

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА**

**ЖУКОВ СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ**

УДК 538.9, 535.36, 535.324

**ФОТОІНДУКОВАНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ  
ТА ЇХ СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ У МІКРОСИСТЕМАХ  
«ЯДРО-ГАЛОГЕНСРІБНА ОБОЛОНКА»**

**01.04.17 — хімічна фізика, фізика горіння та вибуху**

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

ОДЕСА - 2018

**Дисертацією є рукопис**

Робота виконана в науково-дослідному інституті фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, Міністерства освіти і науки України

**Науковий консультант:**

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Тюрин Олександр Валентинович**  
Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова  
завідувач кафедри економічної кібернетики та  
інформаційних технологій

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Свинаренко Андрій Андрійович**  
Одеський державний екологічний університет,  
кафедра вищої та прикладної математики

доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Пелещак Роман Михайлович,**  
Дрогобицький державний педагогічний  
університет імені Івана Франка,  
завідувач кафедри загальної фізики

доктор фізико-математичних наук, доцент  
**Гохман Олександр Рафаїлович,**  
Південноукраїнський державний педагогічний  
університет імені К. Д. Ушинського,  
завідувач кафедри загальної фізики

Захист відбудеться «\_\_» \_\_\_\_ 2018 р. о 14.30 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.08 Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою: м. Одеса, вул. Пастера 27, фізичний факультет, \_\_\_\_\_.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою: м. Одеса, вул. Преображенська, 24.

Автореферат розісланий «\_\_» \_\_\_\_ 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради  
кандидат фізико - математичних наук

О. К. Копійка

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Розробка нових систем, методів і засобів реєстрації, та перетворення електромагнітного випромінювання рентгенівського, видимого та ближнього інфрачервоного (ІЧ) діапазону є актуальною фундаментальною проблемою хімічної фізики та фотохімії і має важливе практичне значення для потреби фотонанотехнологій та оптоелектроніки.

Принципово нові можливості для рішення вказаної проблеми виникають при створенні оптично активних композиційних мікросистем, що поєднують у собі властивості складових компонент, та відповідають сучасним вимогам найкращим чином. Саме такі мікросистеми запропоновані у даній роботі.

У вказаних цілях нами створена гетерофазна мікросистема (ГМС) «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка», вивчення якої є самостійним актуальним завданням, яке сприяє розширенню наших знань про процеси релаксації збудження електромагнітним випромінюванням та взаємодії складових компонент при протіканні фотохімічних реакцій у таких ГМС.

Для того щоб ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» реєструвала електромагнітне випромінювання у рентгенівському, видимому та ближньому ІЧ діапазоні, ядро повинно мати рентгенолюмінесцентні властивості, а оболонка має бути галогенсрібною сполукою, яка містить домішкові нанорозмірні центри та барвники. Склад негалогенсрібного ядра визначається в залежності від конкретної дослідницької задачі або практичної спрямованості ГМС.

У наслідку проведеної роботи по встановленню механізмів релаксації фотозбудження та фотохімічних реакцій у створених по розроблених нами технологіям ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка», запропоновані нові методи підвищення власної чутливості галогенсрібної оболонки (хімічна сенсibiliзація, у тому числі і з газової фази), та розширення області спектральної чутливості за рахунок введення у ГМС органічних барвників (спектральна сенсibiliзація).

При застосуванні принципово нової технології спектральної сенсibiliзації, коли барвник контактує з внутрішньою поверхнею галогенсрібної оболонки, нами отримано розширення області спектральної чутливості ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» до ближньої ІЧ частини спектру.

Отримані у роботі нові знання про фізико-хімічні взаємодії складових ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка», особливостях адсорбції барвників на внутрішній та зовнішній поверхні оболонки галогеніду срібла, механізмів передачі фотозбудження молекулярного барвника та його агрегованих форм оболонці галогеніду срібла, дозволяє встановити нові функціональні можливості для практичного застосування ГМС у рентгенографії, голографії, сенсоричі і т. д.

**Ступінь розробленості проблеми.** Поява в 60-х роках ХХ сторіччя галогенсрібних мікросистем «ядро-оболонка», по вислову Й. Маліновського, відкрила «друге дихання» у системах запису оптичної інформації. З того часу, мікросистеми типу «AgHal<sub>1</sub> ядро- AgHal<sub>2</sub> оболонка» представляють зручну поліфункціональну модель для дослідження різних стадій реєстрації випромінювання оптичного діапазону.

Так Клайн і Мойсар, за дослідженням мікросистеми «AgHal<sub>1</sub> ядро- AgHal<sub>2</sub> оболонка» з різною глибиною залягання центрів хімічної сенсibilізації, вперше довели, що топографія центрів світлочутливості і центрів прихованого зображення (ЦПЗ) збігаються, причому, прояв каталізує лише поверхневими ЦПЗ і її зарощування п'ятьма і більш іонними шарами приводить до втрати поверхневої світлочутливості.

Штюрмер і Блекберн, за використанням радіоактивних міток, електронномікроскопічного і сенситометричного методів, встановили, що центри хімічної сенсibilізації зарощуються там, де вони були утворені при сенсibilізації і нарощування оболонок не змінює міри хімічної сенсibilізації ядер.

Застосування мікросистем типа «AgHal<sub>1</sub> ядро- AgHal<sub>2</sub> оболонка» з внутрішніми і поверхневими центрами хімічної сенсibilізації дозволило встановити, що між поверхневими і об'ємними центрами існує конкуренція за захоплення носіїв заряду.

У вивчення процесів спектральної сенсibilізації істотний вклад внесли роботи Гілмана, в яких використано мікросистеми (МС) типу «AgHal<sub>1</sub> ядро- AgHal<sub>2</sub> оболонка» з внутрішніми центрами хімічної сенсibilізації. Було встановлено, що ефективність трансляції електронів барвника, адсорбованого на поверхні сенсibilізованих оболонок, залежить від редокс-потенціалів барвників – спектральних сенсibilізаторів, що відкрило нетривіальні можливості створення принципово нових світлочутливих систем, що мають глибинну синю світлочутливістю і поверхневу, – спектрально сенсibilізовану барвником.

Незвичайні можливості дослідження десенсibilізації, спектральної сенсibilізації і деградації ЦПЗ мікросистем «AgHal<sub>1</sub> ядро- AgHal<sub>2</sub> оболонка» з внутрішніми центрами світлочутливості були використані Гилманом, який довів, що у відсутності прямого контакту барвника з центром світлочутливості, зникає ефект десенсibilізації барвника і істотно збільшується збереження світлочутливих властивостей фотоматеріалу. В. К. Калентьев встановив, що регресія ЦПЗ також зменшується для внутрішніх центрів. Ці ефекти були використані для створення різних типів фотоматеріалів, у тому числі і інфрачервоних.

Оригінальне використання мікросистеми «ядро-оболонка» для дослідження процесів кристалізації запропонував Маскаські. Він вивчав зростання латеральних (периферичних) оболонок на плоских ЕМК AgBr. В процесі зростання латеральних оболонок Маскаські вводив тонкі прошарки AgBr(I) (0,5 мол.% AgI), що мають характерну низькотемпературну

люмінесценцією в зеленій ділянці спектру. Мікроскопічне спостереження зростаючих плоских МК з латеральними оболонками AgBr та люмінесціюючими прошарками AgBr(I) дозволило встановити механізм зростання плоских МК, пов'язаний з багаторазовим двійникуванням, що приводить до зміни форм зростання плоских МК між трикутним і шестикутним габітусом.

Таким чином, світлочутливі мікросистеми на основі «AgHal<sub>1</sub> ядро- AgHal<sub>2</sub> оболонка» характеризуються рядом нових властивостей, принципово недосяжних при використанні однієї з галогенсрібних компоненти даної мікросистеми.

У 80-х роках ХХ сторіччя з'явилися роботи, в яких у мікросистемі «AgHal<sub>1</sub> ядро- AgHal<sub>2</sub> оболонка» намагаються галогенсрібе ядро замінити на речовину, що не містить срібло. Це дозволило б значно розширити спектр практичних застосувань таких мікросистем, наприклад, для детекторів радіографії, в яких є велика потреба у медицині і техніці, а також голографії для реєстрації об'ємних голограм з високою дифракційною ефективністю і кутовою селективністю.

Властивості таких емульсії, при синтезах яких галогенід срібла осідає на негалогенсрібних зародках вивчав А. В. Крилов. В якості негалогенсрібних ядер застосовували неорганічні сполуки карбоната кадмію, оксиду магнію і цинку та гідрат окиси олова.

Синтез зародкових емульсій карбонату кадмію здійснювали за допомогою реакції подвійного обміну. Композиційні гетерофазні мікросистеми (ГМС) формували при осадженні бромиду срібла одноструміневим методом у присутності негалогенсрібних часток, що заздалегідь диспергували у водно-желатиновому розчині бромистого калію. Емульсії, що містять частки оксидів цинку і магнію, виготовляли із застосуванням ультразвукового диспергування готових порошкоподібних речовин, галогенсрібну компоненту мікрочасток цих систем також синтезували одинструміневим методом.

За даними А. В. Крилова емульсії, що містять CdCO<sub>3</sub> або MgO у якості ядер, не виявили відмінностей у порівнянні з контрольними, лише галогенсрібними. У випадках кристалізації бромиду срібла у присутності оксиду цинку спостерігається десенсибілізація світлочутливості галогеніду.

Перша спроба систематизувати дані по ГМС була зроблена у оглядах Бреслава Ю.А. і Пейсахова В.В., в яких вважалося, що найбільш характерною особливістю подібних композиційних мікрочасток є ізоляція, за допомогою галогенсрібної оболонки, речовини ядра від емульсійного середовища. У них також було наголошено, що у розглянутих роботах не було отримано композиційної мікросистеми, яка є несрібними ядрами з нарощеною на них рівномірними, ізолюючими від емульсійного середовища, галогенсрібними оболонками.

В той же час, дослідження по створенню ГМС «несрібне ядро - AgBr оболонка», вивченню їх властивостей і практичних застосувань почалися і у НДІ фізики ОНУ імені І. І. Мечникова під керівництвом професора В. М.

Білоуса за безпосередньою участю автора даної дисертації. За науковим керівництвом В. М. Білоуса у 1988 та 2001 роках, старшими науковими співробітниками НДІ фізики Ніжнером Д. Г. та Чурашовим В. П. були захищені дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата наук: «Отримання та дослідження фото- та радіографічних емульсій з мікрокристалами типу «несрібне ядро – світлочутлива галогенсрібна оболонка» та «Принципи створення малосрібних фотографічних матеріалів з гетерофазними мікрокристалами для рентгенографії та голографії».

Починаючи з 2004 р., після залишення професором В. М. Білоуса НДІ фізики, роботи у цьому напрямку ведуться під керівництвом професора О. В. Тюрина. Пропонована дисертація присвячена узагальненню отриманих результатів, та пошуку шляхів рішення нез'ясованих фундаментальних питань дослідження гетерофазних мікросистем.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась у рамках тем Науково-дослідного інституту фізики при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова (фундаментальні дослідження):

«Механізми створення та властивості нанорозмірних домішкових центрів у світлочутливих іонних кристалах для запису оптичної інформації» тема №ДР 0103U003768 за 2003-2005 рр;

«Створення та керування мікро- та нанооб'єктами градієнтними світловими полями у конденсованих середовищах» №ДР 0106U001703 за 2006-2008 рр

«Визначення механізмів формування, сенсibilізації та керування мікро- та наноструктурами під впливом світла» №ДР 0109U000930 за 2009-2011 рр;

«Фотоніка неоднорідних світлових полів у конденсованих середовищах з наноструктурами, їх трансформація у фізичних полях» №ДР 0112U001741 за 2012-2014 рр;

«Наносистеми сенсорної електроніки, голографії, біомедицини, альтернативної енергетики, що містять частинки благородних металів та агрегати барвників» №ДР 0115U003207 за 2014-2017 рр.

**Мета дисертаційного дослідження** полягає у створенні ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка», що призначені для реєстрації, та перетворення електромагнітного випромінювання рентгенівського, видимого та ближнього ІЧ діапазону спектру. Встановлення механізмів протікання фізико-хімічних процесів у таких ГМС при їх рентгенівському та оптичному збудженні, а також створення нових методів їх хімічної та спектральної сенсibilізації.

Сформульована мета вимагає послідовного розв'язання наступних дослідницьких завдань:

– встановлення механізмів фотоіндукованих фізико-хімічних реакцій та релаксаційних процесів фотозбудження як у мікрокристалах  $\text{AgBr(I)}$  розподілених у різному зв'язуючому середовищі, так і при адсорбції на їх поверхні барвників, нанорозмірних кластерів  $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ ,  $(\text{Ag}_2\text{O})_m$  та кисню з газової фази;

- розробка технології та створення гомофазних мікросистем (МС) «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка» та ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» у різному зв'язуючому середовищі;

- встановлення механізмів фотоіндукованих фізико-хімічних реакцій та релаксаційних процесів фотозбудження у ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» у різному зв'язуючому середовищі та встановлення методів підвищення ефективності їх практичного застосування у голографії та радіографії;

- вивчення методів хімічної сенсibilізації МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка» та ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка»;

- розробка технології створення спектральносенсibilізованих ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» у різному зв'язуючому середовищі, коли барвник розташовано на внутрішній або на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки;

- встановлення механізмів протікання фотоіндукованих фізико-хімічних реакцій та релаксаційних процесів фотозбудження у спектральносенсibilізованих ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» у різному зв'язуючому середовищі, коли один барвник розташовується на внутрішній, а інший – на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки. Встановлення нових функціональних можливостей для практичного застосування таких ГМС.

**Об'єкт дослідження** – емульсійні мікрочастинки (ЕМК) AgHal, МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка» та ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» хімічно та спектральносенсibilізовані у різному зв'язуючому середовищі. Нанорозмірні кластери при оптичному контакті з барвниками у різних агрегованих станах.

**Предмет дослідження** – фотоіндуковані фізико-хімічні реакції та релаксаційні процеси фотозбудження у ЕМС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка» та ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» хімічно та спектральносенсibilізовані у різному зв'язуючому середовищі.

Механізм нового типу спектральної сенсibilізації ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» коли барвник знаходиться як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки.

Механізми створення під дією світла центрів прихованого зображення (ЦПЗ) у ЕМС AgBr(I) та пов'язані з цим фотохімічні реакції які відбуваються на парних іонних центрах люмінесценції ( $T=77\text{ K}$ ) у зв'язуючому, при хімічній та спектральній сенсibilізації.

Механізм нового типу хімічної сенсibilізації ЕМС AgBr(I) після проведення спектральної сенсibilізації.

Процеси та механізми самодесенсibilізації I-го та II-го роду барвників сенсibilізаторів.

**Методи дослідження.** В дисертації використовуються як експериментальні, так і теоретичні методи дослідження вказаних світлочутливих та модельних мікросистем на їх підґрунті: 1) низькотемпературна ( $4,2 < T < 120\text{ K}$ )

люмінесценція; 2) низькотемпературна люмінесценція з розділенням по часу; 3) вплив ІЧ світла на спектри люмінесценції та збудження люмінесценції; 4) спектри поглинання та відбиття; 5) загальна сенситометрія; 6) спектросенситометрія; 7) електронна мікроскопія.

