. – Т. 2. – С. 7 - 12.
- 53) Sahuun, M. R. V. Thermally Developable Photographic Materials (TDPM): a review of the state-of-the-art in mechanistic understanding / M. R. V. Sahuun // Journal of imaging science and technology. – 1998. – Vol. 42. – №1. – P. 23 - 30.
- 54) Горяев, М. А., Колесова, Т. Б., Шапиро, Б. И. и др. Способ изготовления композиции регистрирующего слоя термопроявляемого фотоматериала. Патент РФ № 2041483. – 1995.
- 55) Morgan, D. A. New copabilily with dry silver recording materials / D. A. Morgan // Journal of Imaging Technology. – 1987. – Vol. 13. – №1. – P. 4 - 7.
- 56) Колесова, Т. Б. Термопроявляемые фотоматериалы на основе солей серебра / Т. Б. Колесова, М. А. Горяев, Ю. Е. Усанов и др. // Тезисы докладов II Всесоюзной конференции «Оптическое изображение и регистрирующие среды» Л: Государственный Оптический Институт. – 1990. – Т. 2. – С. 110 - 111.
- 57) Hayashi, Y. Spectral sensitization of thermally processed film by cyanine dyes / Y. Hayashi, S. Ogawa, M. Sanada, R. Hirohaski // Journal of Imaging Science. – 1989. – Vol. 33. – №4. – P. 124 - 128.
- 58) Горяев, М. А. Спектральная сенсбилизация фототермографических материалов и оптические свойства стеарата серебра / М. А. Горяев, А. П. Смирнов // Известия Российского Государственного Педагогического Университета имени А. И. Герцена. – 2012. – № 144. – С. 29 - 36.
- 59) Андреев, В. М. О стабильности термически проявляемых слоев "Драй серебря" и изображения на них / В. М. Андреев, Э. Б. Князева, С. И. Потапович, А. Ф. Юрченко // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии, – 1988. Т. 33. – № 5. – С. 365 - 368.
- 60) Андреев, В. М. Фотографический процесс на солях серебра с термическим проявлением / В. М. Андреев, Е. П. Фокин, Ю. И. Михайлов, В. В. Болдырев

// Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1979. Т. 24. – № 4. – С. 311 - 316.

61) Шарафутдинов, М. Р. IN SITU исследование термического разложения карбоксилатов серебра с использованием синхротронного излучения /М. Р. Шарафутдинов, Б. Б. Бохонов // Сочи, Симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. Тезисы докладов. – 2007. – Т. 2. – С. 223 - 224.

62) Dong, J. Silver carboxylate nanostructure nucleation and growth on AgBr microcrystal / J. Dong, David R Whitcomb, Alon V McCormick and H Ted Davis // Journal Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – №7. – P. 592 - 600.

63) Lee, S. J. Controlled Growth of layered silver stearate on 2D and 3D surface / S. J. Lee, S. W. Han, Kwan Kim // Electronics and Telecommunications Research Institute Journal. – 2003. – Vol. 25. – №6. – P. 517 - 522.

64) Lee, S. J. Structure and thermal behavior of a layered silver carboxylate / S. J. Lee, S.W. Han, H. J. Choi and Kwan Kim // Journal of Physical Chemistry. – 2002. – Vol. 106. – P. 2892 - 2900.

65) Blanton, T. N. An exafs study of photographic development in thermographic films / T. N. Blanton, D. R. Whitcomb and S. T Misture // Journal Powder Diffraction. – 2007. – Vol. 22. – Issue 2. P. 122 - 125.

66) Гайфутдинова, Д. Н. Исследование ионных слоев при фазовых переходах мезоморфного стеарата серебра /Д. Н. Гайфутдинова, Е. А. Сергеева, В. И. Коваленко // Сборник Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар - Ола МарГТУ. – 2001. – Вып. 9, ч.2. – С. 213 - 215.

67) Михайлов, Ю. И. Твердофазные химические реакции для синтеза серебряных наноструктур / Ю. И. Михайлов, Ю. М. Юхин, Б. Б. Бохонов // Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии, IX Международная научная конференция в Северо - Кавказском Государственном Техническом Университете. – 2009. – С. 427 - 428.

