

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

прим. 1

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЖУКОВ СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 539.229.3, 532.538.261.1

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

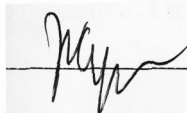
01.04.17 - хімічна фізика, фізика горіння та вибуху

ДИСЕРТАЦІЯ

Подається на здобуття вченого ступеня доктора
фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень.

Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання
на відповідне джерело

 С.О. Жуков

Науковий консультант: **ТЮРИН Олександр Валентинович**
доктор фізико-математичних наук, професор

Одеса – 2018

Аутентичність
примірника
дисертації
підтверджую
Вчений секретар
спеуради
04.10.57 01
О.К. Конішкова

АНОТАЦІЯ

Жуков С. О. Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси та їх сенсibilізація у мікросистемах «ядро-галогеносрібна оболонка». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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.

Зміст анотації

У дисертації для реєстрації та перетворення електромагнітного випромінювання рентгенівського, видимого та ближнього інфрачервоного (ІЧ) діапазону, запропоновано гетерофазну мікросистему (ГМС) «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка», яка призначається для потреб фотонанотехнологій та оптоелектроніки.

Предметом дослідження ГМС є фотоіндуковані фізико-хімічні процеси та їх сенсibilізація. Дослідження процесів релаксації збудження електромагнітним випромінюванням у ГМС сприяло розширенню наших знань про взаємодію компонент ГМС при протіканні фізико-хімічних реакцій в них.

Для того щоб ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» мала можливість реєструвати електромагнітне випромінювання рентгенівського, видимого та ІЧ діапазону спектру, потрібно щоб оболонка була галогеносрібною сполукою, яка містить нанорозмірні домішкові центри та барвники. Склад негалогеносрібного ядра обумовлюється в залежності від конкретної задачі дослідження або від практичної спрямованості ГМС.

Для дослідження фізико-хімічних реакцій та механізмів релаксації фотозбудження компонент ГМС у дисертації широко застосовані методи низькотемпературної ($4,2 < T < 120$ K) люмінесценції з розділенням по часу, вплив ІЧ випромінювання та температури на спектри люмінесценції, поведінка кінетики інтенсивності люмінесценції в залежності від

збуджуючого світла та додаткового ІЧ випромінення. Геометричний контроль за створеними ГМС, здійснювався електронно-мікроскопічними спостереженнями. Світлочутливі властивості ГМС визначали методами загальної та спектральної сенситометрії.

У наслідку проведеної роботи по дослідженню та встановленню механізмів релаксації фотозбудження та фотохімічних реакцій у створених, по розроблених нами технологіям, ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка», запропоновані та випробувані нові методи хімічної сенсibiliзації (в тому числі і з газової фази). Підвищення спектральної чутливості відбувалось за рахунок введення у ГМС органічних барвників (спектральна сенсibiliзація).

Розширення області спектральної чутливості ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» спостерігалось при застосуванні запропонованої нами принципово нової технології спектральної сенсibiliзації коли барвник контактує з внутрішньою та зовнішньою поверхнями галогеносрібної оболонки.

Отримані у роботі нові знання про фізико-хімічну взаємодію складових компонент ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка», особливостях адсорбції барвників на внутрішній та зовнішній поверхні оболонки галогеніду срібла, механізмів передачі фотозбудження молекулярного барвника та його агрегованих форм оболонці галогеніду срібла, дозволило встановити нові функціональні можливості для практичного застосування ГМС у рентгенографії, голографії, сенсоричі.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Здійснено новий підхід до пояснення механізму люмінесценції емульсійних мікрокристалів (ЕМК) AgBr(I) , який дозволяє обґрунтувати складну структуру стоксової полоси зеленої люмінесценції, що зумовлена перекриттям двох смуг свічення, та розглянути її температурне гасіння як термостимульоване фізико-хімічне перетворення іонів срібла у срібло молекулярної ступені дисперсності з виникненням свічення в ближній ІЧ ділянці спектру.

2. У питанні механізму свічення зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I), та поверхневих фізико-хімічних процесах, вирішальну роль відведено зв'язуючому, яке змінює хід релаксаційних процесів низькотемпературного ($T=77\text{ K}$) випромінення. Желатина, за рахунок своєї фізико-хімічної взаємодії з поверхневими міжвузловими іонами срібла, переводить їх у молекулярні комплекси, які зумовлюють «спалахове розгоряння» або «втому» інтенсивності зеленої смуги люмінесценції за дією неперервного збудження. Взаємодія срібла молекулярного ступіня дисперсності з антивуалентами фенілмеркаптотетразолом та Ста-сіллю, або киснем, а також десорбція желатини при взаємодії поверхні ЕМК AgBr(I) з барвниками, приводить до зняття ефекту «втоми» та виникнення «спалаху» зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) під дією ІЧ світла.

3. Для опису анистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I), що зумовлена збудженням J-агрегатів барвника, які адсорбуються на поверхні ЕМК AgBr(I) при високій концентрації іонів срібла у емульсії, запропоновано двофотонний механізм, при якому на стадії адсорбції J-агрегату барвника відбувається відновна реакція, яка перетворює поверхневі міжвузельні іони срібла до срібла атомно-молекулярного ступіня дисперсності. Катіон радикал J-агрегату барвника віддає дірку до валентної зони AgBr(I), а електрон, під дією другого кванту, звільняється з срібла атомно-молекулярного ступіня дисперсності до зони провідності. Запропонований механізм релаксації фотозбудження дозволяє розглядати зелене антистоксове свічення ЕМК AgBr(I) як «спалах» люмінесценції. Виникнення «спалахово розгоряння» у цьому випадку характеризує взаємодію різних агрегованих форм барвника та обумовлено механізмом самодесенсибілізації барвника.

4. Розроблена та опробована технологія виготовлення гомофазних мікросистем «AgBr(I) ядро – AgBr оболочка» у різному зв'язуючому середовищі. Запропоновано методи хімічної сенсибілізації таких мікросистем. Виявлена можливість відновної сенсибілізації при

проведенні реакції з газової фази після проведення спектральної сенсibilізації, що є новим типом хімічної сенсibilізації для голографічних мікросистем.

5. Реалізовано принцип створення ГМС «негалогеносрібре ядро – галогеносрібна оболонка» різного розмірного класу. Для таких ГМС представлено новий тип спектральної сенсibilізації при адсорбції барвника як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки, що приводить до розширення світлочутливості у довгохвильову частину спектру. З'ясовано причину, яка зумовлює «зарощування» органічного аніонного барвника галогеносрібною оболонкою, що у значній мірі впливає не тільки на спектральну сенсibilізацію, а також на збереження властивостей барвників, переважно інфрачервоних.

6. Запропоновані нові механізми релаксації фотозбудження та протікання фізико-хімічних реакцій у спектральносенсibilізованих ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» за умови що барвник розташований як на внутрішній так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки. Встановлено нові функціональні можливості практичного застосування таких ГМС.

7. На основі емульсії з ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» запропоновано новий світлочутливий матеріал для реєстрації амплітудно-фазових глибоких тривимірних пропускаючих голограм з високою дифракційною ефективністю та кутовою селективністю. Високі голографічні показники зумовлені методикою обробки експонованих шарів з ГМС, яка дозволяє використовувати прозоре до видимого світла негалогеносрібне ядро, для забезпечення фазової складової голограм.

8. Здійснено новий рентгенографічний процес у якому випромінювання рентгенолюмінесценції ядра поглинається галогеносрібною оболонкою. У ГМС здійснено об'єднання рентгенолюмінесцентного посилюючого екрану та реєструючого середовища. При цьому ГМС отримує ряд переваг у порівнянні з традиційними системами реєстрації рентгеновського випромінювання – «підсилюючий екран – фотоматеріал»:

- а) забезпечує економію срібла та не має потреби у застосуванні посилюючих екранів;
- б) вилучає похибки зображення, які пов'язані з нерівномірним притисненням підсилюючих екранів;
- в) збільшує розрізнявальну здатність, що пов'язано з геометрією системи та відсутністю гранулярності екрану.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що для емульсій ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна 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 барвники (з внутрішньої та зовнішньої поверхні оболонки);

- отримано фотоматеріали для голографії, які можуть бути використані для реєстрації тривимірних пропускаючи голограм з дифракційною ефективністю $\sim 65\%$ та кутовою селективністю менше одного градуса;

- показана принципова можливість створення на базі ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» безекраних детекторів радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінення на рівні кращих зразків вітчизняних та закордонних систем «посилюючий екран - фотоматеріал»;

- розширено область спектральної чутливості ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» за рахунок зняття ефекту «самодесенсибілізації»;

- покращено збереження спектрально сенсibilізованих ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» за рахунок уникнення контакту барвника з оточуючим середовищем;

- здійснено вибіркове підвищення спектральної чутливості ЕМК AgBr(I) за рахунок реакції кисню з газової фази з поверхнею мікрокристалів на яких адсорбовано J-агрегований аніонний барвник.