**Наукова новизна дослідження** полягає в тому, що в ньому здійснено:

***Вперше***

– новий підхід до механізму люмінесценції ЕМК AgBr(I), що дозволяє обґрунтувати складну структуру стоксової полоси зеленої люмінесценції, що обумовлено перекриттям як мінімум двох смуг світіння. Запропоновано нові фізико-хімічні електрон-іонні реакції які описують еволюцію центрів люмінесценції, що дозволяє розглядати «спалах» світіння під дією ІЧ світла та «спалахове розгоряння» або «втому» стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I), як прояв структури центра низькотемпературної люмінесценції який залежить від зв'язуючого середовища;

– встановлена структура центрів зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні барвником, дозволяє обґрунтувати новий механізм релаксації як стоксового фотозбудження ЕМК AgBr(I), так і антистоксового – за участю барвника у різних агрегованих станах;

– запропонований двофотонно-ступеневий механізм антистоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I) який дозволяє розглядати антистоксове світіння ЕМК AgBr(I) як «спалах» люмінесценції, а «спалахове розгоряння» у випадку антистоксової зеленої люмінесценції характеризує взаємодію різних агрегованих форм барвника та має відношення до механізму само десенсибілізації;

– для ЕМК AgBr(I) що містить барвник запропоновані новий метод хімічної сенсибілізації. Нова технологія проведення відновної сенсибілізації з газової фази є актуальною для голографічних ЕМК AgBr(I) та ГМК і МС «ядро-оболонка»;

***Уточнено:***

– запропоновані нові механізми релаксації фотозбудження та протікання фізико-хімічних реакцій у спектрально-сенсибілізованих ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» за умови що барвник розташовано як на внутрішній так і на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки. Встановлено нові функціональні можливості практичного застосування таких ГМС;

– створені ГМС «негалогенсрібре ядро – галогенсрібна оболонка» різного розмірного класу та встановлено особливості їх спектральної сенсибілізації. З'ясовано причину, яка обумовлює «зарощування» аніонного барвника галогенсрібною оболонкою, що у значній мірі впливає не тільки на спектральну сенсибілізацію, а також на збереження властивостей барвників, переважно інфрачервоних;

***Набуло подальшого розвитку:***

– на основі емульсії з ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» запропоновано новий світлочутливий матеріал для реєстрації амплітудно-фазових глибоких тривимірних пропускаючих голограм з високою дифракційною ефективністю та кутовою селективністю. Високі



голографічні показники є наслідком запропонованої методики обробки експонованих шарів з ГМС, яка дозволяє використовувати прозоре до видимого світла негалогенсрібне ядро, для забезпечення фазової складової голограм;

– здійснено новий рентгенографічний процес у якому випромінювання рентгенолюмінесценції ядра поглинається галогенсрібною оболонкою. Таким чином у єдиній ГМС здійснено об'єднання рентгенолюмінесцентного ядра та реєструючої галогенсрібної оболонки. При цьому, ГМС отримує ряд переваг у порівнянні з традиційними системами реєстрації рентгенівського випромінювання – «посилюючий екран – галогенід срібла», а саме: забезпечує економію срібла та не має потреби у застосуванні посилюючих екранів; виключає похибки зображення, які пов'язані з нерівномірним притисненням підсилюючих екранів; збільшує розрізнявальну здатність, що пов'язано з геометрією системи та відсутністю гранулярності екрану.

**Теоретичне і практичне значення одержаних результатів** для емульсій ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» реалізовано новий спосіб спектральної сенсibilізації, при якому барвник може бути адсорбовано як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні світлочутливої оболонки, що дозволяє застосовувати у одній ГМС, як найменше два барвника (з внутрішньої та зовнішньої поверхні оболонки). На основі ГМС отримані світлочутливі фотоматеріали, які можуть бути застосовані для реєстрації тривимірних пропускаючих голограм з дифракційною ефективністю  $\sim 65\%$  та кутовою селективністю менше одного градуса. На основі ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» створені детектори радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінювання на рівні крапкових зразків вітчизняних та закордонних систем «посилюючий екран – фотоматеріал». Розширена область спектральної чутливості ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» за рахунок зняття ефекту самодесенсibilізації. Адсорбція барвника на внутрішній поверхні світлочутливої оболонки дозволяє уникнути контакту барвника з оточуючим емульсійним середовищем та покращити збереження властивостей спектральносенсibilізованих ГМС. Хімічна сенсibilізація газоподібним киснем ЕМК  $\text{AgBr(I)}$ , що містять барвник, підвищує спектральну чутливість емульсії у смугі поглинання J-агрегатів аніонного барвника.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати, положення і висновки, що виносяться на захист, отримано здобувачем особисто. У роботах, опублікованих у співавторстві з В. М. Білоусом [1-15], та з авторами робіт [16, 17, 21] дисертантом, методом люмінесцентної спектроскопії, отримано експериментальні дані та проведено їх аналіз. У роботах [18-20, 22 - 31], опублікованих у співавторстві особистий внесок дисертанта є визначальним і полягає в тому, що ним здійснено постановку задачі, більшість результатів була отримана та оброблена особисто здобувачем. Більшість доповідей на конференціях здобувачем зроблено особисто.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень, що увійшли до складу дисертаційної роботи, пройшли апробацію на таких

міжнародних наукових конференціях: IS&T's 47th Annual Conference. Rochester, NY, May 15-20, 1994. – [USA], 1994; IS&T's 49th Annual Conference: Final Program and Proceedings. Minneapolis, Minnesota, May 19-24, 1996. – [USA], 1996; IS&T's 50th Annual Conference: A Celebration of All of Imaging. Cambridge, MA, May 18-23, 1997; International Symposium on Silver Halide Imaging: Recent Advances and Future Opportunities in Silver Halide Imaging. Victoria, Vancouver Island, British Columbia, Canada, Oct. 27-30, 1997; ICPS'98: Intern. Congress on Imaging Science. Univ. of Antwerp., Belgium, Sept. 7-11, 1998; Международный симпозиум «Фотография в XXI веке: традиционные и цифровые процессы» Санкт-Петербург, Российский союз научной и прикладной фотографии, 14—16 июня 2006 г.; 2-га Міжнародна науково-технічна конференція (СЕМСТ-2) «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 26-30 червня, 2006 р.; 8th International Conference on Correlation Optics, v. 7008, 700814 (22 April 2008); doi:[10.1117/12.797014](https://doi.org/10.1117/12.797014); 4-та Міжнародна науково-технічна конференція (СЕМСТ-4), Україна, Одеса, 28 червня – 2 липня, 2010 р.; Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, ARMAS 2011, 12-15 May, 2011, Antalya, Turkey; 10-та Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна, Харків, 6 - 9 грудня, 2011; 5-та Міжнародна науково-технічна конференція (СЕМСТ-5), Україна, Одеса, 4-8 червня, 2012 р.; 11-та Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна, Харків, 3 – 6 грудня, 2013 р.; 6-та Міжнародна науково-технічна конференція (СЕМСТ-6), Україна, Одеса, 29 вересня -3 жовтня 2014 р.; “Correlation Optics - 2015”, Ukraine, Chernivtsi, National University, 14-18 September, 2015; 12-та Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна, Харків, 1 – 4 грудня, 2015 р.; 7-а Міжнародна науково-технічна конференція (СЕМСТ-7), Одеса, 30 травня-3 червня 2016 р.; 7th International Conference “Low Temperature Physics”, Ukraine, Kharkiv, 6-10 June, 2016; 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL\*2016), Ukraine, Odessa, 12-15 September, 2016; 13th International Conference “Correlation optics 2017”, Chernivtsi National University, Ukraine, Chernivtsi, 11-15 September, 2017; IX Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники» Харьков-Одесса 2017, ОНУ, 18-23 сентября, 2017, Одесса, Украина; Міжнародна конференція «Актуальні питання фізики конденсованого середовища» До 100-річчя від дня народження А. Ю. Глаубермана, Одеса 2017, ОНУ, 13-16 листопада; 13-та Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» Присвячена 100-річчю з дня народження академіка І. М. Ліфшиця, ХНУ, 5-8 грудня, 2017, Харків, Україна.

**Публікації.** Основні результати роботи викладено в статтях [1-31], опублікованих у фахових міжнародних та українських виданнях, що внесені до переліку наукових фахових видань України, і додатково відображено в матеріалах конференцій, вказаних вище, основні з яких наведені у списку опублікованих праці за темою дисертації [32-49].

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел із 398 найменувань. Дисертація містить рисунків і 7 таблиць. Кожний розділ завершується короткими висновками. Повний обсяг дисертації становить – сторінки, обсяг основного тексту – сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність і доцільність обраної теми дослідження, сформульовано мету і задачі дисертаційної роботи, показано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, визначено об'єкт і предмет досліджень, вказано методи досліджень. Наведено також інформацію щодо апробації результатів досліджень і особистого внеску здобувача.

У **першому** розділі «Світлочутливі мікросистеми на основі галогенідів срібла» розглянуто структуру власних та домішкових дефектів у монокристалах та мікрокристалах галогенідів срібла та механізми створення центрів прихованого зображення (ЦПЗ) у AgHal [1\*, 2\*].

Описана технологія приготування ЕМК AgHal з домішкою йоду, МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка» та ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка». Особливу увагу приділено умовам створення емульсій що містять ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка», які підкоряються «принципу чистоти» - збігу постійних ґраток іонних кристалів ядра та оболонки [3\*].

Наведено технологію хімічної сенсibilізації та механізмів її впливу на світлочутливість емульсій які містять ЕМК AgHal. Розглянуто основні механізми спектральної сенсibilізації, десенсibilізації та самодесенсibilізації ЕМК AgHal барвниками [4\*].

У **другому** розділі «Методики синтезу, сенсibilізації і вивчення фізико-хімічних параметрів світлочутливих мікросистем» наведено експериментальні установки та методики отримання емульсій, що містять зразки світлочутливих систем (контроль за якими здійснювався за допомогою електронної мікроскопії), та проведення їх досліджень у рамках поставленої задачі: ● синтез однорідних емульсій, які містять ЕМК AgHal, їх хімічна та спектральна сенсibilізація;

● синтез емульсій що містять МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка» та їх хімічна сенсibilізація;

● синтез емульсій що містять ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» та їх хімічна і спектральна сенсibilізація;

● спектросенситометричні дослідження ЕМК AgHal, МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка» та ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка»;

● дослідження спектрів люмінесценції проводили з розділенням по часу, як при «неперервному» так і «модульованому» збудженні П-подібними світловим імпульсом тривалістю  $\sim 10^{-4}$  с, та "темновим" інтервалом тривалістю  $\sim 10^{-3}$  с впродовж якого відбувається реєстрація люмінесценції

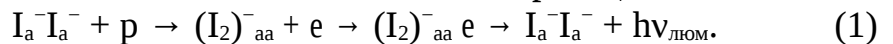
впродовж  $\sim 10^{-4}$  с, після цього, цикл повторюється з частотою 800 Гц та реєструється лише фосфоресценція.

Для емульсій що містять ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» доведено можливість їх практичного застосування для реєстрації рентгенівського випромінювання та запису тривимірних пропускаючих голограм з високою дифракційною ефективністю та кутовою селективністю.

У **третьому** розділі «Механізми низькотемпературної стокової зеленої люмінесценції і фотохімічні реакції утворення ЦПЗ у ЕМК AgBr(I)» розглянуто властивості стокової люмінесценції ЕМК AgBr(I) створених у воді, розчині полівінілового спирту та у желатині у температурному інтервалі від 77 К до 120 К при збудженні світлом у області власного поглинання ЕМК AgBr(I) ( $\lambda < 460$  нм). Показано зв'язок люмінесцентних центрів зі створенням ЦПЗ.

У роботі експериментально підтверджено існування складної структури смуги стокової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I), що обумовлена світінням локалізованого на парному йодному центрі екситону  $I_a^-I_a^-$ , де  $I_a^-$  – іон заміщення у аніонних вузлах кристалічної ґратки AgBr.

Світіння локалізованого на парному йодному центрі екситону викликано наступними процесами. При поглинанні світла в власній області ЕМК AgBr(I) вільні дірки  $p$  локалізуються на парних йодних центрах, вільні електрони  $e$  рекомбінують з локалізованими дірками з випромінюванням кванту зеленого світіння  $h\nu_{\text{люм}}$ . Припускається також, що при локалізації парним йодним центром  $I_a^-I_a^-$  дірки у ЕМК AgBr(I) іони йоду, що розташовані у сусідніх аніонних вузлах кристалічної ґратки, зближуються та виникає молекулярне утворення  $(I_2^-)_{aa}^+$ , аналогічне  $V_K$  – центру у лужно-галоїдних кристалах (ЛГК) [5\*]. Вказане світіння схематично можна описати такою реакцією:



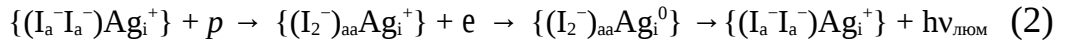
У випадку монокристалів AgBr(I) при  $T \approx 77$  К встановлено, що стокова зелена люмінесценція обумовлена рекомбінацією вільних фотоелектронів із локалізованими на парних йодних центрах дірками з випромінюванням зеленого кванта світла за реакцією (1) (схема Шена-Клазенса).

Але стокова зелена люмінесценція ЕМК AgBr(I), що містять на поверхні желатину та інші поверхнево-активні речовини відбувається при рекомбінації локалізованих електронів з вільними дірками з валентної зони (механізмом Ламбе-Кліка), або при рекомбінації донорно-акцепторних пар які локалізують нерівноважні носії (механізм Вільямса-Пренера).

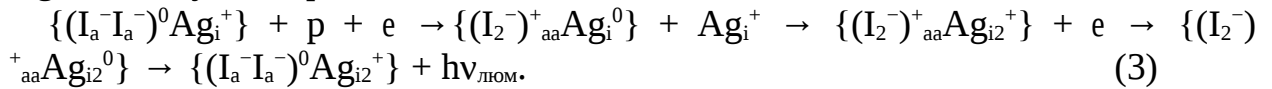
Пояснення відмінності механізму люмінесценції полягає у тому, що контакт поверхні ЕМК AgBr(I) з желатиною сприяє дифузії електронів з об'єму ЕМК AgBr(I) на поверхню, з локалізацією їх на дефектах приповерхневого шару та, при стоковому збудженні, спостерігається рекомбінація донорно-акцепторних пар, дірок на парних йодних центрах з електронами локалізованими поверхнею за тунельним механізмом Вільямса-Пренера [6\*]. Тому, за такою моделлю, визначну роль у стоковому зеленому світінні ЕМК AgBr(I) по тунельному механізму відіграє желатина.

Відповідно до розвинутих у наших роботах уявлень, за локалізацію фотозбудженого електрона з наступною його тунельною рекомбінацією з діркою,

локалізованою на парному йодному центрі відповідає міжвузельний іон срібла  $Ag_i^+$  (тут індекс «i» вказує на міжвузельне розташування іона у кристалічній ґратці ЕМК AgBr(I)), який знаходиться у близькому оточенні парного йодного центру. Саме це утворення розглядається нами як єдиний парний донорно-акцепторний комплекс  $\{(I_a^- I_a^-)^0 Ag_i^+\}$  виникнення світіння на якому, за тунельним механізмом з урахування реакції (1), можливо описати послідовністю реакцій:



При підвищенні температури  $T \geq 77$  К відбувається «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції донорно-акцепторних пар за іонним механізмом обумовленим переміщенням власного дефекту – міжвузельного іону срібла  $Ag_i^+$  за наступною реакцією:



Електрони та дірки, локалізовані на центрах  $\{(I_a^- I_a^-)^0 Ag_{in}^+\}$ ,  $n = 2$ , що виникають при підвищенні температури, залишають спроможність до тунельної рекомбінації з світінням у більш довгохвильовій області спектру, ніж центри  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ .

Справедливість вищенаведених тверджень ілюструє рис. 1, на якому за підвищенням температури спостерігається перетворення зеленого світіння з  $\lambda_{\text{max}} \approx 560$  нм ЕМК AgBr(I), розподілених у воді, в світіння на  $\lambda_{\text{max}} \approx 750$  нм з енергією активації перетворення  $\epsilon \approx 0,13$  еВ, що відповідає енергії активації переміщення міжвузельного іону срібла  $Ag_i^+$  у кристалічній ґратці ЕМК AgBr(I) [7\*]. Відзначимо, що такому випадку, взаємодія ЕМК AgBr(I) з желатиною відсутня.

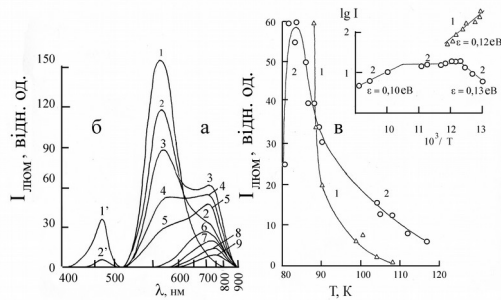


Рис. 1. Люмінесценція ЕМК AgBr(I) у водному середовищі:

а) Спекти люмінесценції при збудженні світлом з  $\lambda = 450$  нм за різних температур Т, К: 1 – 81; 2 – 86; 3 – 88; 4 – 88,5; 5 – 90; 6 – 104; 7 – 108; 8 – 112; 9 – 117,

б) Спектри збудження світіння на  $\lambda_{\text{max}} = 750$  нм (1') та  $\lambda_{\text{max}} = 570$  нм (2') за різних температур Т, К: 1' – 96; 2' – 104,

в) Залежність інтенсивності люмінесценції при збудженні світлом з  $\lambda = 450$  нм від температури у смугах з  $\lambda_{\text{max}}$  (нм): 1 – 560; 2 – 750.

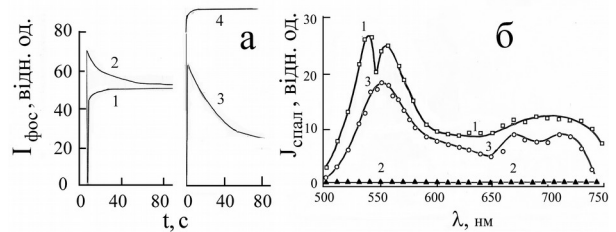


Рис. 2. а) Кінетика зростання інтенсивності люмінесценції на  $\lambda_{\text{max}} \approx 560$  нм за  $T = 77$  К під дією збуджуючого світла з  $\lambda = 450$  нм для ЕМК AgBr(I) розташованих у розчинах: 1 – води; 2 – води з додатково введеною желатиною (5 мол%); 3 – желатини; 4 – желатини з антивуалентом фенілмеркаптотетразолом ( $10^{-3}$  м/м AgBr).

б) Спектральний склад «спалаху» люмінесценції  $J_{\text{спал}} = I_{\text{max}} - I_0$ , стимульованого ІЧ світлом за  $T = 77$  К для ЕМК AgBr(I) отриманих у рзчинах: 1 – води; 2 – води з додатково введеною желатиною (5 мол%); 3 – желатині з антивуалентом фенілмеркаптотетразолом ( $10^{-3}$  м/м AgBr).

Адсорбція молекул желатини на поверхні ЕМК ЭМК AgBr(I) приводить до відновлення поверхневих міжвузельних атомно-молекулярних срібних

центрів  $Ag_{in}^+$ ,  $n = 1, 2$  з утворенням комплексів  $(Ag_{in}^0Ж^+)$ ,  $n = 1, 2$ , які у порівнянні з центрами  $Ag_{in}^+$ ,  $n = 1, 2$ , є більш глибокими уловлювачами для електронів з малим перерізом захоплення та приймають участь у зміні зростанні інтенсивності зеленої люмінесценції у ЕМК  $AgBr(I)$  до стаціонарного рівня, яка характеризується присутністю «спалахового розгоряння», а «спалах» обумовлений звільненням ІЧ світлом електронів з центрів  $Ag_{in}^0$ ,  $n = 1, 2$ , відсутній. Додавання у емульсію антиуалента фенілмеркаптотетразолу, який перешкоджає утворенню комплексів  $(Ag_{in}^0Ж^+)$ , приводить до того, що в зеленій смузі люмінесценції «спалахове розгоряння» зникає, а «спалах» відновлюється рис. 2.

У четвертому розділі «Фізико-хімічні процеси релаксації фотозбудження в  $AgBr(I)$  сенсibilізованих барвником» розглянуто питання спектральної сенсibilізації, коли барвник адсорбується на поверхні ЕМК  $AgBr(I)$  як в молекулярному так і полімолекулярному Н- та J- агрегованих станах, які знаходяться у безпосередньому «оптичному» контакті між собою. Найважливішими питаннями спектральної сенсibilізації ЕМК  $AgBr(I)$ , на які поки що не має відповіді, є 1) «дефіцит енергії», тобто чому енергії фотону, який поглинається барвником-сенсibilізатором  $\sim 1,5$  еВ, достатньо для відновної реакції іонів  $Ag^+$  при створенні ЦПЗ у ЕМК  $AgBr(I)$  з шириною забороненої зони завбільшки  $\sim 2,6$  еВ, та 2) взаємодія фотозбуджених агрегованих станів барвника, що обумовлює процеси «самодесенсibilізації».

Відповіді на поставленні питання отримано нами у комплексних дослідженнях люмінесценції ЕМК  $AgBr(I)$  з адсорбованим на їх поверхні барвником у різних агрегованих станах: за різних температур, додатковому опроміненні ІЧ світлом з  $\lambda_{IЧ} > 1000$  нм і, у першу чергу, при збудженні з області поглинання різних агрегованих станів барвника, коли має місце антистоксова люмінесценція не тільки ЕМК  $AgBr(I)$  а і барвника.

Спектральна сенсibilізація ЕМК  $AgBr(I)$  проводилась аніонним панхроматичним J – агрегуючим барвником – піридиновою сіллю 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етіл-4,5,4',5'-добензокарбоціанінбетаїна за концентрації  $C_{Br} \geq 10^{-4}$  (моль Br/моль  $AgBr$ ), що забезпечує виникнення полімолекулярних форм Н – та J – агрегатів [8\*, 9\*].

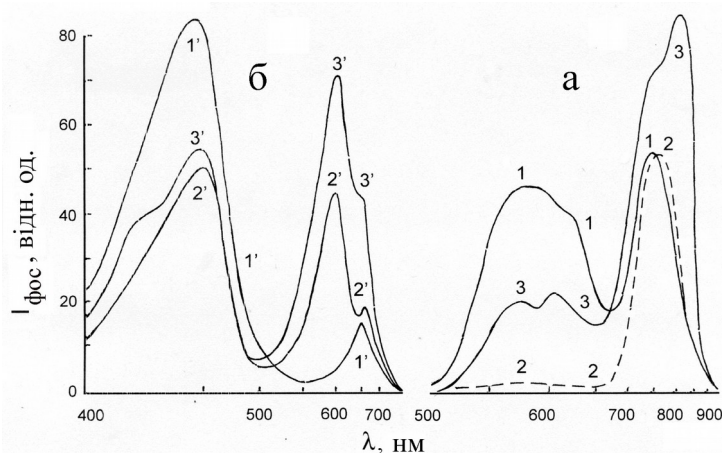


Рис. 3. Спектри низькотемпературної ( $T=77$  К) люмінесценції (а) та збудження люмінесценції (б) ЕМК  $AgBr(I)$  з концентрацією уведеного барвника  $C_{Br} = 10^{-4}$  (моль Кр/моль  $AgBr$ ) (рBr 2).

а) Спектри люмінесценції записані при збудженні світлом довжини хвилі  $\lambda$  (нм): 1, 2 – 450; 3 – 680. Для спектру 2 додатково використовувалось опромінення ІЧ світлом ( $\lambda_{IЧ} > 1000$  нм).

б) Спектри люмінесценції записані для смуг люмінесценції з  $\lambda_{max}$  (нм): 1' – 560; 2' – 750; 3' – 800.

При збудженні ЕМК  $AgBr(I)$  з адсорбованим на їх поверхні барвником монохроматичним світлом з області поглинання його J-агрегату ( $\lambda_{max} \approx 680$  нм), у спектрі люмінесценції спостерігається чотири смуги світіння (рис. 3 крива 1).

Смуга з максимумом на  $\lambda = 540 - 570$  нм, яка обумовлена світінням

$\{(\text{I}_a^-\text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$  центрів, аномально сповільнена флуоресценція молекулярного барвника ( $M_{\text{АСФ}}$ )  $\lambda_{\text{max}} = 610 - 640$  нм, смуга люмінесценції, що обумовлена присутністю  $\{(\text{I}_a^-\text{I}_a^-) \text{Ag}_{i2}^+\}$  центрів з  $\lambda_{\text{max}} \approx 750$  нм, а також смуга з  $\lambda_{\text{max}} \approx 800$  нм яка, на наш погляд, пов'язана з фосфоресценцією молекулярного барвника ( $M_{\text{Ф}}$ ), який знаходиться у безпосередньому «оптичному» контакті з його J-агрегатом.

Відзначимо, що у спектрі люмінесценції при збудженні з J-смуги поглинання барвника ( $\lambda = 680$  нм) спостерігається дві антистоксові смуги світіння: з  $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570$  нм та з  $\lambda_{\text{max}} = 610 - 640$  нм (рис. 3 крива 3). Якщо зелена люмінесценція з  $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570$  нм при антистоксовому збудженні спостерігалась і раніше [10\*, 11\*], то антистоксова аномально сповільнена флуоресценція молекулярного барвника ( $M_{\text{ААСФ}}$ ) з  $\lambda_{\text{max}} = 610 - 640$  нм при фотозбудженні його J-агрегату зареєстрована нами у перше.

При збудженні світлом з області поглинання молекулярного барвника ( $\lambda_{\text{max}} = 610 - 620$  нм) антистоксова люмінесценція ЕМК  $\text{AgBr(I)}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570$  нм) не спостерігається.

Виходячи з результатів комплексних спостережень доведено, що у ЕМК  $\text{AgBr(I)}$  фотозбудження від різних агрегованих форм барвника відбувається передаванням нерівноважних носіїв до ЦПЗ, а антистоксова люмінесценція обумовлена двофотонним механізмом, при якому, одна фотозбуджена J-агрегована форма барвника, тунелюванням електрона, відновлює іон срібла  $\text{Ag}^+$ , або  $\text{Ag}_{i2}^+$ , до атома  $\text{Ag}^0$  або молекули  $\text{Ag}_{i2}^0$ . Створений при цьому, катіон-радикал барвника  $\text{Br}^+$  віддає дірку до ВЗ ЕМК  $\text{AgBr(I)}$ , та відновлюється. Друга фотозбуджена J-агрегована форма барвника (або другий фотон збудження), взаємодіє з раніше утвореним атомом, або молекулою срібла та передає їм свою енергію збудження з переходом електрону до ЗП ЕМК  $\text{AgBr(I)}$ . Передавання фотозбудження від різних станів барвника до ЦПЗ у ЕМК  $\text{AgBr(I)}$  може відбуватися по різному. Виходячи з наших люмінесцентних даних за  $T=77$  К, найбільш ефективно передача відбувається при збудженні J-агрегатів барвника, у меншій мірі вона спостерігається при збудженні молекул барвника та передача нерівноважних електронів при збудженні H-агрегатів барвника практично відсутня.

Наші експериментальні спостереження довели, що за самодесенсибілізацію відповідає передача фотозбудження від J-агрегату до молекулярного барвника, яка реалізується за двома механізмами. У першому випадку фотозбудження від J-агрегату передається безпосередньо молекулярному барвнику, що знаходиться з ним у «оптичному» контакті, та викликає його фосфоресценцію. У механізмі не приймають участь поверхневі срібні центри атомно-молекулярної ступені дисперсності. Це дає змогу припустити, що така рекомбінація відповідає за самодесенсибілізацію I-го роду. Виявлена нами  $M_{\text{ААСФ}}$  барвника, яка викликана передачею фотозбудження від J-агрегату барвника за участю поверхневих срібних центрів атомно-молекулярної ступені дисперсності відображає механізм рекомбінації, що відповідає за самодесенсибілізацію барвника II-го роду.

Для того щоб перевірити запропоновані схеми протікання спектральної сенсibilізації і самодесенсibilізації та керувати цими процесами, особливо у випадку дрібнодисперсної галогенсрібної емульсії нами, за допомогою даної люмінесцентної методики, проведено вивчення впливу іонів срібла та бромиду на спектральну сенсibilізацію ЕМК AgBr(I). Так встановлено, що при невеликих концентраціях іонів срібла на поверхні ЕМК AgBr(I) збудження світлом J-агрегату барвника приводить до значного збільшення фосфоресценції молекулярного барвника з  $\lambda_{\max} = 800$  нм, за рахунок зменшення як антистоксової зеленої люмінесценції центрів  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$  так і  $M_{AAUФ}$  молекулярного барвника. Це свідчить про перевагу самодесенсibilізації I-го роду над сенсibilізацією, саме над процесом передачі фотонів від J-агрегату до ЕМК AgBr(I).

Підвищення концентрації іонів срібла в емульсії приводить до того, що при збудженні J-агрегату барвника, зменшується як  $M_{\Phi}$  молекулярного барвника з  $\lambda_{\max} = 800$  нм, так і самодесенсibilізація I-го роду, та підвищується ефективність передачі електронів та дірок від J-агрегату барвника до галогеніду срібла, яка суттєво підвищує інтенсивність антистоксової люмінесценції  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$  центрів з  $\lambda_{\max} = 540-570$  нм. У цьому випадку – високої концентрації введеного барвника, підвищення спектральної світлочутливості емульсії, пов'язано з підвищенням концентрації іонів срібла [8\*].

Всі отримані нами експериментальні результати що до люмінесценції ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні барвником проілюстровано на зонній схемі електронно-діркових переходів та зображені на рис. 4 для двох випадків збудження світлом: з краю смуги поглинання галогенідів срібла ( $\lambda = 450$  нм) рис. 4,а, та з області поглинання J-агрегованого барвника ( $\lambda = 670 - 690$  нм) рис. 4,б.