68) Aoki, K. Charge transfer reactions of silver stearate coated nanoparticles in suspensions /K. Aoki, J. Chen, N. Yang and H. Nagasawa // Journal Langmuir. – 2003. – 19. – Vol. 23. – P. 9904 – 9909.

- 69) Stephens, P. Structure determination of the silver carboxylate dimer [Ag(O₂C₂₀H₃₉)]₂, silver arachidate, using powder X-ray diffraction methods / P. Stephens, J. Kaduk, T. Blanton, D. Whicomb, S. Misture, M. Rajeswaran // *Journal Powder Diffraction*. – 2012. – Vol. 27. – №2. – P. 99 - 103.
- 70) Гвоздев, А. Е. Слоистые соединения типа сэндвич с органическим диэлектриком: возможный новый класс квазидвумерных проводников / А. Е. Гвоздев // *Украинский физический журнал*. – 1979. – Т. 24. – С. 1856 - 1866.
- 71) Janata, E. First Clusters of Ag⁺ Ion Reduction in Aqueous Solution / E. Janata, A. Henglein and B. G. Ershov // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – №. 42. – P.10888 - 10890.
- 72) Zou, C. Mechanism of latent image formation in photothermographic silver imaging media / C. Zou, M. R. V. Sahyun, B. Levy, N. Serpone // *Journal of imaging science and technology*. – 1996. – Vol. 40. – P. 94 - 103.
- 73) Беляева, А. Г., Говорков, А. Л., Горяев, М. А., Гулькова, И. М., Колесова, Т. Б., Тимохина, М. Н., Усанов, Ю. Е.. Способ изготовления композиции регистрирующего слоя термопроявляемого материала. Патент РФ № 2054705. – 1996.
- 74) Иоффе, Б. В. Рефрактометрические методы химии / Б. В. Иоффе // Л.: Изд. «Химия», 1983. – 352 С.
- 75) Сахарова, М. С. Иммерсионный метод минералогических исследований / М. С. Сахарова, Ю. А. Черкасов // Изд. Московского Университета, 1970. – 90 С.
- 76) Горяев, М. А. Технология физического эксперимента: Оптические свойства твердых тел / М. А. Горяев, А. П. Смирнов // *Физическое образование в ВУЗах*. – 2014. – Т. 20. – №2. – С. 164 - 168.
- 77) Смирнов, А. П. Измерение показателей преломления порошкообразных твердых тел / А. П. Смирнов // *Материалы молодежной научной конференции «Физика и прогресс»*. Санкт - Петербургский Государственный Университет. – 2009. – С. 93 - 94.
- 78) Горяев, М. А. Рефрактометрия порошкообразных твердых тел / М. А. Горяев, А. П. Смирнов // *Материалы XI Международной учебно-методической конфере-*

ренции «Современный физический практикум». Белорусский Государственный Педагогический Университет имени М. Танка. – 2010. – С. 225 - 227.

79) Анисимов, К. Г., Анисимова, Е. А., Волков, В. И.. Иммерсионная жидкость для оптических исследований. Патент РФ № 2134708. – 1999.

80) Гусев, Ю. А. Основы диэлектрической спектроскопии / Ю. А. Гусев // Учебное пособие. Казань, 2008. –112 С.

81) Kremer, K. Broadband dielectric spectroscopy / K. Kremer, A. Schonhals // Springer, Berlin Heidelberg, 2003. – 729 P.

82) Стецюра, Г. Г. Интерферометр Маха - Цендара как средство выполнения быстрых распределенных вычислений / Г. Г. Стецюра // Журнал радиоэлектроники. – 2013. – №1. – С. 1 - 9.

83) Тонков, М. В. Фурье – спектроскопия – максимум информации за минимум времени / М. В. Тонков // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – №1. – С. 83 - 88.

84) Емелина, А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А. Л. Емелина // Лаборатория химического факультета, МГУ, 2009. – 42 С.

85) Харитоновна, Е. П. Задача. Основы сканирующей дифференциальной калориметрии // Е. П. Харитоновна // Кафедра физики полимеров и кристаллов МГУ, Москва, 2010. – 17 С.