Ключові слова: Емульсія, галогенід срібла, центри прихованого зображення, люмінесценція, антистоксова люмінесценція, самодесенсибілізація, барвники, агрегати барвника.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

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.

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 сенсibilизации эмульсии содержащей гетерофазные микрокристаллы микросистемы «ядро CaF_2 -оболочка 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 Ag₂S 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. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.

23. 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.

ABSTRACT

Zhukov S.A. "The Photo-induced physico-chemical processes and their sensitization in microsystems a «core – silver-halide shell»".

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.

The contents of the annotation

In the thesis, a heterophase microsystem (HMS) "non-silver-halide core – silver-halide shell" is proposed for registration and transformation of electromagnetic radiation from the X-ray, visible and near-IR ranges. This HMS is intended for the needs of photonanotechnologies and optoelectronics. The subject of the study is the photo-induced physico-chemical processes and their sensitization, which ensured the achievement of these goals. The study of the relaxation processes of the exciting electromagnetic radiation in the HMS has contributed to the expansion of our knowledge of the interaction of constituent components of HMS in the course of physico-chemical reactions in them.

In order for the HMS "non-silver-halide core – silver-halide shell" to have the ability to register electromagnetic radiation in the X-ray, visible and near-IR spectral range, the shell was formed of a silver halide compound containing nanoscale impurity centers and dyes. The composition of the non-silver-halide core was determined depending on the specific task of the investigation or on the practical application of the HMS.

To study the physico-chemical reactions and mechanisms of the photoexcitation relaxation of the HMS component, methods of low-temperature ($4.2 < T < 120$ K) luminescence with a time resolution; the influence of infrared light (IR) and temperature on the luminescence spectra; kinetics of the behavior of the luminescence intensity as a function of the

exciting light and additional IR illumination, were widely used. Geometric control of the obtained HMS was carried out by electron microscopic observations. The photosensitive properties of HMS were determined by the methods of general and spectral sensitometry.

As a result of the performed research, the mechanisms of relaxation of photoexcitation and photochemical reactions in the "non-silver-halide core – silver-halide shell" were established, new methods of chemical sensitization (including those from the gas phase) have been proposed and tested. The spectral sensitivity was increased due to the introduction of organic dyes in the HMS (spectral sensitization).

The extension of the spectral sensitivity range of the "non-silver-halide core – silver-halide shell" HMS occurs when using the fundamentally new technology of spectral sensitization proposed by us, when the dyes come into contact with the inner and outer surfaces of the silver halide shell.

The new data on the physico-chemical interaction of the HMS components, the peculiarities of the dye adsorption on the inner and outer surface of the silver-halide shell, the mechanisms for transfer of photoexcitation of the molecular dye and its aggregated forms to the silver-halide shell, opportunities for the practical application of such HMS in radiography, holography, sensorics are presented.

Scientific novelty of the obtained results

1. A new approach is developed to the description of the luminescence of the emulsion microcrystals (EMC) of AgBr(I) allowing to substantiate the complex structure of Stokes green luminescence caused by the overlap of two luminescence bands and to consider its thermal quenching as a thermally stimulated physicochemical transformation of silver ions into silver of a molecular degree of dispersion with the appearance of luminescence in the near-IR region of the spectrum.
2. The problem of the mechanism of emission of the green luminescence band of AgBr(I) EMC has been solved. A determining role in the surface physico-

chemical processes is assigned to the binder, which changes the course of the luminescence relaxation processes for the low-temperature green luminescence band of the AgBr(I) EMC. Gelatine, due to its physico-chemical interaction with the surface interstitial ions of silver, transforms them to the molecular complexes, that cause "flash flaming up" or "fatigue" of the green luminescence band under continuous excitation. The interaction of the silver with a molecular degree of dispersion with antiviral agents: phenylmercaptotetrazole, sta-salt or oxygen, as well as the desorption of gelatin during the interaction of the AgBr(I) EMC surface with dyes, leads to the removal of the effect of "fatigue" and the appearance of a "flash" in the green luminescence band of the AgBr(I) EMC under the influence of IR light.

3. A two-photon step mechanism is proposed for describing the anti-Stokes green luminescence in AgBr(I) EMC due to the excitation of J-aggregates of the dye, which are adsorbed on the EMC surface with a high content of silver ions in the solution. In this mechanism, at the adsorption stage of the dye J-aggregate, the surface interstitial silver ion is reduced to silver with an atomic-molecular degree of dispersion. The cation radical of the dye J-aggregate gives a hole to the AgBr(I) valence band, and the electron localized under the action of another quantum is released from the silver of atom-molecular dispersion into the conduction band. The presented photoexcitation relaxation mechanism allows one to consider the anti-Stokes luminescence of the AgBr(I) EMC as a "flash" of luminescence. The appearance of a "flash flare" of anti-Stokes luminescence in this case characterizes the interaction of various adsorbed forms of the dye and is a sort of the self-desensitization mechanism.

4. The technology of obtaining the homophase microsystem "AgBr(I) core – AgBr shell" has been developed and tested in different binding media. Methods for chemical sensitization of such microsystems are proposed. The possibility of reductive sensitization during the reaction from the gas phase after spectral sensitization is shown, which is a new type of chemical sensitization for holographic microsystems of the "core-shell" type.

5. The principle of creation of "non-halogen-silver core – halogen-silver shell" HMS of various size classes is realized. For such HMS, a mechanism of a new type of spectral sensitization is presented for the adsorption of the dye, both on the inner and outer surfaces of the silver halide shell, which results in the photosensitivity enhancement to the long-wavelength region. The reason for the "overgrowing" of the organic anionic dye by the silver halide shell has been elucidated, which largely affects not only the spectral sensitization, but also the conservation of properties, especially, for the infrachromic dyes.

6. New mechanisms of the photoexcitation relaxation and of photochemical reactions in the spectrally sensitized "non-halogen-silver core – halogen-silver shell" HMS are proposed provided that the dye is located both on the inner and outer surface of the silver halide shell. New functional possibilities for the practical use of such HMS have been established.

7. Based on emulsions with "non-halogen-silver core – halogen-silver shell" HMS, a new photomaterial has been proposed for recording the amplitude-phase deep three-dimensional transmitting holograms with high diffraction efficiency and angular selectivity. High holographic characteristics are a consequence of the proposed technique for processing the exposed layers with HMS, which makes it possible to use a non-halogen-silver core, transparent to visible light, to provide the phase component of a three-dimensional hologram.

8. A new X-ray radiographic process has been realized, in which the X-ray luminescence of a non-halogenated silver core is absorbed by a silver halide shell. In the proposed process, a combination of the luminescent amplifying screen and the recording medium was realized in a single HMS. At the same time, the HMS has a number of advantages in comparison with the "amplifying screen – photographic material" systems traditionally used for X-ray registration:

a) provides a saving of silver and does not require the use of amplifying screens;

b) eliminates image errors that are associated with the possible uneven pressure of the luminescent amplifying screen on the photographic material;

c) leads to an increase in resolution, which is due to the geometry of the system and the lack of the screen granularity.

Practical meaning of the results obtained.

For emulsions with "non-halogen silver core – halogen-silver shell" HMS, a new method of spectral sensitization has been realized, in which the dye can be adsorbed on both the inner and outer surfaces of the photosensitive shell, which makes it possible to use at least two dyes (at the internal and external shell surfaces). Photographic materials for holography are obtained that can be used to record three-dimensional transmitting holograms with a diffraction efficiency of $\sim 65\%$ and angular selectivity of less than one degree. The principle possibility is demonstrated of the development, on the basis of the "non-halogen-silver core – halogen-silver shell" HMS, of screenless radiography detectors with sensitivity to X-ray radiation at the level of the best samples of domestic and foreign systems "amplifying screen – photographic material". The spectral sensitivity range of the "non-halogen-silver core - halogen-silver shell" HMS is widened due to suppression of the self-desensitization effect. Improved the storage capacity of the spectrally sensitized "non-halogen silver core - halogen-silver shell" HMS is improved due to prevention of contact between the dye and the environment. A selective increase of the spectral sensitivity of the "non-silver-silver core – halogen-silver shell" HMS is realized due to the chemical reaction of the oxygen of the gas phase with the surface of a silver-halide shell on which the J-aggregated anionic dye is adsorbed.