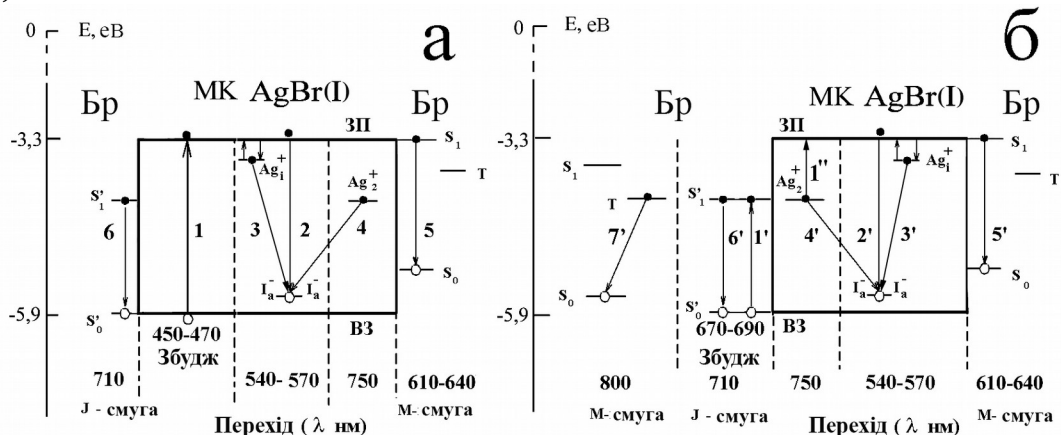


Рис. 4. Зонна схема електронно-діркових переходів у ЕМК AgBr(I) при збудженні світлом з  $\lambda = 450$  нм (а) (перехід 1) та світлом з області поглинання J-агрегату барвника  $\lambda = 670 - 690$  нм (б) (перехід 1').

Довжини хвилі максимумів люмінесценції, яка виникає при рекомбінації носіїв вказані під переходами. ЗП та ВЗ – зона провідності та валентна зона ЕМК AgBr(I) відповідно, енергетичне положення яких вказано по відношенню до нульового енергетичного рівня електрона у вакуумі.

При збудженні ЕМК AgBr(I) світлом з  $\lambda = 450$  нм (перехід 1 на рис. 4,а) нерівноважні дірки з валентної зони (ВЗ) ЕМК AgBr(I) локалізуються на енергетичних рівнях парних йодних  $I_a^- I_a^-$ ,  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$  та центрів  $\{(I_a^- I_a^-)$



$\text{Ag}_{\text{in}}^+$  з  $n = 2$ , розташованих у забороненій зоні (ЗЗ) ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$ , а також на основному енергетичному рівні молекулярного барвника ( $S_0$ ) розташованого у ЗЗ ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$ . Нерівноважні електрони, які виникають у ЗП при збудженні ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$  світлом з  $\lambda = 450$  нм, локалізуються на енергетичних рівнях міжвузельних іонів срібла  $\text{Ag}_i^+$ ,  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$  – та  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_{\text{in}}^+\}$  з  $n = 2$ , – центрів, а також на першому збудженому синглетному рівні молекулярного барвника ( $S_1$ ), що розташовані у зоні провідності (ЗП) або безпосередньо під дном ЗП, та наприкінці – на перший збуджений синглетний рівень J-агрегату барвника ( $S_1'$ ). Рекombінація нерівноважних електронів та дірок, яка спостерігається нами експериментально, ілюструється переходами 2 – 6. Причому переходи 2, 3 відповідають за зелену люмінесценцію, перехід 4 – за тунельну рекombінацію у центрі  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^0) \text{Ag}_{\text{in}}^0\}$  з  $n = 2$ , перехід 5 – за флуоресценцію та  $M_{\text{ACФ}}$  молекулярного барвника, перехід 6 за флуоресценцію та  $J_{\text{ACФ}}$  барвника.

При збудженні ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$  світлом з  $\lambda = 670 - 690$  нм (перехід 1' рис. 4,б) нерівноважні дірки з основного енергетичного рівня  $S_0'$  J-агрегату барвника переходять безпосередньо до ВЗ ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$  та локалізуються на енергетичних рівнях парних йодних  $\text{I}_a^- \text{I}_a^-$ ,  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$  центрів та на основних енергетичних рівнях молекулярного барвника ( $S_0$ ). Нерівноважні електрони з першого збудженого синглетного рівня J-агрегованого барвника ( $S_1'$ ) тунелюють на енергетичні рівні центрів  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_{\text{in}}^+\}$  з  $n = 2$  та триплетний (Т) рівень молекулярного барвника. Виникнення нерівноважних електронів у ЗП ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$  при збудженні світлом з  $\lambda = 670 - 690$  нм, на наш погляд, пов'язано з оптичним збудженням електронів які тунелювали з першого збудженого синглетного рівня J-агрегату барвника  $S_1'$  на енергетичні рівні  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_{\text{in}}^+\}$  з  $n = 2$ , та  $\text{Ag}_{i2}^+$  центрів, які завжди присутні у ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$  за великої концентрації срібла (перехід 1'' рис. 4,б). Випромінювання при рекombінації нерівноважних носіїв, яке експериментально спостерігалось нами, пов'язане з переходами 2' – 7'. Причому переходи 2', 3' відповідають за зелену антистоксову люмінесценцію, перехід 4' – за тунельну рекombінацію у  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^0) \text{Ag}_{\text{in}}^0\}$  з  $n=2$ , перехід 5' – за  $M_{\text{AACФ}}$  барвника, перехід 6' – за  $J_{\text{ACФ}}$  барвника, перехід 7' – за  $M_{\text{Ф}}$  барвника.

Підсумовуючи вище сказане, можливо дістати висновок, що проведені нами дослідження свідчать про те, що у механізмі антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК  $\text{AgBr}(\text{I})$  присутні процеси передачі фотозбудження до центрів зеленого світіння, які відмінні від процесів що обумовлюють стоксову зелену люмінесценцію. Дійсно, при одночасному збудженні монохроматичним світлом з  $\lambda = 450$  та  $\lambda = 670 - 690$  нм інтенсивність стоксової та антистоксової зеленої люмінесценції додаються, що свідчить про незалежність механізмів їх збудження.

Найбільш ефективно передача нерівноважних носіїв відбувається при збудженні J-агрегатів барвника. У меншій мірі передача на  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$ ,  $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_{\text{in}}^+\}$  з  $n = 2$  та  $\text{Ag}_{i2}^+$  спостерігається при збудженні молекул барвника та практично не спостерігається при збудженні його H-агрегатів.

Додаткове підтвердження існуючого механізму передачі фотозбудження у ЕМК AgBr(I) надано у останній частині четвертого розділу яка присвячена вивченню впливу кисню на сенсibiliзацію барвником. Оскільки механізм дії кисню на процес сенсibiliзації та самодесенсибилізації остаточно не встановлено, то відносно нього висловлюються різні припущення. Так, наприклад, у роботах [12\*, 13\*], було встановлено, що десенсибилізуюча дія барвників спостерігається тільки у присутності кисню. При інтерпретації наших експериментальних даних ми дотримувались припущення, висловленого Гамільтоном у [14\*], який пояснює дію  $O_2$  тим, що він впливає на заселеність та звільнення поверхневих рівнів ЕМК AgHal.

Як показали наші дослідження (рис. 5), дію кисню на спектральну сенсibiliзацію ЕМК AgBr(I) не може бути зведено, як було сказано вище, лише до десенсибилізації світлочутливості ЕМК AgBr(I), та його вплив на спектральну сенсibiliзацію ЕМК AgBr(I) не такий однозначний.

У рамках запропонованої моделі (рис. 4) вплив кисню на люмінесцентні та спектросенситометричні властивості ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні барвником, пояснюється таким чином. За звичайних умов молекулярний барвник, адсорбований на поверхні ЕМК AgBr(I) переважно взаємодіє з міжвузельними іонами срібла  $Ag_i^+$ , на що вказує найбільша концентрація проявленого срібла при експонуванні світлом з області поглинання молекулярного барвника (рис. 5 крива 2). У той же час при адсорбції на поверхні ЕМК AgBr(I) J-агрегати барвника переважно взаємодіють з срібними центрами атомно-молекулярної ступені дисперсності  $Ag_{i2}^+$ , та утворюють комплекси  $(Ag_{i2}^+J)$ , які приймають активну участь у генераційно-рекомбінаційних процесах при збудженні їх світлом як з області поглинання ЕМК AgBr(I), так і – J-агрегатів барвника.

При нетривалому (до двох хвилин) знаходженні ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні барвником у атмосфері газоподібного кисню, він, у першу чергу, впливає на іони  $Ag_i^+$ , поряд з яким розташований молекулярні барвники. Присутність кисню приводить до зворотних змін  $Ag_i^+$  у генераційно-рекомбінаційних процесах, і їх концентрація, як захоплювачів для нерівноважних електронів, зменшується при збудженні світлом як з області поглинання ЕМК AgBr(I), так і – молекулярного барвника. Як наслідок, це приводить до тимчасового зростання інтенсивності світіння парних йодних центрів за  $T=77$  К як при стоксовому (галогенід срібла), так і при антистоксовому (J-агрегат барвника) збудженні люмінесценції.

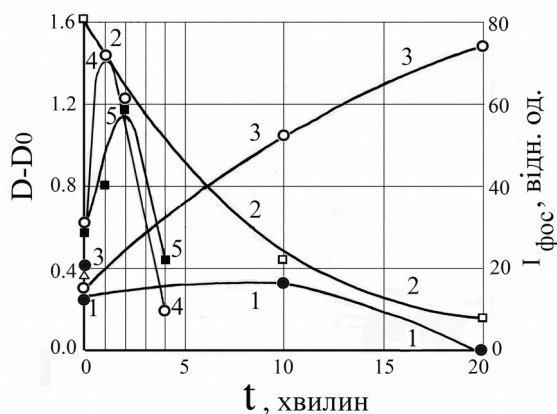


Рис. 5. Залежність оптичної густини потемніння  $D - D_0$  (криві 1, 2, 3) ( $T = 300$  К) та інтенсивність низькотемпературного ( $T = 77$  К) світіння з  $\lambda_{\max} \approx 560$  нм (криві 4, 5), від часу витримки емульсії, що містить ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні барвником у атмосфері газоподібного кисню. Довжина хвилі експонування та збудження світлом  $\lambda$  (нм): 1, 4 – 450, 2 – 590; 3, 5 – 690.

поглинання J-агрегату барвника, концентрація проявленого срібла максимальна (рис. 5 крива 3).

Дійсно, електрон, потрапивши на перший збуджений рівень J-агрегату барвника, вже не перебігає до  $Ag_{i2}^+$ , з подальшим збудженням до ЗП ЕМК AgBr(I) (рис. 4,б перехід 1''), а залишається на розташованому поряд з J-агрегатом барвника молекулою  $Ag_2O$  яка утворилась у наслідку хімічної сенсibilізації, та забезпечує максимальну чутливість емульсії в області поглинання J-агрегату барвника.

У **п'ятому** розділі «Взаємовплив хімічної і спектральної сенсibilізацій ЕМК AgHal» розглянуто процеси взаємодії хімічної та спектральної сенсibilізації ЕМК AgHal. Хімічна сенсibilізація створює додаткові центри світлочутливості. В залежності від типу хімічної сенсibilізації на поверхні ЕМК AgHal з'являються, при відновній сенсibilізації –  $(Ag_2O)_n$ , а при сірчистій –  $(Ag_2S)_n$  нанокластери.

Спектральна сенсibilізація додаванням до емульсії барвників розширює спектральну чутливість ЕМК AgHal. У зв'язку з цим, цілком природно, постає питання про взаємовплив хімічної та спектральної сенсibilізацій при їх сумісній реалізації.

У літературі питанню взаємовпливу хімічної та спектральної сенсibilізацій не приділяється достатньої уваги [15\*]. Більш того, існує стійка думка, що взаємовпливу хімічної та спектральної сенсibilізації не існує.

При спробі пов'язати ефективність спектральної сенсibilізації конкретних ЕМК AgHal з будовою J-агрегуючих барвників, з'являються труднощі обумовлені, у першу чергу, з однобічним підходом до проблеми спектральної сенсibilізації, при якому розглядають або структуру та енергетику барвників у складі J-агрегату, без урахування взаємозв'язку з емульсійною системою (насамперед з домішковими центрами, створеними хімічною

Тривала витримка ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні барвником у атмосфері газоподібного кисню приводить до того, що при взаємодії кисню з  $Ag_{i2}^+$  утворюються молекули  $Ag_2O$ . Це, в свою чергу, приводить до зменшення генераційно-рекомбінаційних процесів за участю  $Ag_{i2}^+$  центрів і, як наслідок, – до зменшення як антистоксової  $\lambda_{\max} \approx 560$  нм так і стоксової  $\lambda_{\max} \approx 750$  нм люмінесценції (рис. 4,б переходи 3' і 4', відповідно). З цим припущенням погоджується і той факт, що за  $T=300$  К та експонуванні світлом з області

сенсibilізацією), або ролі субстрату, без урахування структурних особливостей барвників. На наш погляд, при розгляданні процесів релаксації фотозбудження потрібно врахувати всі складові системи яка містить барвник, поверхню ЕМК AgHal, її дефекти та продукти хімічної сенсibilізації. Це допоможе знайти відповідь на поставлене питання, і саме такій підхід реалізовано у даному розділі. На відміну від четвертого розділу роботи, ми додержувались традиційної послідовності сенсibilізацій при якому спочатку проводили хімічну і тільки потім – спектральну сенсibilізацію для наступних типів емульсій що отримані методом контрольованої двострумєневої емульсифікації у желатині (5 мол%):

Таблиця 1 Типи емульсій

Тип	Розмір кубічних ЕМК AgBr (мкм)	Сірчиста сенсibilізація (м Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / м AgBr)	Відновна сенсibilізація КОН
1	0,05	2 · 10 <sup>-5</sup>	-
2	0,15	10 <sup>-3</sup>	-
3	0,15	-	pH 11

У наслідку сірчистої сенсibilізації на поверхні ЕМК AgBr тип-1 виникають нанокластери сірчистого срібла (Ag<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>, які, при розмірі d < 30 Å та збудженні у спектральному діапазоні 550-650 нм за T=77 К мають максимум люмінесценції на довжині хвилі λ ≈ 780 нм;

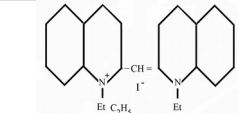
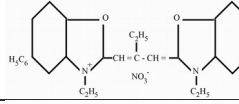
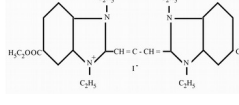
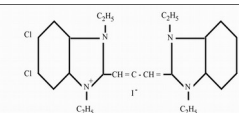
У наслідку сірчистої сенсibilізації на поверхні ЕМК AgBr тип-2 виникають нанокластери сірчистого срібла (Ag<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> які, при розмірі d < 30 Å та збудженні з спектрального діапазону 550-650 нм при T=77 К мають максимум люмінесценції на λ ≈ 820 нм;

У наслідок відновної сенсibilізації на поверхні ЕМК AgBr тип-3 виникають нанокластери (Ag<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>, які, при розмірі d < 30 Å та збудженні у спектральному діапазоні 550-650 нм за T=77 К мають максимум люмінесценції на λ ≈ 820 нм;

Назви та структурні формули барвників, якими було проведено спектральну сенсibilізацію емульсій (таблиця 1) наведено у таблиці 2.