86) Большаков, В. Н. Устройства и регистрирующие среды для экспрессного вывода из ЭВМ полутонковых изображений / В. Н. Большаков, М. А. Горяев // Оптико - механическая промышленность. – 1991. – № 11. – С. 68 - 73.

87) Головина, А. П. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ / А. П. Головина, Л. В. Левшин // М.:Химия, 1978. – 248 С.

88) Горяев, М. А. Метод определения спектрально-люминесцентных характеристик порошкообразных систем / М. А. Горяев // Письма в Журнал технической физики. – 1980. – Т.6. – Вып. 11. – С.1132 - 1135.

89) Горяев, М. А. Методы исследования в физике конденсированного состояния / М. А. Горяев, И. О. Попова, А. П. Смирнов // СПб, Фора принт, 2015. – 96 С.

- 90) Горяев, М. А. Технология физического эксперимента: спектры и квантовый выход люминесценции / М. А. Горяев, И. О. Попова, А. П. Смирнов // Физическое образование в ВУЗах. – 2015. – Т. 21. – №4. – С. 39 - 48.
- 91) Горяев, М. А. Люминесценция адсорбированного на стеарате серебра красителя и сенсбилизация фототермографических материалов / М. А. Горяев, А. П. Смирнов // Известия Российского Государственного Педагогического Университета имени А. И. Герцена. – 2015. – №173. – С. 50 - 54.
- 92) Горяев, М. А. Определение квантового выхода люминесценции светорассеивающих объектов / М. А. Горяев // Журнал прикладной спектроскопии. – 1982. – Т. 36. – Вып. 2. – С. 245 - 249.
- 93) Иванов, А. П. Оптика светорассеивающих сред / А. П. Иванов // Изд. «Наука и техника», 1969. – 591 С.
- 94) Pathak, K. D. Molecular polarisation in solids / K. D. Pathak, B. V. Bhide // Journal of Indian Chemistry Society. – 1953. Vol. 30. – P. 47 - 70.
- 95) Жукова, Л. В. Инфракрасные кристаллы. Теория и практика /Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. Д. Салимгареев // Изд. Учебного методического центра УПИ, 2015. – 215 С.
- 96) Кастро, Р. А. Недебаевский диэлектрический отклик в монолитных слоях стеарата серебра / Р. А. Кастро, М. А. Горяев, А. П. Смирнов // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 2. – С. 255 - 259.
- 97) Андреев, В. М. Исследование реакций термического и фотохимического разложения карбоксилатов серебра и их применение в фотоматериалах // Диссертация на соискание кандидата химических наук, 02.00.04 / Андреев Валерий Михайлович. Новосибирск, 1982. – 151 С.
- 98) Солодуха, А. М. Особенности прыжковой электропроводности в тонких слоях триоксида вольфрама / А. М. Солодуха // Вестник Воронежского Государственного Университета, серия: физика, математика. – 2005. – №2. – С. 70 - 76.
- 99) Austin, J. G. Polarons in crystalline and non-crystalline materials /J. G. Austin, N. F. Mott // Advances in Physics. – 1969. – Vol. 18. – №71. – P. 41 - 102.

- 100) Гутенев, М. С. Дисперсия диэлектрической проницаемости халькогенидных стекол в широком диапазоне частот / М. С. Гутенев // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9. – №3. – С. 291 - 301.
- 101) Afifi, M. A. Ac conductivity and dielectric properties of amorphous In₂Se₃ films / M. A. Afifi, A. E. Bekheet, E. Abd Elwahhab, H. E. Atyia // Journal Vacuum. – 2001. – Vol. 61. – P. 9 - 17.
- 102) Козлов, Н. А. Физика полимеров /Н. А. Козлов, А. Д. Митрофанов // Владимирский Государственный Университет, 2001. – 345 С.
- 103) Энциклопедия полимеров М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – 274 С.
- 104) Goryaev, M. A. Dielectric properties and structure particularity of silver stearate /M. A.Goryaev, R. A. Castro, A. P. Smirnov // Journal of Physics: Conference series. – 2014. – Vol. 572. – P. 012041 - 012046.
- 105) Smirnov, A. P. Low frequency dielectric relaxation in the silver stearate layers / A. P. Smirnov, R. A. Castro, M. A. Goryaev // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – Vol. 47. – № 5. – Ч.5. – P. 16 - 20.
- 106) Havriliac, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers / S. Havriliac, S. Negami // Journal Polymer. – 1967. – Vol. 8. – P. 161 - 210.
- 107) Goryaev, M. Luminescence of organic sensitizing dyes adsorbed on silver stearate // М. Goryaev, A. Smirnov // В сборнике: AIP Conference Proceedings. XV, International conference. – 2020. – P. 030007 - 030012.
- 108) Goryaev, M. A., Smirnov, A. P. Dye – sensitized photoprocesses in “Silver stearate – silver bromide” system / М. А. Goryaev, А. Р. Smirnov // Physics of Complex Systems. – 2020. – Т. 1. – № 1. – P. 10 - 14.
- 109) Иванов, А. П., Предко К. Г. Оптика люминесцирующего экрана / А. П. Иванов, К. Г. Предко. // Минск: Наука и техника, 1984. – 271 С.
- 110) Standardization in Spectrophotometry and Luminescence Measurements. Ed.by K. D.Mielens et al.-Washington:NBS, 1977. – 151 P.