Keywords: silver-halide, dye, self-desensitization, luminescence, anti-Stokes luminescence

ЗМІСТ

Анотація	2
Список опублікованих праць за темою дослідження.....	8
Abstract.....	12
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	22
ВСТУП.....	24

РОЗДІЛ 1. СВІТЛОЧУТЛИВІ МІКРОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ

ГАЛОГЕНІДІВ СРІБЛА.....	34
1.1. Структура власних і домішкових дефекти у AgHal.....	34
1.2. Механізм утворення ЦПЗ у монокристалах і ЕМК AgHal.....	36
1.3. Технологія синтезу ЕМК AgHal.....	38
1.4. Технологія приготування емульсій що містять МС «AgHal ₁ –ядро – AgHal ₂ - оболонка».....	43
1.5. Технологія приготування ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» і особливості їх проявлення.....	46
1.6. Технологія хімічної сенсibiliзації та її вплив на світлочутливість ЕМК AgHal.....	54
1.7. Основні механізми спектральної сенсibiliзації, десенсибилізації і самодесенсибилізації ЕМК AgHal барвниками.....	60
Висновки до першого розділу.....	75

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ, СЕНСIBILІЗАЦІЇ І ВИВЧЕННЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СВІТЛОЧУТЛИВИХ МІКРОСИСТЕМ.....	77
2.1. Експериментальна установка і методика синтезу однорідних ЕМК AgBr(I) та їх хімічна сенсibiliзація.....	78
2.2. Методика електронно-мікроскопічного визначення характеристик ЕМК AgHal, МС і ГМС світлочутливих мікросистем.....	81

2.3. Методика спектральної сенсibilізації ЕМК AgBr(I).....	83
2.4. Методика синтезу емульсій що містять МС «AgBr(I) ядро - AgBr оболонка» та їх хімічна сенсibilізація.....	85
2.5. Емульсії ГМС, що містять, «негалогеносрібне ядро – галогеносрібну оболонку».....	90
2.5.1. Експериментальна установка і методика синтезу негалогеносрібних ядер.....	91
2.5.1.1. Умови кристалізації ядер CaF ₂	94
2.5.1.2. Умови кристалізації ядер BaSO ₄	98
2.5.2. Методика нарощування AgBr оболонки на негалогеносрібні ядра...	100
2.6. Рентгенолюмінесценція ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка».....	104
2.7. Сенсibilізація ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка».....	108
2.7.1. Хімічна сенсibilізація ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка».....	109
2.7.2. Спектральна сенсibilізація ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка».....	111
2.8. Експериментальна установка і методика люмінесцентних досліджень світлочутливих мікросистем.....	113
2.9. Методика синтезу та обробки ГМС, що містять, «негалогеносрібне ядро – галогеносрібну оболонку» для реєстрації тривимірних пропускаючих голограм.....	119
2.10. Методика сенситометричних випробувань світлочутливих мікросистем.....	131
Висновки до другого розділу.....	132

РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ СТОКСОВОЇ ЗЕЛЕНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ І ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ ЦПЗ У ЕМК AgBr(I).....	133
3.1. Низькотемпературна стоксова люмінесценція ЕМК AgBr(I).....	133
3.1.1. Існуючі механізми низькотемпературної стоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I).....	133
3.1.2. Пропонований механізм низькотемпературної стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I).....	138
3.2. Перетворення центрів тунельної рекомбінації при температурному «гасінні» стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I).....	146
3.3. Пропонований механізм утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I).....	149
3.4. Кінетика електронно-іонних процесів при створенні ЦПЗ в ЕМК AgBr(I).....	152
3.4.1. «Спалах» свічення ЕМК AgBr(I) стимульований ІЧ світлом після припинення дії збудження.....	154
3.4.2. Вплив кисню на механізм люмінесценції ЕМК AgBr(I).....	166
3.4.3. Фотохімічні реакції що зумовлюють «втому» стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині.....	169
3.4.4. Вплив ІЧ світла на стоксову зелену люмінесценцію ЕМК AgBr(I) під час дії збуджуючого світла.....	178
Висновки до третього розділу.....	182
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ ФОТОЗБУДЖЕННЯ ЕМК AgBr(I) СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ БАРВНИКОМ.....	185
4.1. Існуючі механізми антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) (T = 77 K) при поглинанні світла адсорбованим барвником.....	186
4.2. Пропоновані механізми антистоксової люмінесценції ЕМК AgHal (T= 4,2 і 77 K).....	190

4.3. Вплив фізико-хімічних чинників на зелену антистоксовому люмінесценцію ЕМК AgBr(I) при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів барвника.....	204
4.4. Представлення електронно-діркових переходів на зонній схемі AgBr(I), що зумовлюють стоксову і антистоксову люмінесценцію за участю барвників (T=77 K)	210
4.5. Пропоновані механізми самодесенсибілізації та утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I) за участю барвника.....	217
4.6. Вплив кисню на світлочутливі і люмінесцентні властивості ЕМК AgBr(I) що містять аніонний барвник J-агрегуючий барвник.....	224
Висновки до четвертої частини.....	233

РОЗДІЛ 5. ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТ ХІМІЧНО ТА СПЕКТРАЛЬНО СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ

СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМК AgHal	236
5.1. Існуючі механізми взаємовпливу хімічної і спектральної сенсibilізації ЕМК AgHal.....	237
5.2. Фізико-хімічна взаємодія барвників з нанокластерами (Ag ₂ S) _n і (Ag ₂ O) _m , які адсорбовані на поверхні ЕМК AgHal.....	239
Висновки до розділу п'ять.....	262

РОЗДІЛ 6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ НОВИЙ ТИП СПЕКТРАЛЬНОЇ СЕНСИБІЛІЗАЦІЇ МІКРОСИСТЕМ «ЯДРО – AgBr ОБОЛОНКА».....

6.1. Залежність адсорбції барвника у ГМС «ядро CaF ₂ – оболонка AgBr» від розміру ядра.....	269
6.2. Фізико-хімічні особливості нового типу спектральної сенсibilізації ГМС «ядро CaF ₂ – оболонка AgBr».....	272
6.3. Порівняння фізико-хімічних умов спектральної сенсibilізації	

ГМС «CaF ₂ ядро - AgBr оболонка» і МС «AgBr(I) ядро – AgBr оболонка».....	282
Висновки до шостого розділу.....	291
РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ РОБОТИ.....	292
ПОДЯКА.....	297
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	298

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Галогенід срібла	AgHal
Барвник	Br
Фотозбуджений барвник	Br*
Катіон-радикал барвника (або дірка барвника)	Br ⁺
Аніон-радикал барвника	Br ⁻
Суперсенсibilізатор	СС
Десенсibilізатор	Д
Зона провідності	ЗП
Валентна зона	ВЗ
Заборонена зона	ЗЗ
Домішковий центр	ДЦ
Центри захоплення	ЗЦ
Центри прихованого зображення	ЦПЗ
Енергія верхньої заповненої молекулярної орбіталі	$\epsilon_{\text{ВЗ}}$
Енергія нижньої вакантної молекулярної орбіталі	$\epsilon_{\text{НВ}}$
Полярографічний потенціал напівхвилі окислення	$E_{1/2}^{\text{red}}$
Полярографічний потенціал напівхвилі відновлення	$E_{1/2}^{\text{ox}}$
Нормальний водневий електрод	н. в. е.
Насичений каломельний електрод	н. к. е.
Хлорсрібний електрод	х. с. е.
Негативний логарифм концентрації іонів срібла	pAg
Концентрація речовини у молях/ моль AgHal	м/м AgHal
Власна фотографічна чутливість AgHal	S _B
Спектральна фотографічна чутливість	S _λ
Оптична густина вуалі	D ₀
Мікросистема «ядро-оболонка»	МС ЯО
Гетерофазні мікросистеми «ядро-оболонка»	ГМС ЯО

Добуток розчинності	ДР
Дифракційна ефективність	ДЕ
Електроно-вольти	еВ
Інфрачервоне випромінювання	ІЧ
Мікрометр	мкм
Нанометр	нм
Чистий для аналізу	ч. д. а.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Розробка нових світлочутливих систем, методів і засобів для реєстрації, і перетворення електромагнітного випромінювання, в основі яких лежать фотоіндуковані фізико-хімічні процеси в конденсованих середовищах є актуальною фундаментальною проблемою фотоніки і має важливе практичне значення для потреб фотонанотехнологій і оптоелектроніки.

Широкі можливості для створення оптичноактивних систем з новими властивостями для реєстрації та перетворення електромагнітного випромінювання, які відповідають сучасним вимогам фотонанотехнологій і оптоелектроніки, виникають при створенні композиційних систем, які мають характеристики, що поєднують в собі властивості складових компонент.

У роботі нами створена і запропонована для використання композиційна світлочутлива гетерофазная мікросистема (ГМС) "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка", вивчення якої є самостійним актуальним завданням, яке сприяє розширенню наших знань про взаємодію складових компонент у процесах релаксації збудження електромагнітним випромінюванням та фотохімічних реакціях в таких ГМС, що забезпечують їх світлочутливі властивості.

Для того, щоб ГМС мала світлочутливість у видимому діапазоні спектру оболонка повинна бути галогеносрібною сполукою, що містить нанорозмірні домішкові центри та барвники. Склад негалогеносрібного ядра залежить від конкретного завдання дослідження або від практичної спрямованості мікросистеми.

В роботі, в наслідку проведених досліджень, встановлено механізми релаксації фотозбудження, в створених за розробленою нами технологією ГМС, запропоновані і випробувані нові методи підвищення

їх власної світлочутливості (хімічна сенсibilізація, у тому числі і з газової фази), а також отримано розширення області спектральної чутливості за рахунок введення в ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" органічних барвників, за новою, пропонованою нами технологією, коли барвник може контактувати як з внутрішньою, так і зовнішньою поверхнями галогеносрібної оболонки.