Таблиця 2. Використані барвники

Бр	Назва барвника	Зарядовий стан Бр	Структурна формула Бр
I	Піридинова сіль 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етіл-4,5,4',5'-добензотіакарбоціанінбетаїна	аніонний	
II	Піридинова сіль 3 – γ – сульфопропіл – 1,1',3 – триетіл – 5,5' – дикарбоетоксікарбоціанін	аніонний	
III	Натрієва сіль 3,3' – ді – γ – сульфопропіл – 1,1' – діетіл – 5,5' – дикарбоетоксімідакарбоціанінб	аніонний	

	етаїна		
IV	1,1'-диетіл-2,2' – цианінйодід	катіонний	
V	3,3'-триетіл-5,5' – дифенілоксакарбоцианіннітрат	катіонний	
VI	1,1',3,3' – тетраетіл – 5,5' – дікарбоєтоксімідакарбоцианінйо дід	катіонний	
VII	– 1,1',3,3' – тетраетіл – 5,5',6,6' – тетрахлорімідакарбоцианінйодід	катіонний	

Після проведення всіх технологічних етапів емульсії тип-1 та тип-2 містять ЕМК AgBr з нанокластерами  $(Ag_2S)_n$  та барвники, а емульсія тип 3 – ЕМК AgBr з нанокластерами  $(Ag_2O)_m$  та барвники.

Оскільки за  $T=77\text{ K}$  всі складові системи «нанокластер  $(Ag_2S)_n$  або  $(Ag_2O)_m$ , барвник, поверхня ЕМК AgBr» люмінесціюють, то вивчення процесів релаксації фотозбудження у системі здійснювалось нами при дослідженні спектрів люмінесценції і збудження люмінесценції.

Для емульсії тип-1, яка складається з ЕМК AgBr з поверхневими  $(Ag_2S)_n$  нанокластерами спектри люмінесценції (рис. 6,а, в) та спектри збудження люмінесценції (рис. 6,б, г), як при «неперервному» (рис. 6,а, б) так і «модульованому» збудженні П-подібними світловими імпульсами (рис. 6,в, г).

Як можна побачити з рис. 6,а люмінесценція нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ , адсорбованих на поверхні ЕМК AgBr при збудженні неперервним випромінюванням у області власного поглинання ЕМК AgBr з  $\lambda = 450\text{ nm}$  характеризується випромінюванням з максимумом  $\lambda \approx 780\text{ nm}$ . Максимум збудження такої люмінесценції знаходиться при  $\lambda \approx 600\text{ nm}$  (рис. 6,б). При збудженні світіння таким самим, але «модульованим» світлом, фосфоресценції нанокластерів  $(Ag_2S)_n$  не спостерігається (рис. 6,в, г). Таким чином, люмінесценція що наведена на рис. 6 є цілковито флуоресцентним випромінюванням нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ .

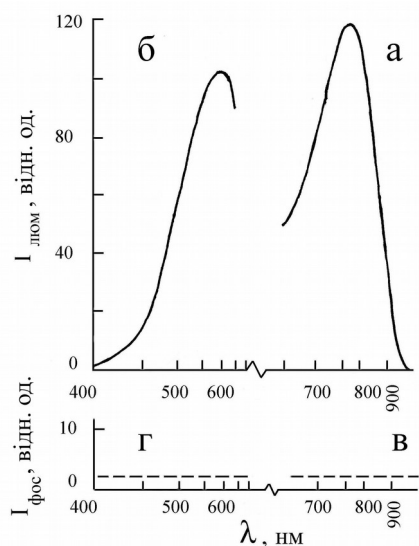


Рис. 6. Спектри люмінесценції (а, в) емульсії тип-1, що не містить барвника при збудженні світлом з області власного поглинання  $\lambda = 450$  нм (а) та спектри збудження люмінесценції на  $\lambda_{\max} = 780$  нм (б, г) при неперервному (а, б) та модульованому (в, г) збудженні.

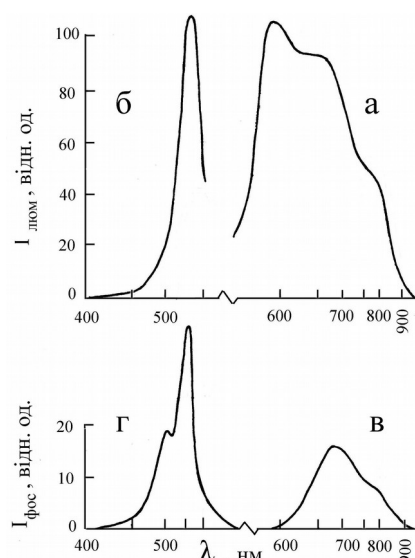


Рис. 7. Спектри люмінесценції емульсії тип 1, що містить BrIV у концентрації  $5 \cdot 10^{-4}$  г·моль Br/л емульсії при неперервному збудженні світлом з області власного поглинання  $\lambda = 450$  нм (а) та спектр збудження люмінесценції на  $\lambda_{\max} = 800$  нм (б), а також – спектр люмінесценції при збудженні модульованим світлом з  $\lambda = 450$  нм (в) та спектр збудження світіння на  $\lambda_{\max} = 780$  нм (г).

Наступним етапом є дослідження люмінесценції системи « $(Ag_2S)_n$  нанокластер та барвник, що адсорбовані на поверхні ЕМК AgBr». Для цього у емульсію тип-1 вводили барвник BrIV за концентрації  $5 \cdot 10^{-4}$  моль Br/л емульсії. При збудженні такої системи «неперервним» світлом з  $\lambda = 450$  нм у спектрі люмінесценції спостерігається три перекриті між собою смуги з максимумами на  $\lambda \approx 580$ ,  $680$  та  $780$  нм (рис. 7,а), які можна віднести до флуоресценції J-агрегатів BrIV, фосфоресценції молекулярного BrIV, та люмінесценції нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ , відповідно. У спектрі «неперервного» збудження люмінесценції нанокластерів  $(Ag_2S)_n$  ( $\lambda_{\max} \approx 780$  нм) спостерігається тільки одна смуга з максимумом при  $\lambda \approx 560$  нм (рис. 7,б), яка відповідає поглинанню J-агрегованого барвника BrIV.

Необхідно зауважити, що у випадку присутності барвника у спектрі «неперервного» збудження люмінесценції нанокластерів  $(Ag_2S)_n$  не спостерігається максимум на  $\lambda \approx 600$  нм, який мав місце для емульсії тип-1 що не містила барвника (рис. 6,б) та викликав лише флуоресценцію нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ . При збудженні «модульованим» світлом з  $\lambda = 450$  нм емульсії тип-1 що містить BrIV, у спектрі люмінесценції спостерігаються дві перекриті між собою смуги світіння з максимумами на  $\lambda \approx 680$  нм та  $780$  нм (рис. 7,в), які обумовлені фосфоресценцією молекулярного BrIV та фосфоресценцією нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ , відповідно. Тому, якщо припустити, що барвник викликає фосфоресценцію нанокластерів  $(Ag_2S)_n$  з максимумом  $\lambda \approx 780$  нм, яке не спостерігалось у відсутності барвника (рис. 6,в, г), то наявність у спектрі збудження фосфоресценції нанокластерів  $(Ag_2S)_n$  двох максимумів на  $\lambda \approx 500$  та  $\lambda \approx 560$  нм (рис. 7,г) які відповідають поглинанню молекулярно та J-агрегованого BrIV, підтверджує наше припущення. Отже,

фосфоресценція нанокластерів  $(Ag_2S)_n$  обумовлена передачею фотозбудження як від молекулярного так і, в значній мірі, від J-агрегованого BrIV.

Аналогічні результати, з деякими незначними відмінностями, що свідчать про розподілення фотозбудження між компонентами системи, отримано нами і при дослідженні фосфоресценції емульсії тип-1 з BrI ( $C_{Br} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль BrI / л емульсії).

При «модульованому» збудженні з області поглинання J-агрегатів BrI ( $\lambda_{max} \approx 650$  нм), спектр люмінесценції характеризується присутністю двох максимумів на  $\lambda \approx 690$  та  $\lambda \approx 820$  нм (рис. 8,а, крива 1), які можна віднести до  $J_{ACF}$ , та  $M_{\Phi}$  BrI, відповідно.

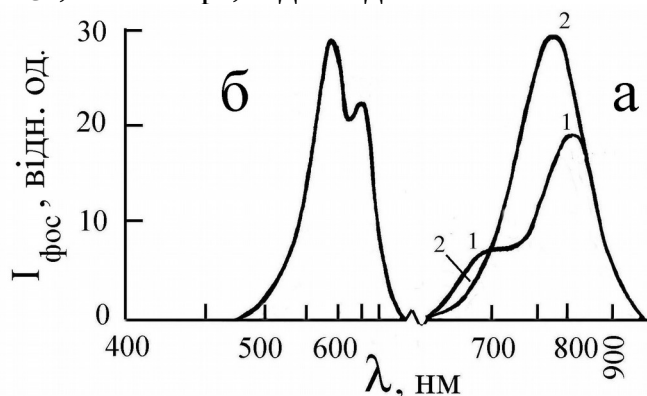


Рис. 8. Спектри люмінесценції емульсії тип-1 що містить BrI у концентрації  $5 \cdot 10^{-4}$  г-моль Br/л емульсії при «модульованому» збудженні люмінесценції (а) та спектр «модульованого» збудження люмінесценції на  $\lambda_{max} \approx 820$  нм (б). Для збудження використовували світло довжини хвилі  $\lambda$  (нм): 1 – 650; 2 – 600.

BrI з максимумом на  $\lambda \approx 820$  нм (рис. 8,б) спостерігається дві смуги з  $\lambda_{max} \approx 580$  та  $\lambda_{max} \approx 650$  нм, які відповідають поглинанню молекулярного та J-агрегованого BrI, відповідно.

У той час, як збудження J-агрегатів BrI, не приводить до виникнення фосфоресценції нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ , як це має місце у випадку емульсії тип-1 з BrIV, а спостерігається лише  $J_{ACF}$  BrI та  $M_{\Phi}$  BrI. Збудження молекулярного BrI приводить до виникнення фосфоресценції нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ .

З нашої точки зору, різниця люмінесцентної поведінки барвників обумовлено природою сорбційних сил BrIV та BrI. З люмінесцентних даних походить, що адсорбція BrIV на кластері  $(Ag_2S)_n$  відбувається переважно у J-агрегованому стані (що погоджується з припущенням висловленим у [16\*]), а на поверхні ЕМК AgBr – у молекулярному. У випадку BrI все відбувається навпаки – на нанокластері  $(Ag_2S)_n$  барвник BrI адсорбується переважно у молекулярному стані, а на поверхні ЕМК AgBr – у J-агрегованому. Як було встановлено у [8\*],  $J_{ACF}$  BrI виникає при взаємодії барвника з ЕМК AgBr, при взаємодії з нанокластером  $(Ag_2S)_n$  такої  $J_{ACF}$  BrI не спостерігається.

Слід зауважити, що з підвищенням концентрації BrI у емульсії тип-1 ми сподівались отримати утворення J-агрегатів барвника на поверхні  $(Ag_2S)_n$  нанокластера та спостерігати виникнення фосфоресценції нанокластера при збудженні J-полоси BrI. В супереч нашим сподіванням, з підвищенням

Світіння, що обумовлено фосфоресценцією нанокластерів  $(Ag_2S)_n$  з максимумом на  $\lambda \approx 780$  нм, при цьому відсутнє. При «модульованому» збудженні з області поглинання молекулярного BrI у спектрі люмінесценції спостерігається лише один максимум на  $\lambda \approx 780$  нм (рис. 8,а, кривая 2), який обумовлено фосфоресценцією нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ .

У спектрі збудження фосфоресценції молекулярного

концентрації BrI, при збудженні J-агрегатів, фосфоресценції нанокластера  $(Ag_2S)_n$  не відбувається, а виникає фосфоресценція молекулярного  $(M_\Phi)$  BrI. Таку взаємодію доволі детально вивчено у [16\*], і свідчить про те, що додатково уведений BrI, адсорбується на J-агрегатах розташованих на поверхні ЕМК AgBr, та обумовлює виникнення ефекту «самодесенсибілізації» [17\*].

Таким чином, люмінесцентна методика дозволяє простежити процеси релаксації фотозбудження між усіма компонентами системи: нанокластер  $(Ag_2S)_n$ , барвник, поверхня ЕМК AgBr.

Для спектральної сенсибілізації емульсії тип-2 та тип-3 які, після хімічної сенсибілізації містять на поверхні ЕМК AgBr нанокластери  $(Ag_2S)_n$  та  $(Ag_2O)_m$ , застосовано порівняльну люмінесцентну методику. З отриманих нами результатів важливо відзначити наступне:

1) з обраних нами спектральних сенсибілізаторів (таб. 2) існує лише один барвник, люмінесцентна поведінка якого у системі ЕМК AgBr з  $(Ag_2O)_m$ , співпадає з поведінкою барвників при адсорбції на поверхні ЕМК AgBr з  $(Ag_2S)_n$  нанокластерами, це – BrVII. Люмінесценція ЕМК AgBr з  $(Ag_2O)_m$  та BrVII, свідчить про те, що він адсорбується на поверхні  $(Ag_2O)_m$  нанокластерів у J-агрегованому стані. Порівнянні структурних формул барвників BrVI та BrVII доводить, що адсорбція BrVII на поверхні  $(Ag_2O)_m$  нанокластерів обумовлена гетероциклічними залишками атомів хлору. Тому адсорбцію барвника, можна впевнено віднести до хемосорбції.

Адсорбція ж інших барвників BrII, BrIII, BrV та BrVI у J-агрегованому стані відбувається не на поверхні нанокластерів  $(Ag_2O)_m$ , а на поверхні ЕМК AgBr.

У шостому розділі «Спектральна сенсибілізація мікросистем «ядро - оболонка AgBr» розглянуто актуальні питання ефективності спектральної сенсибілізації ГМС «CaF<sub>2</sub> ядро – AgBr оболонка» (основи для створення рентгенівських та голографічних матеріалів) та модельної МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка».

Як виходить з наших попередніх результатів, розширення області спектральної чутливості ЕМК AgHal яке потребує ефективного використання барвників за підвищених концентрацій, коли на поверхні ЕМК AgHal крім молекул барвника створюються його H- та J-агрегатів. При цьому завдяки явищу самодесенсибілізації, яке обумовлено взаємодією різних збуджених станів барвника, у ЕМК AgHal знижується здатність до утворення ЦПЗ. У наслідок самодесенсибілізації, частина генеруємих у барвнику нерівноважних носіїв заряду розподіляється між різними його формами і не надходить до ЕМК AgHal для утворення ЦПЗ.

Ситуація, яка подібна до самодесенсибілізації, виникає не тільки при підвищенні концентрації барвника а і при використанні для спектральної сенсибілізації ЕМК AgHal двох та більше типів барвників, поглинаючих світло у різних ділянках спектру. Різні барвники також взаємодіють, що може спричиняти самодесенсибілізацію.



Розв'язання проблем у ситуації неефективного використання підвищених концентрацій барвника та різних барвників полягає у просторовому розділенні як різних взаємодіючих агрегованих форм одного барвника, так і різних барвників. До цього часу ці проблеми не були вивчені, що обумовило предмет розгляду заключного розділу дисертації.

Для досліджень були створені ГМС складу «ядро  $\text{CaF}_2$  – оболонка  $\text{AgBr}$ » та МС «ядро  $\text{AgBr(I)}$  – оболонка  $\text{AgBr}$ ». Вибір у якості ядра ГМС  $\text{CaF}_2$ , у першу чергу, обумовлено збігом типу та постійних ґраток кристалів  $\text{CaF}_2$  та оболонки  $\text{AgBr}$ , тому він є найкращим у порівнянні з ГМС які містять ядрами  $\text{PbF}_2$  або  $\text{BaSO}_4$ .