- 111) Горяев, М. А. Формирование фотографических свойств термопроявляемых фотоматериалов на основе солей серебра / М. А. Горяев, Т. Б. Колесова, М. Н. Тимохина, И. М. Гулькова // Сборник научных трудов НИИхимфотопроект М. – 1992. – С. 67 - 77.
- 112) Bakirdere, S. Molecular characterization of silver – stearate nanoparticles (AgStNPs): A hydrophobic and antimicrobial material against foodborne pathogens / S. Bakirdere, M. Tashin Yilmaz, F. Tornuk, S. Keyt, A. Yilmaz, O. Sagdic, B. Kocabas. // Food Research International. – 2015. – Vol. 76. – P. 439 - 448.
- 113) Смирнов, А. П. Пути сенсibilизации красителями структуры «Стеарат серебра – бромид серебра» // А. П. Смирнов, М. А. Горяев, А. А. Лужков // Сборник материалов X Международной конференции по фотонике и информационной оптике, сборник научных трудов. Министерство науки и высшего образования российской федерации, Российская академия наук, Государственная корпорация по атомной энергии "Росатом", Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". – 2021. – С. 201 - 202.
- 114) Goryaev, M. A. Additional dye options for spectral sensitization of photo processes in silver stearate – silver bromide system / M. A. Goryaev, A. P. Smirnov, A. A. Luzhkov // Physics of complex systems. – 2021. – Vol. 2. – №3. – P. 110 - 114.
- 115) Горяев, М. А. Дополнительные пути повышения эффективности спектральной сенсibilизации фототермографических систем / М. А. Горяев // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1998. – Т. 43. – № 3. – С. 1 - 8.
- 116) Castro, R. Dielectric properties and structural features of “silver stearate – adsorbed dye Rhodamine 6G system” / R. Castro, M. Goryaev, A. Smirnov // Smart Nanocomposites. – 2017. – Vol. 8. – № 2. – P. 315 - 317.
- 117) Pike, G. E. Ac conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity / G. E. Pike // Physical Review B. – 1972. – Vol. 6. – №4. – P. 1572 - 1580.
- 118) Смирнов, А. П. Диэлектрическая релаксация и перенос заряда в слоях стеарата серебра с адсорбированным красителем родамином 6Ж / А. П. Смирнов,

Р. А. Кастро, М. А. Горяев, Е. Е. Фомичева // Университетский научный журнал. – 2017. – №27. – С. 69 - 77.

119) Beija, M. Synthesis and applications of Phodamine derivatives as fluorescent probes / M. Beija, C.A.M. Afonso, J.M.G. Martinho // Chemical Society Reviews. – 2009. – Vol. 38. – №8. – P. 2410 - 2433.

120) Nathera A.A. Al-Tememee. Effect of solvents on the dipole moments and fluorescence quantum yield of rhodamine dyes. / Nathera A.A.Al-Tememee, Salwan K.J.Al-Ani, & Ashan A.Abd Alfahdaw // ISESCO Journal of Science and Technology. – 2013. – Vol. 9. – №16. – P. 34 - 42.