Проведені дослідження сприяли розширенню і поглибленню наших знань про взаємодію складових компонент ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка", особливості адсорбції барвника на поверхні ядра і галогеніду срібла, про механізми передавання фотозбудження від молекулярного барвника і його агрегованих форм до оболонки галогеніду срібла, а також зазначити нові функціональні можливості для практичного застосування таких ГМС.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася в рамках тем Науково-дослідного інституту фізики при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова:

«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 та конденсованих середовищ 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 «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка», що призначена для реєстрації, і перетворення електромагнітного випромінювання з керованими параметрами, і методи її хімічної і спектральної сенсibilізації.

Завдання дослідження:

- з'ясування процесів релаксації фотозбудження емульсійних мікрокристалів AgBr з домішками йоду (ЕМК AgBr(I)) в різному зв'язуючому середовищі за відсутністю та при адсорбції на їх поверхні барвника, нанорозмірних кластерів $(Ag_2S)_n$ і $(Ag_2O)_m$
- розробка технології синтезу МС «галогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» в різному зв'язуючому середовищі;
- встановлення механізмів релаксації фотозбудження в ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» в різному зв'язуючому середовищі та з'ясування методів підвищення ефективності їх практичного використання для голографії та радіографії;
- вивчення методів хімічної сенсibilізації ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» в різному зв'язуючому середовищі;
- розробка технології спектральної сенсibilізації ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» в різному зв'язуючому середовищі за умови, коли барвник розташовано як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки;
- з'ясування механізму взаємодії складових компонент ГМС на границі поверхня ядра – барвник – внутрішня поверхня галогеносрібної оболонки;

- з'ясування механізмів релаксації фотозбудження у спектрально-сенсibilізованих ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» в різному зв'язуючому середовищі за умови, коли барвники розташовано як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки і встановлення нових функціональних можливостей для практичного використання таких мікросистем.

Методи дослідження світлочутливих ЕМС AgHal і ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" складаються з:

- 1) низькотемпературної люмінесценції ($T = 4,2$ і 77 K);
- 2) низькотемпературної ($T = 77$ K) люмінесценції з розподілом у часі;
- 3) вплив інфрачервоного світла і температури на спектри люмінесценції і збудження люмінесценції;
- 4) спектри поглинання і відбиття;
- 5) загальна сенситометрія та спектросенситометрія світлочутливих систем;
- 6) електронна мікроскопія.

Комплексне дослідження дозволяє визначити умови створення МС і ГМС та умови проведення ефективної хімічної і спектральної сенсibilізації радіографічних і ГМС для запису фазових голограм з високою дифракційною ефективністю і кутовою селективністю.

Наукова новизна дослідження полягає в тому, що розглянуті фізико-хімічні процеси які виникають у МК, МС та ГМС при релаксації фотозбудження компонент реальних систем запису та перетворення електромагнітного випромінювання, зокрема:

Вперше:

- Здійснено новий підхід до опису люмінесценції ЕМК AgBr(I), що дозволяє розглядати "спалах" і "втому" люмінесценції ЕМК AgBr(I), як

наслідок зумовлений структурою центра низькотемпературної ($T=77\text{ K}$) люмінесценції.

- Запропоновані нові механізми релаксації фотозбудження в системі ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на його поверхні барвником як при фотозбудженні ЕМК AgBr(I), так і при фотозбудженні різних агрегованих станів барвника. Представлено механізм релаксації фотозбудження в системі ЕМК AgBr(I) з J- агрегатами барвника, що дозволяє розглядати антистоксове свічення ЕМК AgBr(I), як «спалах» люмінесценції, а виникнення «втоми» люмінесценції, в даному випадку, характеризує взаємодію різних адсорбованих форм барвника та належить до механізму самодесенсибілізації барвника.

- Розроблено і випробувано синтез ГМС "ядро – галогеносрібна оболонка" в різному зв'язуючому середовищі. Запропоновані методи хімічної сенсibilізації ЕМК AgBr(I). Показана можливість відновної хімічної сенсibilізації після проведення спектральної сенсibilізації при проведенні реакції з газової фази, що є новим типом хімічної сенсibilізації.

Набуло подальшого розвитку:

- Реалізовано створення ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" різних розмірів. Для таких ГМС представлено новий тип спектральної сенсibilізації при якому барвник адсорбується на внутрішній поверхні галогеносрібної оболонки, що призводить до розширення світлочутливості ГМС в довгохвильову частину спектру, і впливає на збереження властивостей, особливо інфрачервоних барвників. У ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" з'ясована причина що зумовлює "зарощування" органічного барвника.

- Запропоновані нові механізми релаксації фотозбудження в спектральносенсibilізованих ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" в різному зв'язуючому середовищі при

розташуванні барвника як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки і встановлені нові функціональні можливості для практичного використання таких ГМС.

- На основі емульсій з ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" запропоновано новий фотоматеріал для реєстрації амплітудно-фазових глибоких тривимірних пропускаючих голограм з високою ДЕ і кутовою селективністю. Такі голографічні характеристики є наслідком запропонованої методики обробки експонованих шарів з ГМС, яка дозволяє використати негалогеносрібне ядро, прозоре для видимого світла, для забезпечення фазовою складовою тривимірної голограми.

- Здійснений рентгенографічний процес, в якому рентгенолюмінесценція негалогеносрібного ядра поглинається галогеносрібною оболонкою. У запропонованій ГМС здійснено поєднання люмінесцентного посилюючого екрану і реєструючого середовища. При цьому ГМС має ряд переваг у порівнянні з традиційною системою "посилюючий екран - фотоматеріал", яка застосовується для реєстрації рентгенівського випромінювання, а саме:

а) забезпечує економію срібла і не потребує застосування посилюючих екранів;

б) виключає похибки зображення, які пов'язані з можливим нерівномірним притисненням люмінесцентного посилюючого екрану до фотоматеріалу;

в) призводить до збільшення роздільної здатності, що пов'язано з геометрією системи та відсутністю гранулярності екрану;

г) в результаті дії проявника, срібло відновлюється у вигляді компактних утворень, які менше розсіюють світло, не створюють ореолу при високих експозиціях і не беруть участь в інфекційному проявленні неекспонованих ГМС.

Практичне значення отриманих результатів. Для емульсій з ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" реалізовано новий спосіб спектральної сенсibilізації, при якому барвник може бути адсорбований як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні світлочутливої галогеносрібної оболонки, що дозволяє застосовувати, принаймні, два барвники (з внутрішньої і зовнішньої поверхні галогеносрібної оболонки);

- отримані фотоматеріали для голографії, які можуть бути використані для реєстрації тривимірних пропускаючих голограм з ДЕ $\sim 65\%$ і кутовою селективністю менше одного градусу;

- показана принципова можливість створення на базі ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" безекраних детекторів радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінення на рівні кращих зразків вітчизняних і закордонних систем "посилючий екран – фотоматеріал";

- запропонована технологія підвищення спектральної чутливості ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" за рахунок хімічної реакції кисню газової фази зі сріблом атомно-молекулярної міри дисперсності, на яких адсорбується J- агрегований барвник;

- вказана і реалізована можливість розширення області спектральної чутливості ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" за рахунок зняття ефекту самодесенсибілізації;

- поліпшено збереження спектральносенсibilізованих ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" за рахунок уникнення контакту барвника з оточуючим середовищем.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, основні положення і висновки які виносяться на захист отримані здобувачем особисто. У роботах опублікованих у співавторстві [1, 3-6, 8-16]

особистий внесок дисертанта був вирішальним і ґрунтувався на тому, що їм здійснювалася постановка завдання дослідження, та більшість отриманих результатів і їх обробка здійснювалася претендентом. Доповіді на більшості конференцій зроблені здобувачем особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, які увійшли до складу дисертаційної роботи, пройшли апробацію на таких міжнародних наукових конференціях:

ICPS'94: The Physics and Chemistry of Imaging Systems: 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; 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; IS&T's 50th Annual Conference: A Celebration of All of Imaging. Cambridge, MA, May 18-23, 1997; ICPS'98: Intern. Congress on Imaging Science. Univ. of Antwerp., Belgium, Sept. 7-11, 1998; The 30th International Congress of Imaging Science (ICIS'00). Rochester, May 7-11, 2000, NY, USA; Международный симпозиум «Фотография в XXI веке: традиционные и цифровые процессы», Российский союз научной и прикладной фотографии, 14—16 июня, 2006, Санкт-Петербург, Россия; 2-га Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», ОНУ, 26-30 червня, 2006, Одеса, Україна; 8th International Conference on Correlation Optics, v. 7008, 700814 (22 April 2008); doi:10.1117/12.797014; 4-та Міжнародна науково-технічна конференція (СЕМСТ-4), ОНУ, 28 червня – 2 липня, 2010, Одеса, Україна; 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, 6-9 грудня, 2011, Харків, Україна; 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та

мікросистемні технології», ОНУ, 4-8 червня 2012, Одеса, Україна; 11-та Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», ХНУ, 3-6 грудня, 2013, Харків, Україна; 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-6), ОНУ, 29 вересня - 3 жовтня, 2014, Одеса, Україна; «Correlation Optics - 2015», Chernivtsi National University, September 14-18, 2015, Chernivtsi, Ukraine. 7-а Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», ХНУ, 1 – 4 грудня, 2015, Харків, Україна; 7-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-7), 30 травня-3 червня, 2016 р., Одеса, Україна; 7th International Conference «Low Temperature Physics», 6-10 June, 2016, Kharkiv, Ukraine; 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL*2016), September 12-15, 2016, Odessa, Ukraine; The Thirteenth International Conference «Correlation optics 2017», Chernivtsi National University, 11-15 September, Chernivtsi, Ukraine, 2017; 9-ая Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники» Харьков-Одесса, ОНУ, 18-23 сентября, 2017, Одесса, Украина; Міжнародна конференція «Актуальні питання фізики конденсованого середовища», ОНУ, 13-16 листопада, 2017, Одеса, Україна; 13-та Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», ХНУ, 5-8 грудня, 2017, Харків, Україна; 8-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-8), ОНУ, 28 травня-1 червня, 2018 р, Одеса, Україна.