Для спектральної сенсibiliзації ГМС та МС нами були використані барвники характеристики яких подані у таблиці 3:

Таблиця 3. Барвники

Бр	Назва барвника	Зарядовий стан Бр	$E^{\text{Red}}_{1/2}$ , В	$E^{\text{Ox}}_{1/2}$ , В
I	піридінова сіль 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етіл-4,5,4',5'-добензотіакарбоцианінбетаїна	аніонний	-1,12	+0,62
II	3,3'-диетіл-9,11 (β,β'-диметілтриметілен) – тіатетракарбоцианінйодід	катіонний	-	-
III	1,1'-диетіл-хіно-2,2'-цианінйодід	катіонний	-1,1	+1,1
IV	натрієва сіль 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-1,1'-диетіл-5,5'-дикарбоєтоксіміда-карбоцианінбетаїна	аніонний	-1,6	+0,63

В залежності від розташування барвника нами розглянуто типи спектральної сенсibiliзації емульсій що містять ГМС та МС які наведено у таблиці 4.

Спектральна сенсibiliзація ГМС та МС проводилась за концентрації барвників  $10^{-4}$  моль Бр / моль  $\text{CaF}_2$  або моль  $\text{AgBr}$ , яка забезпечувала утворення усіх форм агрегації барвника: Н- та J-агрегатів.

Таблиця 4. Тип спектральної сенсibiliзації ГМС та МС «ядро-оболонка»

Тип	Ядро	Барвник на ядрі	Оболонка	Барвник на оболонці
А	$\text{CaF}_2$	-	$\text{AgBr}$	Бр I
	$\text{CaF}_2$	-	$\text{AgBr}$	Бр II
Б	$\text{CaF}_2$	БрI	$\text{AgBr}$	-
	$\text{CaF}_2$	БрII	$\text{AgBr}$	-
В	$\text{CaF}_2$	БрI	$\text{AgBr}$	Бр III
Г	$\text{CaF}_2$	БрI	-	-
Д	$\text{AgBr(I)}$	БрI	$\text{AgBr}$	-

На рис. 9 наведено результати спектросенситометричних випробувань рентгенівських емульсій що містять ГМС складу «ядро  $\text{CaF}_2$  – оболонка  $\text{AgBr}$ » з середнім розміром ядра  $\approx 0,35$  мкм типа-А, -Б та -В.

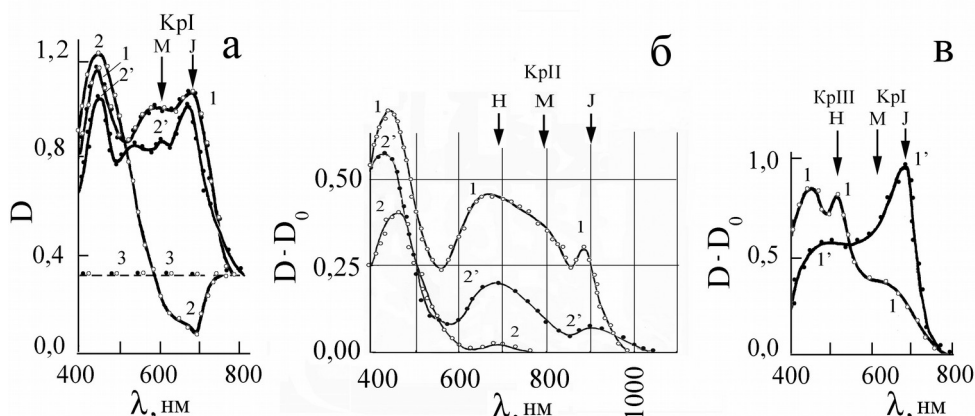


Рис. 9. Залежність оптичної густини  $D$  (а) та  $D - D_0$  (б, в) від довжини хвилі експонуємого світла для рентгенівських емульсій ( $T = 300$  К):

а) тип-А (1) та тип-Б (2, 2'), що містять панхроматичний БрІ після дії поверхневого (1, 2) та глибинного (2') проявників. Штриховою лінією (3) позначено оптичну густину вуалі  $D_0$ , неекспонованої емульсії тип А та тип Б після дії поверхневого та глибинного проявників,

б) тип-А (1) та тип Б (2, 2') з інфрачроматичним БрІІ після дії поверхневого (1, 2) та глибинного (2') проявників.

в) тип-В після дії поверхневого (1) та глибинного (1') проявників.

Виходячи з аналізу експериментальних даних, поданих на рис. 9, а, б у ГМС, що містять ядра  $\text{CaF}_2$  з середнім розміром  $\approx 0,35$  мкм, БрІ та Бр ІІ, адсорбовані на зовнішній поверхні оболонки  $\text{AgBr}$  як у молекулярному, так і Н- та J-агрегованих станах, про що свідчать максимуми спектросенситограм після дії поверхневого проявника емульсії тип-А як з БрІ, так і БрІІ (рис. 9, а, б, крива 1). При нарощуванні на ядра  $\text{CaF}_2$ , на поверхні яких адсорбовано БрІ або БрІІ у різних агрегованих станах, оболонки  $\text{AgBr}$ , Н-агрегати БрІІ частково були витиснуті на зовнішню поверхню оболонки  $\text{AgBr}$ , про що свідчить максимум на спектросенситограмі емульсію тип-Б, обумовлений Н-агрегатами БрІІ при дії поверхневого проявника на (рис. 9, б, крива 2), а молекули та J-агрегати барвників залишаються на поверхні ядер  $\text{CaF}_2$ , і зарощуються оболонкою  $\text{AgBr}$  (рис. 9, б, крива 2').

Роль J-агрегатів БрІ та БрІІ, розташованих на внутрішній поверхні оболонки  $\text{AgBr}$  у процесі спектральної сенсibiliзації має відміну від ситуації, коли J-агрегати барвника адсорбовано на зовнішній поверхні оболонки  $\text{AgBr}$ :

По перше, для аніонного БрІ у емульсії тип-А, яка експонувалась світлом з області поглинання J-агрегатів, та після дії поверхневого проявника, спостерігається ефект «просвітлення» тобто, оптична густина  $D$  спектросенситограми виявляється меншою, ніж густина вуалі  $D_0$  (рис. 9, а, крива 2);

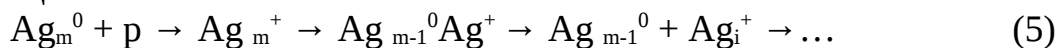
По друге, як для БрІ, так і БрІІ спектральна чутливість ГМС складу «ядро  $\text{CaF}_2$  – оболонка  $\text{AgBr}$ » зміщується у довгохвильову частину спектру (рис. 9, а, б криві 2').

Це відбувається за рахунок вищезгаданого розділення нарощуваною оболонкою різних станів барвника: молекулярного, Н- та J-агрегованого як

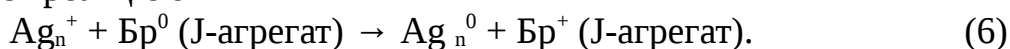
аніонного BrI так і катіонного BrII. На внутрішній поверхні оболонки AgBr переважно залишаються барвники у J-агрегованому стані, а H-агрегати барвника, витискаються на зовнішню поверхню оболонки AgBr. Просторове розділення різних форм барвника усуває їх взаємодію, яка приводила до люмінесценції барвника, а не до створення ЦПЗ. Таким чином, нарощування оболонки сприяє усуненню ефекту самодесенсибілізації барвників.

Результат досліджень емульсії тип-В дає підставу вважати, що ГМС «ядро CaF<sub>2</sub> – оболонка AgBr» можливо використовувати у випадку, коли BrI розташовано на ядрі CaF<sub>2</sub>, а BrIII – на зовнішній поверхні оболонки AgBr, що дозволяє просторово розділити різні барвники (рис. 9,в).

Роль оболонки AgBr у ГМС полягає не тільки у просторовому розділенні молекулярного, H- і J-агрегованого барвника, або декількох барвників – вона може сприяти утворенню внутрішніх електричних полів у ГМС, які ефективно розділяють носії заряду. Таке розділення у випадку ГМС забезпечує виникнення ефекту «просвітлення» у емульсії типу-А (рис. 9,а, крива 2). «Просвітлення» свідчить про те, що кількість нейтральних кластерів срібла Ag<sub>m</sub><sup>0</sup> на зовнішній поверхні оболонки AgBr зменшується у наслідок реакції



Поява дірок на зовнішній поверхні оболонки AgBr пояснюється тим, що присутність J-агрегатів барвника на внутрішній поверхні оболонки AgBr супроводжується реакцією



Реакцію (6) може бути стимульовано дією світла з області поглинання J-агрегатів барвника, основний рівень яких розташовано нижче рівня стелі ВЗ AgBr, та дірки, що знаходяться на Br<sup>+</sup>, перебігають до ВЗ AgBr:



потім дірки у ВЗ мігрують до зовнішньої поверхні оболонки AgBr та забезпечують протікання реакції (5).

Як вже було наголошено, одне з можливих застосувань ГМС для запису об'ємних фазових голограм з високою дифракційною ефективністю та кутовою селективністю. Встановлено що коли розмір ядра ГМС CaF<sub>2</sub> (d ≈ 0,05 мкм) можна порівняти з розмірами J-агрегату барвника, у цьому випадку зарощування оболонкою AgBr приводить до витискування на зовнішню поверхню оболонки не молекул, як це мало місце для рентгенівської емульсії, а J-агрегатів барвника.

Дійсно, як виходить з рис. 10, при нарощуванні оболонки AgBr фосфоресценція молекулярного BrI на поверхні ядра CaF<sub>2</sub> (λ<sub>max</sub> ≈ 800 нм, рис. 10,а, крива 1), що виникала при збудженні J-агрегату BrI (λ<sub>max</sub> ≈ 690 нм, рис. 10,б, крива 1') зменшується, а виникає J<sub>ACФ</sub> агрегатів BrI з λ<sub>max</sub> ≈ 700 нм, які адсорбовано на зовнішній поверхні оболонки AgBr (рис. 10,а, крива 2), так як збудження її світіння здійснюється світлом з області власного поглинання AgBr (λ<sub>max</sub> ≈ 450 нм) та молекулярного BrI (λ<sub>max</sub> ≈ 600 нм) (рис. 10,б, крива 2').

Таким чином, наші експериментальні дані дають відповідь на питання про можливість у ГМС просторового розділення оболонкою:

- 1) молекулярного та Н- і J-агрегованих форм барвника, що усуває ефект «самодесенсибілізації» та розширює область спектральної чутливості;
- 2) різних за складом барвників, спільне використання яких приводить до «само десенсибілізації».

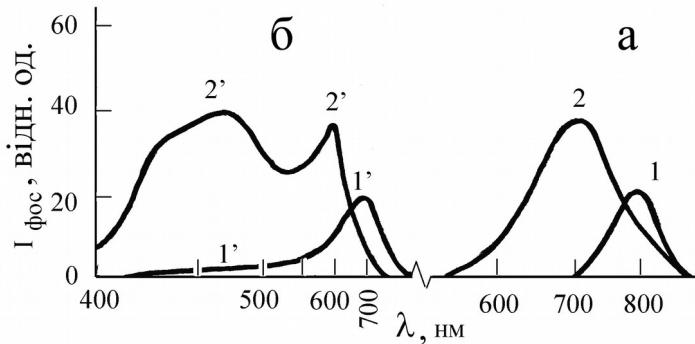


Рис. 10. Спектри низькотемпературної ( $T = 77$  К) люмінесценції (а) та збудження люмінесценції (б) голографічних емульсій з розміром ядер  $\text{CaF}_2$   $d \approx 0,05$  мкм які містять  $\text{BrI}$  ( $10^{-4}$  моль  $\text{Br I}$  / моль  $\text{CaF}_2$ ): тип-Г – 1, 1'; типа-Б – 2, 2'.

- а) Спектри люмінесценції отримано при збудженні монохроматичним світлом з  $\lambda$  (нм): 1 – 690; 2 – 450,
- б) Спектри збудження люмінесценції записано для  $\lambda_{\text{max}}$  (нм): 1' – 800; 2' – 700.

спектральної сенсибілізації емульсії тип-Д (рис. 11), для ядер  $\text{AgBr(I)}$  з адсорбованим на їх поверхні  $\text{BrI}$  (для  $\text{BrII}$  отримано аналогічні результати).

На відміну від емульсії тип-Б коли  $\text{BrI}$  адсорбовано на ядрі  $\text{CaF}_2$ , обробка поверхневим проявником емульсії тип-Д приводить до збільшення оптичної густини в області поглинання  $\text{AgHal}$ , М – і J – смуг  $\text{BrI}$  ( $\lambda = 450, 600$  і  $690$  нм відповідно) (рис. 11,а крива 1).

У разі глибинного прояву, з окисленням поверхневих центрів, оптична густина емульсії тип-Д з  $\text{BrI}$  зростає в тих самих спектральних смугах, особливо в області поглинання М – і J – агрегатів  $\text{BrI}$  але, на відміну від

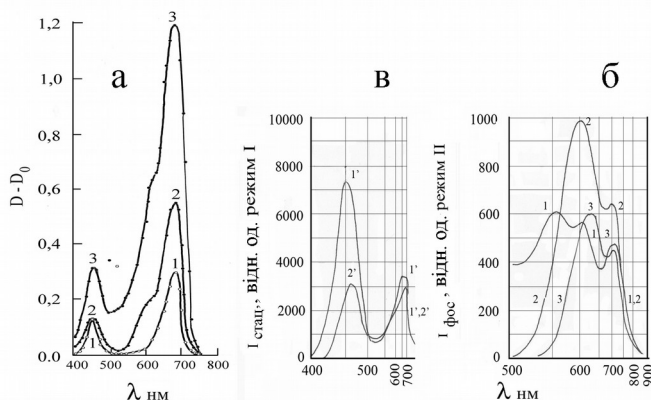


Рис. 11. а) Залежність оптичної густини  $D - D_0$  від довжини хвилі експонуючого світла шарів емульсії тип-Д з панхроматичним  $\text{BrI}$  ( $T=300$  К) після прояву в поверхневому (1) і глибинному (2, 3) проявниках з окисленням поверхневих проявлених центрів (хв): 2 - 1; 3 - 2, б) Спектри низькотемпературної ( $T=77$  К) люмінесценції емульсії тип-Д що містить панхроматичний  $\text{BrI}$ , які виміряли в «стаціонарному» (1) і «фосфоресцентному» (2, 3) режимах реєстрації світіння при збудженні світлом довжини хвилі  $\lambda$  (нм) : 1-430; 2 - 430; 3 – 690 в) Спектри збудження виміряні у «фосфоресцентному» режимі реєстрації низькотемпературної ( $T = 77$  К) люмінесценції емульсії тип-Д, що містить панхроматичний  $\text{BrI}$  на довжині хвилі максимального світіння  $\lambda_{\text{max}}$  (нм) : 1' – 600; 2' – 750.

Однак залишається відкритим питання про причину, яка сприяє розташуванню барвника на внутрішній поверхні  $\text{AgBr}$  оболонки. Для з'ясування цього питання було порівняно спектральну сенсибілізацію емульсій тип-Б та тип-Д, тобто порівняння ГМС з МС «ядро  $\text{AgBr(I)}$  – оболонка  $\text{AgBr}$ ».

Як показали спектросенситометричні та люмінесцентні дослідження

показали розширення спектральної чутливості барвника в довгохвильову частину спектру (рис. 11,а порівняй криві 1, 2 і 3), отже, при зарощуванні оболонкою  $\text{AgBr}$ , на відміну від емульсії тип-Б, розділення агрегатних форм аніонного  $\text{BrI}$  не відбувається, та барвник при цьому витискується на зовнішню поверхню оболонки.

Дійсно, у спектрах люмінесценції емульсії тип-Д

при «неперервному» збудженні світлом з області власного поглинання AgBr ( $\lambda = 430$  нм), спостерігається смуга світіння з  $\lambda_{\max} = 540 - 570$  нм яка може бути обумовлено як світінням парних йодних центрів  $I_a^- I_a^-$  та донорно-акцепторних пар  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$  ядра AgBr(I), або флуоресценцією Н-агрегатів BrI ( $\lambda_{\max} = 540 - 550$  нм), світінням оболонки AgBr ( $\lambda_{\max} = 600 - 620$  нм), а також флуоресценцією молекулярного ( $\lambda_{\max} = 630 - 650$  нм) та J-агрегованного BrI ( $\lambda_{\max} = 710 - 720$  нм) (рис. 11,б, крива 1).

При «модульованному» збудженні світлом з області власного поглинання AgBr ( $\lambda = 430$  нм), в люмінесценції відсутня полоса світіння з  $\lambda_{\max} = 540 - 570$  нм (рис. 11,б, кривая 2). Виходить, що смуга з  $\lambda_{\max} = 540 - 570$  нм (рис. 11,б, кривая 1) не обумовлена світінням парних йодних центрів  $I_a^- I_a^-$  та донорно-акцепторних пар  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$  ядра AgBr(I), а викликано флуоресценцією Н-агрегатів BrI, а це, в свою чергу, свідчить про те, що BrI розташовується не на внутрішній, а на зовнішній поверхні оболонки AgBr. При «модульованному» збудженні з області поглинання J-агрегатів BrI ( $\lambda_{\max} \approx 690$  нм) у спектрі люмінесценції спостерігається лише антистоксова люмінесценція AgBr оболонки, та  $J_{ACF}$  агрегатів BrI ( $\lambda_{\max} \approx 600 - 620$  нм і  $\lambda_{\max} \approx 720$  нм, відповідно) (рис. 11,б, кривая 3). Спектри збудження цих смуг мають два максимуми що відповідають поглинанню AgBr ( $\lambda_{\max} = 430 - 490$  нм) та поглинанню J-агрегованого BrI ( $\lambda_{\max} = 690 - 700$  нм) (рис. 11,в, криві 1' і 2' відповідно).

Як свідчать наші спостереження, при безпосередньої адсорбції BrI на поверхні ядра AgBr(I) (розділ 4) у спектрі при збудженні «модульованим» світлом з області поглинання J-агрегатів BrI ( $\lambda_{\max} \approx 690$  нм) повинні спостерігатися також антистоксова люмінесценція ядра AgBr(I) ( $\lambda_{\max} \approx 560$  нм) та фосфоресценція молекулярного барвника BrI з  $\lambda_{\max} \approx 800$  нм.

Таким чином, вищенаведені результати порівнювальних досліджень спектральної сенсibiliзації емульсій тип Б та тип-Д (на прикладі BrI), дають змогу припустити, що якщо ядро у своєму складі містить саме таку одновалентну іонну складову що і оболонка, як у випадку, коли ядро є AgBr(I), то тоді аніонний барвник витискується на зовнішню поверхню AgBr оболонки. Якщо ядро містить двовалентну іону складову, як у випадку, коли ядро  $CaF_2$ , то тоді аніонний барвник залишається під оболонкою AgBr, саме так відбувається його зарощування. У значній мірі це має відношення до J-агрегатів BrI.

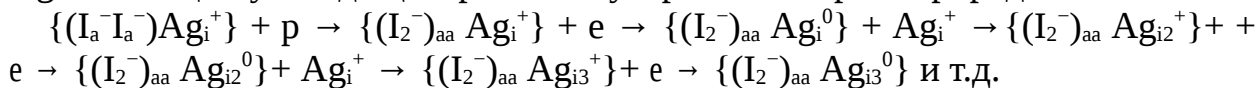
## ВИСНОВКИ

Відповідно до зазначених завдань дослідження, на основі одержаних експериментальних результатів, які отримано незалежними фізико-хімічними методами, при порівняльному аналізі та теоретичному обговоренні можна виокремити загальні висновки:

1. Вирішено проблему механізму стоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I) ( $T = 4,2$  и  $77$  К) та показано, що вона має складну структуру та обумовлено перекриттям як мінімум двох смуг з максимумами на  $\lambda \approx 545$  нм та  $\lambda \approx 560$  нм. Короткохвильове світіння з  $\lambda_{\max} \approx 545$  нм пов'язано з

люмінесценцією локалізованого на молекулярному парному йодному центрі  $(I_2^-)_{aa}$  екситону, або з рекомбінацією за тунельним механізмом у  $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$  центрі розташованому на грані  $\{100\}$ , а довгохвильове – у  $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$  центрі розташованому на грані  $\{111\}$  з  $\lambda_{max} \approx 560$  нм.

Встановлено, що центри  $\{(I_a^- I_a^-)_{aa} Ag_i^+\}$  у результаті фотохімічної реакції з  $Ag_i^+$  еволюціонують до центрів молекулярно-кластерної природи за схемою:



Ця фотохімічна реакція відповідає за температурне «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції у ЕМК  $AgBr(I)$ , а  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$  донорно-акцепторні пари відіграють роль центрів світлочутливості.

Донорно-акцепторні пари  $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$  з  $n = 2$ , що за низької температури визначають випромінювальну рекомбінацію нерівноважних електронів та дірок з світінням на  $\lambda_{max} \approx 750$  нм та є центрами світлочутливості з більш глибокими уловлювачами електронів.

2. *Запропоновано механізм впливу желатини на процеси релаксації фотозбудження у ЕМК  $AgBr(I)$ .* Взаємодія поверхневих міжвузельних іонів срібла з желатиною, створює  $\{Ag_i^0 J^+\}$  центри, які внаслідок фотохімічної реакції з поверхневими іонами срібла  $Ag_i^+$ , забезпечують виникнення та еволюцію срібних центрів молекулярно-кластерної природи у поверхневий дефект  $\{Ag_{in}^0 J^+\}$ ,  $n = 2, 3, \dots$ . Саме ця фотохімічна реакція за  $T = 77$  К відповідає за виникнення ефекту «втоми» зеленої стоксової смуги люмінесценції та – «гасіння» інтенсивності її стаціонарного рівня під дією ІЧ світла. Усунути вплив желатини можливо шляхом уведення барвників, антиуалентів, суперсенсibiliзаторі, кисню та інших хімічно активних сполук, які руйнують або перетворюють поверхневий дефект  $\{Ag_{in}^0 J^+\}$  з  $n = 2, 3, \dots$  та змінюють хід електронно-діркових релаксаційних процесів у ЕМК  $AgBr(I)$ , що для зеленої стоксової люмінесценції проявляється у знятті ефекту «втоми» та «гасіння» під дією ІЧ світла.

3. *Для ЕМК  $AgBr(I)$  що містять барвник подано новий двофотонний механізм антистоксової зеленої люмінесценції ( $T = 77$  К), який обумовлено поглинанням світла адсорбованим J-агрегатом барвника, та локалізація електрону барвника на срібних кластерних центрах, а  $Br^+$  відновлюється при перелокалізації дірки до парного йодного центру тунельно або крізь ВЗ ЕМК  $AgBr(I)$ .* У подальшому, при поглинанні світла кластером срібла, електрон опиняється у ЗП, та при рекомбінації з дірками, локалізованими на парних йодних центра, виникає квант антистоксової зеленої люмінесценції.

4. *Запропоновано новий механізм «самодесенсибілізації» барвника, який пов'язано з взаємодією фотозбудженого стану J-агрегату с молекулою барвника про що свідчить зареєстрована нами фосфоресценція та антистоксова аномально сповільнена флуоресценція молекулярного барвника при збудженні світлом з області поглинання J-агрегату барвника.*

Показано, що антистоксова аномально сповільнена флуоресценція та фосфоресценція молекулярного барвника при збудженні його J-агрегатів відповідає за самодесенсибілізацію I-го і II-го роду та визначає електронно-

діркові процеси, які підпорядковуються різним механізмам релаксації фотозбудження J-агрегату барвника і, отже, мають відношення до різних молекул барвника. Запропонована люмінесцентна методика дозволяє визначити оптимальні концентрації барвників при їх практичному застосуванні та знайти фізико-хімічні параметри, що сприяють усуненню ефекту «самодесенсибілізації» барвників.

5. З'ясовано вплив на спектральну сенсибілізацію ЕМК AgBr які попередньо підлягали хімічній сірчаній або відновній сенсибілізації. Для ЕМК AgBr на поверхні яких після сірчаної сенсибілізації розташовані нанокластери  $(Ag_2S)_n$ , адсорбція барвників, переважно проходить у J-агрегованому стані та може носити полішаровий характер, причому зовнішній шар складається теж з J-агрегатів барвника. У такому випадку адсорбція обумовлена силами Ван-дер Ваальса та не залежить від зарядового стану барвника. Для ЕМК AgBr на поверхні яких після відновної сенсибілізації розташовано нанокластери  $(Ag_2O)_m$ , адсорбція барвників відбувається на поверхні ЕМК AgBr у J-агрегованому стані, а не на поверхні  $(Ag_2O)_m$  нанокластерів. У випадку полішаровій адсорбції барвників на ЕМК AgBr, верхні шари що адсорбовані на J-агрегатах барвника, спочатку складаються з молекул, а потім, за мірою підвищення концентрації барвника, і H-агрегованого барвника.

6. Запропоновано методи хімічної та спектральної сенсибілізації гетерофазних мікросистем та встановлено нові функціональні можливості для їх практичного застосування:

- спектральна сенсибілізація барвниками можлива при розташуванні барвника як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки, як у молекулярному так і у J-агрегованому стані;
- при фотозбудженні J-агрегат розташований на внутрішній поверхні оболонки у порівнянні з J-агрегатом того ж барвника, розташованим на зовнішній поверхні оболонки, розширює спектральну чутливість ГМС у довгохвильову область спектру за рахунок відсутності взаємодії між молекулами та J-агрегатами барвника;
- галогенсрібна оболонка просторово розділяє не тільки J-агреговану та молекулярну фази барвника, але і різні барвники сенсибілізатори, спільне застосування яких може привести до самодесенсибілізації;
- зарощування аніонного барвника галогенсрібною оболонкою можливо якщо поверхня ядра містить двозарядну катіонну складову. На зовнішню поверхню галогенсрібної оболонки барвник витискується, коли поверхня ядра містить однозарядну катіонну складову;
- на прикладі ЕМК AgBr(I) запропоновано новий тип відновної хімічної сенсибілізації з газової фази, яка проводилась після спектральної, та може бути застосована не тільки у голографії, а і у МС та ГМС «ядро – галогенсрібна оболонка».

*Можливі області застосування отриманих результатів роботи:*

Результати роботи можуть знайти застосування як у фундаментальних так і відповідних технічних галузях:

Питання самодесенсифікації барвників та антистоксової люмінесценції суттєві у різних областях застосування барвників, починаючи з лазерів та закінчуючи системами солярної енергетики (ячейки Гертцеля),

Структура центрів світлочутливості ЕМК AgBr(I) та їх поведінка під дією додаткового ІЧ світла визначає властивості світловодів ІЧ діапазону, що створюються з монокристалів AgHal методом екструзії, та знайшли широке застосування у лазерній медицині.

Методика отримання гетерофазних мікросистем типу «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» та засоби їх хімічної та спектральної сенсифікації можуть знайти застосування у напівпровідниковій промисловості, лазерній техніці та при створенні зразків для фундаментальних досліджень. У роботі показана можливість використання гетерофазних мікросистем у голографії для реєстрації амплітудно-фазових глибоких тривимірних пропускаючи голограм з високою дифракційною ефективністю та кутовою селективністю та у безекранних детекторах радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінювання на рівні кращих зразків вітчизняних та закордонних систем «посилючий екран – фотоматеріал»

## **ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЙНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКЛАДЕНО У ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ АВТОРА:**

### ***Монографія***

1.Тюрин А. В, Жуков С. А. Фотоиндуцированные процессы в микрокристаллах AgHal с красителем. 2018. Lambert/ ISBN 978-613-9-816880. 2018. 129 с. [www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop).

### ***Статті у наукових фахових виданнях України:***

2. Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Орловская Н. А. Фотохимическое разложение и люминесценция галогенидов серебра // Фотоэлектроника. 2000. Вып. 9. С. 114-119.

3. Tyurin A. V., Popov A. Yu., Zhukov S. A. and other. Mechanism of Spectral Sensitization of Emulsion Containing Heterophase “Core-Shell” Microsystems // Foelectroniks. 2009. No 9. P. 128-132.

4. Тюрин А. В., Жуков С. А., Берков Ю. Н. и др. Взаимодействие фотовозбужденных молекулярных и полимолекулярных форм красителя адсорбированных на поверхности микрокристаллов AgHal // Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2010. № 915. Серія «Фізика». Вип. 14. С. 70-73.

5. Тюрин А. В., Жуков С. А., Ламзаки О. В. Особенности спектральной сенсификации эмульсии содержащей гетерофазные микрокристаллы микросистемы «ядро CaF<sub>2</sub>-оболонка AgBr» // Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2012. №1020. Серія «Фізика». Вип. 17. С. 68-73.

6. Tyurin A. V., Zhukov S. A., Bekshaev A. Ya. Investigation of the “self-desensitization” processes in anionic dye by means of the luminescence method // Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2017. Серія «Фізика». Вип. 27. С. 20-25.



**Статті, опубліковані за кордоном та у наукових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз:**

7. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A., and other. Luminescence studies on electron-hole processes in AgHal emulsion grains with adsorbed dyes // *Sci. Appl. Photo.* 1998. V. 40. N1. P. 1-9.
8. Tyurin A. V., Churashov V. P., Zhukov S. A., and other. Interaction of Molecular and Polymolecular Forms of a Dye // *Optics and Spectroscopy.* 2008. V. 104. No. 1. P. 88-94.
9. Tyurin A. V., Churashov V. P., Zhukov S. A., and other. A Mechanism of the Anti-Stokes Luminescence of a Dye-Sensitized Silver Halide Emulsion // *Optics and Spectroscopy.* 2008. V.104. No. 2. P. 203-209.
10. Tyurin A. V., Churashov V. P., Zhukov S. A., and other. Interaction of Dyes with a Ag<sub>2</sub>S Nanoclusters Adsorbed on AgBr Microcrystals // *Optics and Spectroscopy.* 2010. V. 108. No. 6. P. 958-963.
11. Tyurin O. V., Bercov Yury M., Zhukov S. O. and other. Aggregation of Dyes in Porous Glass // *Optika Applikata.* 2010. V. 40, No. 2. P. 311-321
12. Doycho I. K., Tyurin O. V., Zhukov S. O. and other. Photoluminescence Features of AgBr Nanoparticles Formed in Porous Glass Matrixes // *Optika Applikata.* 2010. V. 40. No. 2. P. 323-332.
13. Tyurin A. V., Zhukov S. A., Lamzaki O. V. Interaction of Dyes with Nanoclusters Adsorbed on the Surface of AgBr Microcrystals // *Optics and Spectroscopy.* 2012. V. 112. No 5. P. 733-739.
14. Tyurin A. V., Churashov V. P., Zhukov S. A. Spectral Sensitization with Dyes of Core–Silver Halide Shell Microsystems // *Optics and Spectroscopy.* 2015. V. 119. No. 3. P. 441-449.
15. Tyurin A. V., Zhukov S. A., Rimashevskiy A. A. The Effect of Oxygen on Sensitization of AgBrI Crystals with Anionic Dye // *Optics and Spectroscopy.* 2016. V. 121. No. 4. P. 592-598.
16. Tyurin A. V., Zhukov S. A. The Structure of Radiative Tunnel Recombination Sites in Emulsion Microcrystals of AgBr(I) // *Optics and Spectroscopy.* 2018. V. 124. No 2. P. 174-179.