Публікації. Основні результати дисертаційного дослідження викладено в 23 публікаціях, з яких 1 – монографія у співавторстві «Фотоіндуцированные процессы в микрокристаллах AgHal с красителем» та 22 статті у співавторстві у наукових фахових виданнях (з них 9 – в закордонних наукових виданнях та виданнях, які входять до

міжнародних науково - метричних баз), 31 – в інших наукових виданнях та матеріалах конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Відповідно до мети і завдань, дисертація складається із вступу, шести розділів, кожен з яких поділений на підрозділи. Дисертація містить 74 рисунки і 7 таблиць. Кожний розділ дисертації завершується короткими висновками, та загальними висновками. Список використаних джерел (342 позиції, з них 177 іноземною мовою). Загальний обсяг роботи становить 330 сторінок.

РОЗДІЛ І

СВІТЛОЧУТЛИВІ МІКРОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНІДІВ СРІБЛА

Світлочутливі властивості мікросистем, що розглядаються нами, визначаються мікрокристалами галогенідів срібла, що містяться у ЕМК AgHal. Під світлочутливістю ЕМК AgHal ми маємо розуміти фотохімічну реакцію з утворенням часток срібла так званих центрів прихованого зображення (ЦПЗ), атомів срібла, що складаються з невеликих стійких груп, здатних до проявлення і утворення досить великих колоїдів срібла, які стають видимими. Формування ЦПЗ під дією світла багато в чому визначається структурою ЕМК AgHal, наявністю в них власних і домішкових дефектів.

1.1 Структура власних і домішкових дефекти у AgHal

Як монокристали, так і ЕМК AgBr, подібно до лужно-галоїдних кристалів, мають іонну кубічну ґратку [1, 2]. У вершинах кубів поперемінно розташовані позитивні іони срібла і негативні іони галогену.

Питання про природу власних дефектів в галогеносрібних кристалах було вирішене при розгляді електропровідності монокристалів [3], експериментами по вивченню термічного розширення [4], а також методом радіоактивних ізотопів [5]. Вільна енергія, необхідна для переходу іона срібла з вузла в міжвузля з утворенням пари дефектів по Френкелю, складає для монокристалів AgBr $\approx 1,06$ еВ. Енергія активації переміщення міжвузлового іону срібла і катіонної вакансії для AgBr мають значення $\approx 0,15$ і $\approx 0,34$ еВ [6], відповідно. Таким чином, міжвузлові іони срібла в AgHal мають більшу рухливість, ніж катіонні вакансії. Питома провідність монокристалів AgBr без домішок при

кімнатній температурі $\approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що на декілька порядків вище у порівнянні з іншими іонними кристалами [7].

До домішкових дефектів, які впливають на кристалізацію, ограновування і розміри ЕМК AgHal, утворюються при синтезі та грають значну роль у формуванні їх світлочутливих властивостей, в першу чергу слід віднести іони йоду [8].

На важливість ролі йоду у формуванні світлочутливих властивостей ЕМК AgHal вказують численні роботи, присвячені цьому питанню [9-18]. Кристали галогенідів срібла з малою концентрацією домішкових іонів йоду ($2,5 \div 5$ мол. % AgI) зберігають кубічну ґратку, а іони йоду вбудовуються у вузли кристалічної ґратки замість іонів галогену [1].

При цьому, якщо в сусідніх вузлах кристалічної решітки AgHal не міститься іони йоду, то такий домішковий дефект прийнято називати поодиноким йодним центром. Надалі його означатимемо I_a^- . Якщо ж іони йоду розташовуються в сусідніх вузлах кристалічної решітки AgHal, то такий домішковий дефект прийнято називати парним йодним центром і надалі його означатимемо $I_a^- I_a^-$.

Власні і домішкові дефекти розподіляються в ЕМК AgHal нерівномірно. Найбільш вірогідним місцем сегрегації власних і домішкових дефектів є дислокації, а також поверхня ЕМК AgHal [19]. Вплив цих чинників на світлочутливі властивості ЕМК AgHal нерівнозначні, наприклад в [20] показано, що між числом дислокацій у ЕМК AgHal і їх світлочутливістю певної кореляції немає. Що ж до поверхні ЕМК AgHal, то вона має значний вплив на світлочутливість. Як вказував К. В. Чибісов [8], поверхня ЕМК AgHal є активним місцем, на якому під дією світла найбільш інтенсивно йде утворення ЦПЗ. Ця точка зору була підтверджена експериментами за визначенням локалізації ЦПЗ в ЕМК AgHal. Досліди, виконані методом розчинення поверхні ЕМК AgHal перед проявленням [21, 22] показали, що число ЦПЗ різко зменшується при видаленні від поверхні. Потім в роботах [23, 24] було також

встановлено, що для ефективного утворення ЦПЗ необхідно отримувати ЕМК AgHal з розвиненою поверхнею, складної структури (Т-кристали, епітаксіальні, подвійної структури).

1.2. Механізм утворення ЦПЗ у монокристалах і ЕМК AgHal

Центри прихованого зображення можуть бути виявлені опосередковано, по зміні мікрохвильової фотопровідності [25], або методом ЕПР – спектроскопії [26]. Нині немає строгої теорії утворення ЦПЗ. Було запропоновано декілька концепцій [8, 27 - 30].

У основі механізму утворення ЦПЗ по Е. А. Галашину [28] лежить припущення, що в ЕМК AgHal створюється пересичений твердий розчин у вигляді квазірівноважного розподілу срібних центрів атомарної дисперсності. Фотоелектрони, локалізуючись на центрах захоплення (ЗЦ), викликають поляризацію срібних центрів, і їх дрейф у напрямку ЗЦ, що і призводить до агрегації дрібних часток срібла атомарної дисперсності у ЦПЗ.

Найбільш поширеною є концепція Герні-Мотта, розвинена в [29]. При розробці механізму утворення ЦПЗ вони виходили з двох експериментальних фактів – наявності темної провідності, обумовленою рухом міжвузлового іона срібла і явища внутрішнього фотоефекту, викликаного переходом електронів під дією світла до ЗП.

Згідно з механізмом Герні-Мотта, електрон, що звільняється в кристалі при поглинанні кванта світла, може закріплюватися на центрі чутливості – електроноакцепторному уловлювачу. Локалізований електрон надає центру негативний заряд, який нейтралізується позитивно зарядженим міжвузловим іоном срібла. В результаті на центрі світлочутливості утворюється нейтральний атом срібла. Повторне

захоплення електрона, що виникає після поглинання другого кванта світла цим центром, призводить до міграції до цього центру позитивно зарядженого міжвузлового іона срібла і після його нейтралізації на захоплювачі утворюються вже два нейтральні атоми срібла. Цей процес триває до тих пір, поки не утворюється стійкий ЦПЗ, здатний ініціювати проявлення.

Експериментальне визначення мінімальної кількості атомів срібла в ЦПЗ було проведене в [31]. У цій роботі було встановлено, що при опроміненні здатність до проявлення ЕМК AgBr з'являється, починаючи з утворення на поверхні ЕМК чотириатомних кластерів срібла Ag_n ($n = 4$). Отримані результати автори [31] розглядають як прямий доказ того, що за оптимальних умов чотири кванти світла можуть забезпечити утворення ЦПЗ здатного до проявлення. Альтернативна ж модель [28, 32] у основі якої лежить необхідність порушення стехіометрії кристала у бік надлишку іонів срібла представляється ними остаточно спростованою.