**Інші публікації:**

17. Белоус В. М., Жуков С. А., Долбинова Э. А. и др. Люминесцентные исследования механизма образования центров скрытого фотографического изображения в галогенидах серебра // *Журн. науч. и приклад. фотографии.* 1992. Т. 37. № 2. С. 99-108.
18. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А. и др. Люминесцентные исследования процессов, определяющих формирование фотографической чувствительности галогенсеребряных эмульсий // *Журн. науч. и приклад. фотографии.* 1996. Т. 41. Вып. 6. С. 11-27.
19. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A., and others Luminescent Investigations on the Nature and Function of Centers Appeared at Chemical Sensitization of Silver Halide Emulsions // *IS&T's 49th Annual Conference: Final*

- Program and Proceedings. Minneapolis, Minnesota, May 19-24, 1996. [USA]. 1996. P. 213-219.
20. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A., and others Luminescence of Silver Halide Emulsion Microcrystals with Adsorbed Dye: The Study of Electron – Hole Transfer Reactions // International Symposium on Silver Halide Imaging: Recent Advances and Future Opportunities in Silver Halide Imaging. Victoria, Vancouver Island, British Columbia, Canada, Oct. 27-30, 1997. [USA]. P. 220-224.
21. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A., and others Luminescence of Silver Halide Microcrystals with Adsorbed Dye and Mechanism of Spectral Sensitization // IS&T's 50th Annual Conference: A Celebration of All of Imaging. Cambridge, MA, May 18-23, 1997. [USA]. 1997. P. 125-132.
22. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A. Luminescent Study on the Mechanism of Electroinduced Sensitization // ICPS'98: Intern. Congress on Imaging Science. Univ. of Antwerp., Belgium, Sept. 7-11, 1998. – [Belgium], 1998. – Vol. 1, track 1: Nanostructured Materials for Imaging. P. 427-431.
23. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А. и др. Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галогенсеребряных микрокристаллах с адсорбированными красителями // Журн. науч. и приклад. фотографии. 1998. Т. 43. № 1. С. 3-10.
24. Belous V. M., Orlovskaya N. A., Zhukov S. A., and others. Photodecomposition and luminescence of silver halide // IS&T's PICS Conference: The 52th Annual Conference: Final Program and Proceedings: Savannah, Georgia, Apr. 25-28, 1999, [USA]. 1999. P. 433-437.
25. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А. и др. Влияние продуктов фотохимического разложения галогенидов серебра на кинетику их люминесценции: механизм «усталости» люминесценции // Журн. науч. и приклад. фотографии. 2001. Т. 46. № 2. С. 19-25.
26. Белоус В. М., Жуков С. А. Роль сернисто-серебряных кластеров в формировании фотографической чувствительности // Журн. науч. и приклад. фотографии. 2003. Т. 48. № 4. С. 39-44.
27. Белоус В. М., Жуков С. А. Особенности фотографических и люминесцентных свойств галогенсеребряной эмульсии подвергнутой сернисто-золотой сенсibilизации // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 6. С. 453-455.
28. Белоус В. М., Жуков С. А., Свиридова О. И. Особенности химической сенсibilизации фотографических эмульсий полученных с использованием аммиака // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 1. С. 36-38.
29. Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Белоус В. М., и др. Особенности сернистой сенсibilизации фотографических эмульсий с микрокристаллами  $\text{AgBr} (\text{Ir}^{\text{n}+})$  и  $\text{AgBr} (\text{I}, \text{Ir}^{\text{n}+})$  // Труды Международного симпозиума «Фотография в XXI веке: «Традиционные и цифровые процессы», С.-Петербург. 2006. С.19 – 22.
30. Tyurin A. V., Popov A. Yu., Zhukov S. A., and others. Spectral sensitization of the emulsions with heterophase microcrystal // Proceedings of SPIE, v. 7008, 84 papers, data: 13 may 2008, ISBN: 9780819472182, Chernovci

31. Tyurin A. V., Zhukov S. A., Churashov V. P., and others. Anion-Dye-Induced Spectral Sensitization of Holographic Microsystems "Core – Silver Halide Shell" // Proc. SPIE 9809, Twelfth Intern. Conf. on Corr. Opt., 98090E (November 30, 2015), doi: 10.1117/12.2224931
32. Тюрин А. В., Жуков С. А. Структура наноразмерных центров свечения и механизм люминесценции эмульсионных микрокристаллов AgBr(I) // 9-я Международная научная конференция "Функциональная база наноэлектроники" 18 - 23 сентября 2017. Одесса. Украина. С. 147-150.

### СПИСОК ЦИТОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1\*. Галашин Е. А. Термодинамическая теория фотографического процесса // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематограф. - 1974. - Т. 29, № 6. - С. 99-108.
- 2\*. Мотт Н. И., Герни Р. А. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1950. -267 с.
- 3\*. Belous V. M., Nizhner D. G., Churashov V. P. Photographic Emulsions with Heterophase Microcrystals of "Non Silver Core - Silver Halide Shell" Type // IS&T's 48th Annual Conference Imaging on the Information Superhighway May 7 - 11, 1995. Washington. P. 337 - 340.
- 4\*. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса М.: Изд. «Эдиториал УРСС». 2000. 280 с.
- 5\*. Белоус В. М., Толстобров В. И., Чурашов В. П., и др. Спектры люминесценции микрокристаллов фотографических эмульсий с различной огранкой // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т. 22. № 5. С. 390 - 393.
- 6\*. Белоус В. М., Жуков С. А., Орловская Н. А. Люминесцентные исследования поверхностного заряда эмульсионных микрокристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1982. Т. 27, в. 3. С. 218-220.
- 7\*. Белоус В. М. Люминесцентные и электретные свойства некоторых фотохимически чувствительных кристаллофосфоров и фотографических эмульсий: дисс., докт. физ.-мат. наук. Тарту. 1971. 292 с.
- 8\*. Dietz F. Zum stand der Theorie der spektralen Sensibilisierung. Teil 1-2. // J. Signal AM. - 1978. - Bd. 6, Hf. 4.- S. 245-266; Hf. 5. - S. 341-361.
- 9\*. Gilman P. B. Jr. A Review of the Spectral Sensitization of Silver Halides: Past and Present // Photochem. Photobiology. 1972. V. 16, N 4. P. 211-218.
- 10\*. Penner T. L., Gilman P. B. Influence of Dye Energy Levels on the Spectrally Sensitized Luminescence from Silver Bromiodide // Photogr. Sci. Eng. 1975. V. 19, N 2. P. 102 -114.
- 11\*. Moser P., Urbach P. Luminescence of Silver Bromiodide Crystals // Phys. Rev. 1957. V. 106, N 5. P. 858 - 958.
- 12\*. Blau M., Wambacher H. Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten // Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1934. B. 33, H. 8. S. 191-197.

13\*. Blau M. Wambacher H. Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten. II. // Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1935. В. 34, Н. 11. S. 253-266.

14\*. Hamilton J. F. Effect of Oxygen on Photographic Sensitivity and the Mechanism of Spectral Sensitization // Photogr. Sci. Eng. 1969. V. 13, N 6. P. 331-334.

15\*. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.

16\*. Шапиро Б. И. Химическая теория спектральной сенсibiliзации галогенидов серебра // Успехи научн. фотогр. 1986. Т. 24. С. 69-108.

17\*. Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И. Сенсibiliзованная 1, 1'-диэтил, -2, 2'-цианином люминесценция бромосеребряных эмульсий, содержащих сернистосеребряные кластеры // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т. 25, в. 2. С. 135-137.

### АНОТАЦІЯ

**Жуков С.О. Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси ті їх сенсibiliзація у мікросистемах «ядро-галогенсрібна оболонка».** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 – хімічна фізика, фізика горіння та вибуху. – Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, 2018.

У дисертаційній роботі методами загальної та спектральної сенситометрії, низькотемпературної люмінесцентної спектроскопії з розділенням по часу, електронної мікроскопії, спектрів поглинання, спектрів відбиття розглядається склад центрів світлочутливості та пов'язаний с цим складом механізм люмінесценції емульсійних мікрочастин (ЕМК) AgBr(I) розподілених у різних зв'язуючих середовищах. Розглянуто механізми світіння ЕМК AgBr(I) при фотозбудженні галогеніду срібла (випадок стоксової люмінесценції) та фотозбудженні адсорбованого на поверхні ЕМК AgBr(I) барвника у різних агрегованих станах (випадок антистоксової люмінесценції). Вказані механізми самодесенсибилізації I-го та II-го типу що обумовлено взаємодією молекулярного та агрегованого барвника. Встановлено можливість проведення хімічної сенсibiliзації після спектральної, у тому числі з газової фази. Люмінесцентними та абсорбційними методами встановлено взаємодію наночастин (Ag<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> і (Ag<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> розташованих на поверхні ЕМК AgHal з барвниками у різних агрегованих станах. Розглянуто випадок спектральної сенсibiliзації гетерофазних мікросистем (ГМС) «CaF<sub>2</sub> - ядро AgBr - оболонка», коли барвник знаходиться на внутрішній поверхні світлочутливої оболонки та викликає розширення спектрального діапазону сенсibiliзації у довгохвильову частину спектру за рахунок зняття ефекту самодесенсибилізації барвника. Проведена спектральна сенсibiliзація внутрішньої та зовнішньої поверхні світлочутливої оболонки різними барвниками. У порівнянні спектросенситометричних та люмінесцентних даних ГМС «CaF<sub>2</sub> - ядро AgBr - оболонка» та мікросистем «AgBrI - ядро AgBr - оболонка» встановлено, що зарощування аніонного барвника світлочутливою оболонкою обумовлено двовалентною катіонною підсистемою ядра. У випадку мікросистеми «AgBr(I) -

ядро AgBr - оболочка» катіонні складові ядра та оболонки не відрізняються і тому барвник витискується на зовнішню поверхню оболонки.

**Ключові слова:** кластерна структура, галогеніди срібла, стоксова та антистоксова люмінесценція, барвники, агрегати, самодесенсибілізація.

## АННОТАЦИЯ

**Жуков С. А. Фотоиндуцированные физико-химические процессы и их сенсibilизация в микросистемах «ядро-галогенсеребряная оболочка».** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая-физика, физика горения и взрыва.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, 2018.

В диссертационной работе методами общей и спектральной сенситометрии, низкотемпературной люминесцентной спектроскопии с временным разрешением, электронной микроскопии, абсорбционной спектроскопии, спектров отражения экспериментально рассмотрен состав центров светочувствительности и связанный с ним механизм люминесценции эмульсионных микрокристаллов (ЭМК) AgBr(I) распределенных в различных связующих. Рассмотрен механизм свечения ЭМК AgBr(I) при фотовозбуждении галогенида серебра (Стоксовый случай) и при фотовозбуждении адсорбированного на поверхности ЭМК AgBr(I) красителя в разных агрегированных состояниях (анистоксовый случай). Определены механизмы самодесенсибилизации I-го и II-го рода, обусловленные взаимодействием молекулярного и агрегированного красителя. Установлена возможность проведения химической сенсibilизации после спектральной, в том числе и из газовой фазы. Люминесцентными и абсорбционными методами установлено взаимодействие нанокластеров  $(Ag_2S)_n$  и  $(Ag_2O)_m$  расположенных на поверхности ЭМК AgHal с красителями в разных агрегированных состояниях.

Рассмотрен случай спектральной сенсibilизации гетерофазных микросистем (ГМС) «CaF<sub>2</sub> - ядро AgBr - оболочка», когда краситель находится на внутренней поверхности светочувствительной оболочке, что вызывает расширение спектральной диапозона сенсibilизации в длинноволновую часть спектра за счет снятия эффекта самодесенсибилизации красителя. Проведена спектральная сенсibilизация внутренней и внешней поверхности светочувствительной оболочке разными красителями. При сравнении спектросенситометрических и люминесцентных данных ГМС «CaF<sub>2</sub> - ядро AgBr - оболочка» и микросистемы (МС) «AgBr(I) - ядро AgBr - оболочка» установлено, что заращивание анионного красителя светочувствительной оболочкой обусловлено двухвалентной катионной подсистемой ядра. В случае МС «AgBr(I) - ядро AgBr - оболочка» катионная составляющая ядра и оболочке не отличаются и потому краситель, при наращивании оболочке, вытесняется на внешнюю поверхность оболочке

**Ключевые слова:** кластерная структура, галогениды серебра, Стоксова и антистоксова люминесценция, красители, агрегаты, самодесенсибилизация.

## ABSTRACT

**Zhukov S.A. “The Photo-induced physico-chemical processes and their sensitization in microsystems a «core – silver-halide shell”.** – Manuscript

The dissertation for obtaining the degree of Doctor of Phys-mathematics Sciences in speciality 01.04.17 «Chemical physics, physics of a flame and explosion». - Odessa. I. I. Mechnikov National University. Odessa, 2018.

In the dissertation working as the methods of general and spectral sensitometry, low temperature luminescent spectroscopy, electronic microscopy, absorption spectroscopy, spectrums of reflection composition of centers of light-sensitivity and mechanism of luminescence of emulsion microcrystals (EMC) of AgBr(I) related to this composition is experimentally considered up-diffused in different connective. The mechanism of luminescence of EMC AgBr(I) is considered at photoexcitation of AgHal (Stokes case) and at photoexcitation adsorbed on-the-spot EMC AgBr(I) dye in the different aggregated states (anti-Stokes case). Mechanisms are certain selfdesensibilization of the I and II, conditioned co-operation of molecular and aggregated dye. Possibility of leadthrough of chemical sensitization is set after spectral, including from a gas phase. Luminescent and absorbings methods are set co-operation of nanoclusters  $(Ag_2S)_n$  and  $(Ag_2O)_m$  located on-the-spot EMC AgHal with dyes in the different aggregated states.

The case of spectral sensitization of heterophase microsystem (HMS) of «CaF<sub>2</sub> core AgBr - shell», cord dye is on the internal surface of photosensitive shell, that causes expansion spectral range of sensitization in long-wave part of spectrum for the set of removal of effect of samodesensibilizacii of dye. Spectral sensitization of internal and external surface of photosensitive obolonki is conducted by different dyes. At comparison of spektrosensitometric and luminescent dannyakh HMS «CaF<sub>2</sub> core AgBr - shell» and microsystems (MS) of «AgBr(I) - core AgBr - shell» is set, that zaraschivanie of an onnogo dye a photosensitive shell is conditioned the bivalent cation subsystem of core. In case MS «AgBr(I) core AgBr - shell» cation constituent of core and shell does not differ and that is why dye, at the increase of shell, is ousted on the external surface of shell.

**Keywords:** silver-halide, dye, self-desensitization, luminescence, anti-Stokes luminescence, cluster structure, aggregates.