Маліновський [30] доповнив механізм Герні-Мотта, розглянувши рух фотодірок в процесі утворення ЦПЗ. При цьому було встановлено, що час життя і рухливість електронів і дірок в монокристалах і ЕМК галогенідів срібла різняться. У великих монокристалах AgHal час життя фотоелектронів має величину $10^{-7} \div 10^{-5}$ с [1, 33] і збільшуються до 10^{-3} с за температури рідкого азоту [34]. Час життя фотодірок змінюється в межах $10^{-6} \div 10^{-4}$ с. За даними [35, 36] у ЕМК AgHal цей час складає для електронів $3 \cdot 10^{-6}$ с для дірок – $15 \cdot 10^{-6}$ с. Якщо для монокристалів AgHal час життя електронів і дірок мають порівнянні значення, тоді як для ЕМК AgHal рухливість цих носіїв заряду значно різняться. Для монокристалів AgBr при кімнатній температурі дрейфова рухливість електронів складає $60 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [37]. У монокристалах AgBr при температурі 250-300 К дрейфова рухливість дірок складає $1\text{-}2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [38]. У ЕМК AgHal величини дрейфової рухливості електронів і дірок дещо менша і дорівнює

відповідно до $0,2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [39], що пов'язано з більш високою дефектністю ЕМК AgHal.

Таким чином, при утворенні під дією світла ЦПЗ в монокристалах і ЕМК AgHal відбуваються два взаємозв'язані процеси: первинний – полягає в поглинанні падаючої променистої енергії, з народженням вільних фотоелектронів і позитивних дірок і вторинний – полягає в локалізації електронів на структурних порушеннях і міграції до них міжвузлових іонів срібла.

У попередньому розділі було сказано, що поверхня ЕМК AgHal, на який сконцентрована найбільша кількість структурних дефектів, робить істотний вплив на утворення ЦПЗ. Це пов'язано ще і з тим, що поверхня ЕМК AgHal знаходиться у контакті з емульсійним середовищем яке, у свою чергу, також має вплив на формування ЦПЗ. Так в роботах [40, 41] показано, що у ЕМК AgHal, що знаходяться в 7 %-ному желатиновому середовищі, темнова провідність дорівнює $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для таких же ЕМК AgHal, позбавлених желатинової оболонки, темнова провідність складає $29 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Крім того, ЕМК AgHal за наявності і відсутності желатин мають різну топографію утворення ЦПЗ. У ЕМК AgHal, що знаходяться в желатиновому середовищі, ЦПЗ розташовані на поверхні, а після десорбції желатини – на деякій відстані від поверхні ЕМК AgHal.

Для вивчення електронно-діркових процесів, що відбуваються при формуванні ЦПЗ, широко застосовують люмінесцентні методи [42, 43].

1.3. Технологія синтезу ЕМК AgHal

Як було вже сказано, процес синтезу світлочутливих ЕМК AgHal з домішкою іонів йоду, що відіграють важливу роль у формуванні світлочутливих властивостей ЕМК AgHal включає декілька стадій,

найважливішою з яких є кристалізація AgHal (по загальноприйнятій термінології – емульсифікація). Саме на цій стадії формуються ЕМК AgHal потрібного розміру і габітусу що визначає основні світлочутливі властивості емульсій. Утворення ЕМК AgHal відбувається в результаті взаємодії розчинів лужних металів і солі срібла (як правило, AgNO_3) у присутності захисного колоїду - зазвичай желатини. Використовуються дві основні схеми кристалізації:

- 1) однострумінєва – галогенід лужного металу з самого початку знаходиться у реакторі, а розчин AgNO_3 вводять поступово;
- 2) двострумінєва – розчини галогеніду лужного металу і AgNO_3 одночасно вливають в розчин желатини, який знаходиться в реакторі.

Кристалізацію проводять за строго фіксованих умов (температура, концентрація реагентів, швидкість зливання розчинів) і зводять до двох основних процесів - зародкоутворення і зростання мікрочастин:

На стадії зародкоутворення починається формування ЕМК AgHal, критичний розмір яких лежить в межах $9 \div 15 \text{ \AA}$ [44]. У подальшому на другій стадії вони грають роль зародків, на яких відбувається утворення нових шарів ЕМК AgHal. Якщо при однострумінєвій емульсифікації зародкоутворення відбувається практично впродовж усього процесу, то в двострумінєвій – в певний час процес утворення зародків припиняється.

Кристалічні зародки ЕМК AgHal, що утворилися, ростуть спочатку за рахунок речовини, що виділяється з розчину. Надалі, зростання може тривати за рахунок розчинення дрібних ЕМК AgHal, так званого оствальдовського дозрівання, або за рахунок коалесценції:

- 1) оствальдовське дозрівання (чи перше дозрівання емульсії) в основному відбувається при підвищених температурах, у присутності розчинника AgHal і за наявності широкого розподілу ЕМК AgHal по розмірах (полідисперсності). У цих умовах розчиняються дрібні і ростуть великі ЕМК AgHal, що обумовлено зменшенням енергії системи зі зменшенням загальної площі поверхні ЕМК AgHal. Оствальдовське

дозрівання включає три стадії: розчинення, дифузію і відкладення речовини;

2) коалесценція – збільшення розміру ЕМК AgHal (тобто їх зростання) відбувається шляхом їх об'єднання.

Обидва види дозрівання можуть протікати як під час емульсифікації, так і після її припинення. Коалесценція спостерігається при швидкій емульсифікації в однострумінєвому методі. За нормальних умов двострумінєвого осадження коалесценція повністю відсутня.

Для фундаментальних досліджень в основному застосовують емульсії, що отримані в ході двострумінєвої емульсифікації, яка дозволяє в контрольованих умовах створювати так звані однорідні емульсії, що містять однакові по розмірах, кристалографічній структурі і форми мікрокристали галогенідів срібла. У поняття "однорідні" включені умови гранулометричної, кристалографічної, кінетичної і колоїдної однорідності.

Гранулометрична однорідність. Одна з найважливіших характеристик світлочутливих емульсій. З результатів робіт [45 - 50] витікає, що чим вище гранулометрична однорідність емульсії, тим вища її роздільна здатність. Під гранулярністю слід розуміти неоднорідність розподілу оптичної густини, по полю рівномірно експонованого і проявленого світлочутливого матеріалу, отже, гранулярність зумовлена статистичними відмінностями в числі проявлених зерен срібла на окремих ділянках світлочутливого шару. Термін гранулярність часто замінюють загальнішим терміном - зернистість зображення, що включає не лише опис неоднорідності оптичної густини проявленого зображення, але і суб'єктивну оцінку статистичної неоднорідності цього поля спостерігачем.

Кристалографічна однорідність. Мається на увазі ідентичність форм зростання, типу симетрії, внутрішньої структури і габітусу кожного з ЕМК AgHal в їх сукупності в усьому об'ємі емульсії.

Кінетична однорідність. Під такою однорідністю розуміється, що усі ЕМК AgHal піддаються одним і тим же хімічним і фізико-хімічним діям в процесі їх створення. Необхідною, але недостатньою вимогою кінетичної однорідності є дотримання гранулометричної і кристалографічної однорідності.

Колоїдна однорідність. Усі без виключення допоміжні стадії процесу приготування світлочутливого матеріалу - відділення твердої фази, промивання, диспергація, та усі стадії обробки готових матеріалів не повинні порушувати гранулометричної, кристалографічної і кінетичної однорідності емульсії, усі ці вимоги до допоміжних операцій і обробки, об'єднуються терміном "колоїдна однорідність".

Дослідження процесу кристалізації ЕМК AgHal в ході двострумєневої емульсифікації показало, що отримання однорідних емульсій із заданими властивостями ЕМК AgHal, що містяться в них, залежить від багатьох чинників: температури, швидкості подання розчинів, їх концентрації, розчинності AgHal в цих умовах кристалізації, величини r_{Ag} , умов перемішування і т. д. Вплив вказаних чинників необхідно розглядати, починаючи з процесу зародкоутворення, оскільки умови протікання цієї стадії процесу кристалізації визначають багато кінцевих властивостей емульсії.

Вплив температури. Із зростанням температури розчинність AgHal збільшується, а утворення нових зародків сповільнюється, що призводить до швидкого зростання зародків, що вже утворилися. В результаті виходить більш крупнозерниста емульсія.

Вплив швидкості подавання і концентрації реагуючих речовин. Згідно Клейну і Мойсару [51] число зародків, що утворилися в одиниці об'єму, прямо пропорційно швидкості зливання реагуючих розчинів і обернено пропорційно до розчинності осаду. Клайс [52] встановив, що середній розмір ЕМК AgBr збільшується в процесі емульсифікації тим швидше, чим більша швидкість подавання розчинів KBr і AgNO₃.

Підвищення концентрації реагуючих речовин призводить до збільшення числа зародків, що утворюються в початковий момент осадження, що узгоджується з результатами роботи [51].

Перемішування. При методі двострум'євої емульсифікації ефективне перемішування реакційної суміші потрібне для усунення локальних пересичень розчинів і досягнення рівномірного пересичення в усьому об'ємі емульсії, інакше неоднорідність середовища буде причиною неконтрольованого зростання ЕМК AgHal.

pAg. Має істотний вплив на огранювання ЕМК AgHal, яке також впливає на їх світлочутливі властивості. Так Клейн [53] встановив, що при $pAg < 7,5$ ЕМК AgBr мають кубічне огранювання, а при $pAg > 8,5$ – октаедричне. У роботі [11] відмічено схоже явище: при різних постійних значеннях pAg збільшення змісту іонів йоду в емульсії зміщує форми ЕМК AgHal у бік наближення до октаедрів.

Вплив колоїду. Швидкість зростання ЕМК AgHal зумовлена швидкістю дифузії речовин, з яких будується ЕМК AgHal, в колоїдному середовищі. Швидкість дифузії визначається в'язкістю колоїдного середовища, і зі збільшенням в'язкості швидкість зростання ЕМК AgHal повинна зменшуватися.

Вплив йодиду срібла. Додавання при емульсифікації ЕМК AgBr розчину AgI робить істотний вплив на кінетику кристалізації і форму ЕМК AgBr. Введення розчину йодиду срібла в емульсію призводить до збільшення числа зародків і зменшення середнього розміру кристалів, що утворюються, в порівнянні з чистими AgBr кристалами. Проте, як встановили Тривеллі і Шеппард [54], бромід і йодид срібла кристалізуються спільно лише в певних пропорціях. Згідно з їх даними, мінімальне співвідношення AgBr/ AgI дорівнює 4.

При спільній кристалізації бромистого і йодистого срібла останнє помітно збільшує постійну ґратки AgBr, змінює форму зростання і огранювання кристалів [16]. Клайс і Пілєрс [11, 55, 56] показали, що

включення йоду в кристалічну решітку мікрокристалів AgBr призводить до переважного утворення граней {111} навіть при високих значеннях p_{Ag} . При підвищенні концентрації домішки йоду, ограновування мікрокристалів AgBr змінюється від кубічної до октаедричної.

Таким чином, сучасна технологія створення однорідних емульсій, ЕМК AgHal, є прикладом унікального тонкого неорганічного синтезу, що здійснюється при контрольованій масовій кристалізації з пересичених розчинів в результаті хімічних реакцій подвійного обміну. Як до кристалізаційного процесу, так і до структури отримуваних ЕМК AgHal пред'являють безліч вимог, кожна з яких забезпечується можливістю керування і контролю на різних стадіях сукупного процесу синтезу.

На початку 60-х років XX сторіччя започатковано новий етап формування світлочутливих систем на основі галогенідів срібла пов'язаний з розробкою композиційних мікросистем (МС) типу "ядро - оболонка" [57]. У цих МС ядро і оболонка є галогенідами срібла різного складу "AgHal₁ ядро - AgHal₂ оболонка" (AgHal ЯО).

Розвиток цього напрямку досліджень простежується від перших робіт по частковій конвертації поверхні ЕМК AgHal неоднорідних емульсій [58] до створення шаруватих ЕМК AgHal [59].

1.4. Технологія приготування емульсій що містять МС «AgHal₁ ядро – AgHal₂ оболонка»

Першим етапом приготування емульсій що містять МС "AgHal₁ ядро – AgHal₂ оболонка" є синтез емульсії, що містить "ядрові" МК AgHal₁. У загальному випадку застосовували для цього наступну методику:

у реактор робочим об'ємом 0,5 л розміщали 175 мл 3%-ного вагового розчину фталаїлжелатини і термостатували його ($T = 50^{\circ}C$), вводили 1 – 2 мл піногасника (10%-ного розчину октанолу в етанолі). Потім в цей

розчин вводили задану кількість аміаку (чи іншого розчинника AgHal_1), розчином відповідного галогеніду калію доводили величину $p\text{Ag}$ до необхідного значення і при інтенсивному перемішуванні одночасно розпочинали подавання з рівними об'ємними швидкостями еквімолярних розчинів AgNO_3 і KHal_1 .

Після припинення подавання розчинів реагентів емульсію перемішували 10 хвилин при тій же температурі, потім охолоджували до $35 - 40^\circ \text{C}$ і осаджували тверду фазу пониженням $p\text{H}$ емульсії від 3,5 до 2,5. У тих випадках, коли кристалізацію проводили при знижених значеннях $p\text{H}$, застосовували інертну желатину, а фталаілжелатину вводили в необхідному для осадження твердої фази кількості безпосередньо перед осадженням.

Осад витримували 1,5 години при температурі 10°C , потім зливали фугат, а осад промивали 5-6 разів дистильованою водою. Кількість промивань варіювали, вимірюючи величини електропровідності і $p\text{Br}$ промивних вод.

Потім осад диспергували в дистильованій воді при $p\text{H}$ 6 і інтенсивному перемішуванні і сплавляли його зі свіжим розчином інертної желатини, при цьому $p\text{H}$ емульсії доводили до значення $6,3 \pm 0,1$ розчином оцтової кислоти, а $p\text{Br}$ – до значення $3,00 \pm 0,05$ розчином $0,5 \text{ N KBr}$.

В процесі кристалізації і після його закінчення відбирали проби для електронно-мікроскопічного аналізу.

Кристалізацію галогеносрібної оболонки AgHal_2 на галогеносрібних ядрах AgHal_1 здійснювали методом контрольованої двохструменевої емульсифікації. Для цього в реактор розміщували ту або іншу кількість водно-фталаілжелатинового розчину, з "ядровими" ЕМК AgHal_1 .

Часткову концентрацію ядер варіювали від 10^{10} до 10^{14} см^{-3} . Концентрація фталаілжелатини зазвичай складала від 1 до 3 мас.%. Розчин термостатували, величини $p\text{Br}$ і $p\text{H}$ доводили до необхідних

значень, у ряді випадків вводили розчинники галогеніду срібла і проводили двострумівну кристалізацію. Для знаходження оптимальних умов створення оболонок варіювали об'ємні швидкості введення розчинів, їх концентрації, температуру і кількість розчинника. Товщину оболонок змінювали шляхом варіювання кількостей реагентів, що вводилися. Після закінчення кристалізації оболонок проводили ті ж загальноприйняті технологічні операції, що і після закінчення синтезу "ядрових" емульсій.

У цьому розділі описані найбільш загальні засоби приготування емульсій що містять МС "AgHal₁ ядро – AgHal₂ оболонка" методом контрольованої двострумівної емульсифікації, опис деяких використаних нами спеціальних технологічних прийомів буде приведений в другому розділі.

МС AgHal ЯО відрізняються підвищеною світлочутливістю, строком збереження властивостей і можливістю отримання чутливості в різних спектральних діапазонах оптичного випромінювання. Емульсії, що містять МС AgHal ЯО застосовуються для створення різноманітних світлочутливих матеріалів, і є плідною моделлю для фундаментальних досліджень різних стадій процесів реєстрації, і перетворення електромагнітного випромінювання, оскільки МС, характеризуються появою ряду нових властивостей і можливостей, вивчення яких також є актуальним завданням [50-54, 56-59].

Наступним етапом в створенні світлочутливих систем, що більш повно відповідають сучасним вимогам фотоніки, є створення композиційних мікросистем, що поєднують в собі властивості як галогеносрібних, так і негалогеносрібних матеріалів. Наявність у ГМС, принаймні, двох областей – негалогеносрібної і галогеносрібної (нанометрової товщини) обумовлює появу нових властивостей і функціональних можливостей, вивчення яких також є актуальним завданням.

1.5. Технологія приготування ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» і особливості їх проявлення

При синтезі пропонованих емульсій, методом двоструминевої емульсифікації, необхідно забезпечити виконання двох умов:

- 1) галогенід срібла повинен осаджуватися у вигляді тонких, бажано суцільних, оболонок на чужорідних частках, не утворюючи окремої фази;
- 2) композиційні системи не повинні поступатися за своїми основними характеристиками галогеносрібним емульсіям, що містять МК AgHal і МС AgHal ЯО такого ж розмірного класу.

Що стосується першої умови, то вона може виконуватися у разі чужорідних ядер, середній розмір яких порівнянний з розмірами зародків твердої фази галогенідів срібла, що виникають на першій стадії двоструминевої емульсифікації. При цьому режим осадження галогеніду срібла на поверхні чужорідних ядер у вигляді оболонки має бути прийнятнішим, ніж утворення окремої фази.

Вибір такого режиму здійснюється шляхом підбору швидкості подавання реагентів і технологічних параметрів, що впливають на розчинність галогенідів срібла, і зумовлюється наступним. Як відомо [8, 60], для зародження нової фази потрібне подолання деякого енергетичного бар'єру, пов'язаного з появою поверхні поділу. Тому, для ініціації фазового переходу, недостатньо досягнення рівноважного стану, а потрібне деяке "пересичення" [60] яке, у загальному випадку, визначається різницею хімічних потенціалів для першої і другої фаз. При утворенні нової фази "пересичення" зменшується, і це зменшення може привести до того, що буде відбуватися лише зростання фаз, що утворилися, без осадження нових.

Енергетичний бар'єр зародкоутворення твердої фази і пов'язане з ним необхідне пересичення знижуються у разі присутності в розчині

сторонніх часток – затравок кристалізації [8]. Таким чином, при деяких режимах подавання в суспензію, що містить чужорідні ядра, іонів срібла і галогену при пересиченнях, ще недостатніх для спонтанного осадження AgHal окремою твердою фазою в розчині, можна домогтись утворення і подальшого зростання твердої фази галогеніду срібла на поверхні чужорідних ядер (нарощування оболонки) [61].

Для збереження у композиційних мікросистем високих характеристик світлочутливості, чужорідні ядра повинні мати набір властивостей, які істотно обмежують число неорганічних сполук що можуть бути використані при створенні ядер. Розглянемо деякі з цих умов.

У разі композиційних матеріалів описуваного типу необхідно забезпечити, щоб галогенід срібла, якій епітаксіально осаджується у вигляді тонких оболонок на чужорідні ядра, залишався досить чистою речовиною контрольованого складу. Інакше гетерофазна система може втратити свої світлочутливі властивості. Для цього необхідно здійснювати контроль над наступними процесами.

Епітаксіальне нарощування галогенсрібних оболонок на чужорідні частки може здійснюватися тільки при досить повільному подаванні в суспензію іонів срібла і галогену. У такому разі ці іони упродовж усього процесу нарощування оболонок взаємодіють з катіонами (K_m^+) і аніонами (A_n^-), що знаходяться в розчині в результаті дисоціації твердої фази "ядрової" суспензії (K_mA_n). На рис. 1.1 приведені загальні схеми реакцій, які відбуваються на стадії нарощування галогеносрібної оболонки на негалогеносрібному ядрі.

Процеси що відображені на рис. 1.1, та описані реакціями 2 і 3, збільшують дисоціацію чужорідних ядер (реакція 1). Крім того, продукти реакцій 2 і 3 можуть входити до складу оболонок, осідаючи з галогенідом срібла, який кристалізується по реакції 4. Міра цього небажаного і погано контрольованого легування галогеносрібних оболонок відбувається

відповідно до закону діючих мас співвідношенням добутку розчинності (ДР) усіх сполук, що беруть участь в процесі поєднання.

Ефективність побічних реакції 2 і 3 буде знижена, якщо ДР сполуки, з якого складаються чужорідні ядра (K_nA_m) принаймні задовольняє співвідношенням:

$$\text{ДР } K_nA_m < \text{ДР } Ag_nA; \quad (1.1)$$

$$\text{ДР } K_nA_m < \text{ДР } KHal_m. \quad (1.2)$$

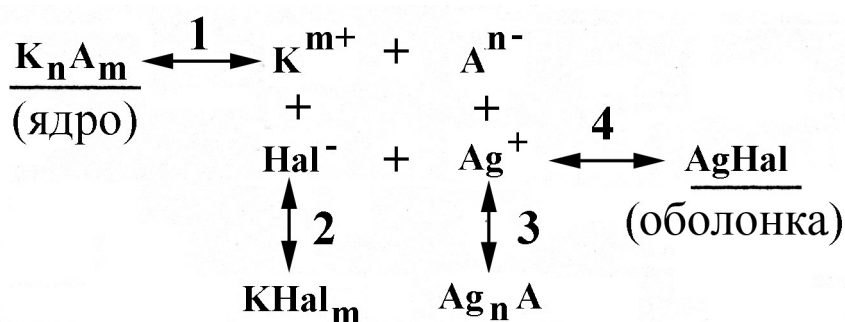


Рис. 1.1. Схема хімічних реакцій при нарощуванні галогеносрібної оболонки $AgHal$ на негалогенсрібне ядро K_nA_m

При невиконанні будь-якого з приведених співвідношень (1.1) і (1.2) спроби нарощування галогеносрібної оболонки можуть завершитися або розчиненням ядер, або утворенням оболонок, дуже "забруднених" чужорідними катіонами і аніонами. У такому разі важко розраховувати на збереження унікального набору властивостей галогеносрібної оболонки, що забезпечує високі характеристики світлочутливості ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка".

Тому такі ГМС, негалогеносрібні ядра, яких містять речовини з добутком розчинності, що не задовольняють співвідношенням (1.1) і (1.2), матимуть характеристики світлочутливості що дуже поступаються, наприклад, МС $AgHal$ ЯО.

Таким чином, співвідношення (1.1) і (1.2), що кількісно описують, склад негалогеносрібних ядер [62], є необхідною умовою, і виконуються лише для деяких неорганічних сполук.

Запропоновані критерії (1.1) і (1.2) нарощування на негалогеносрібних ядрах "чистих" галогеносрібних оболонок задовольняють лише фториди і в першу чергу фторид кальцію (флюорит), а також BaSO_4 , потім слідують сульфати свинцю, стронцію та кальцію.

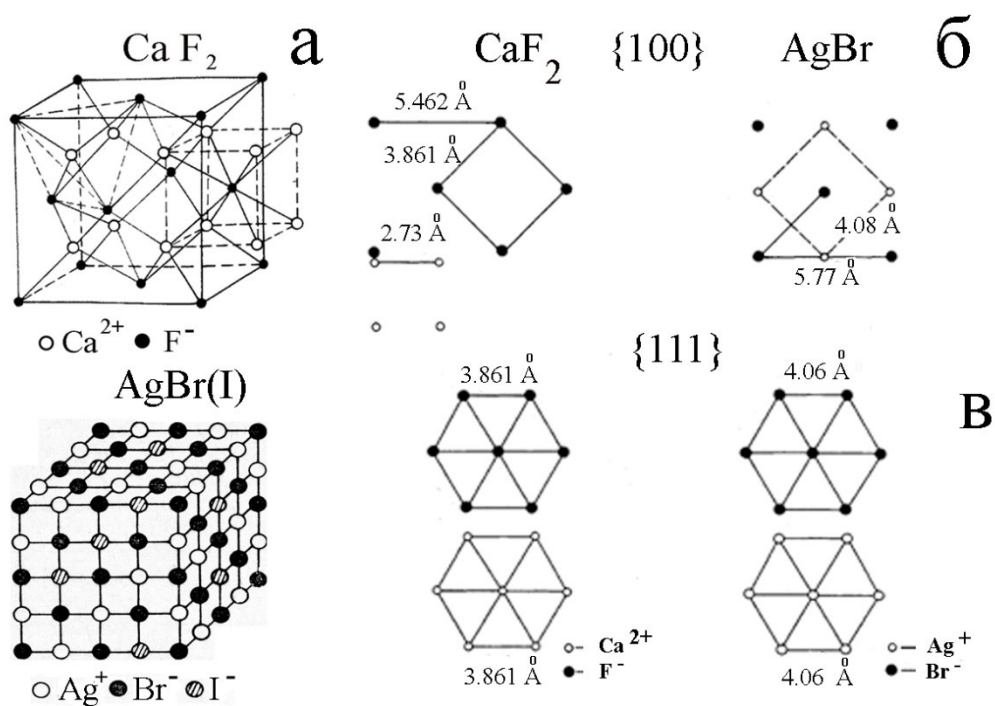
Окрім цього для успішного синтезу емульсій з ГМС типу "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" потрібний також і ряд інших чинників: особливості кристалічних структур речовин ядра і оболонки, розмір іонів в них, стан поверхні ядра. Це ще більше звужує клас відповідних неорганічних сполук, які можуть бути використані в даних ГМС.

Так, наприклад, флюорит є іонним кристалом, в елементарній комірці якого іони кальцію утворюють гранецентровану кубічну підгратку. Щоб побудувати підгратку фтору треба елементарний куб підгратки кальцію розділити площинами, що проходять через середини протилежних граней, на вісім рівних частин. У центр кожного з цих восьми кубів треба розмістити іон фтору [63]. Таким чином, виходить елементарна комірка фториду кальцію, що включає 8 іонів фтору і 4 іони кальцію (рис. 1.2, а).

Оскільки для сокристалізації сполук флюориту і галогеніду срібла потрібний збіг типів і постійних кристалічних решіток, а також розмірів іонів і типів хімічного зв'язку [62], то відмінність кристалічних решіток флюориту і галогеніду срібла ускладнює сокристалізацію. Тому для накристалізації оболонки броміду срібла на частинці фториду кальцію важливе значення, що полегшує цей процес, може мати характер розташування іонів на їх поверхнях (рис. 1.2,б, в).

З рис. 1.2,б виходить, що поверхні $\{100\}$ у флюориті і броміді срібла сильно розрізняються. У випадках поверхонь $\{111\}$ (рис. 1.2,в) розташування іонів ідентичне, а міжіонні відстані відрізняються на $\sim 6\%$.

Отже, при пошуку методу нарощування галогеносрібної оболонки доцільно використати мікрочастини флюориту, в ограновуванні яких є присутніми площини $\{111\}$, і підтримувати умови кристалізації, що відповідають формуванню октаедричного огранування мікрочастин AgHal.



1.2 а). Елементарна комірка CaF₂ і статистична картина твердого розчину AgI в AgBr,

б). Розташування іонів флюорита і броміда срібла на площинах $\{100\}$,

в). Розташування іонів флюорита і броміда срібла на площинах $\{111\}$.

Ще одним важливим параметром, що має значення для переходу від негалогеносрібного ядра до галогеносрібної оболонки, є розміри іонів. У таблиці 1.1 приведені величини радіусів іонів, що нас цікавлять [63]. Таблиця побудована по двом найбільш поширеним системам (Гольдшміда і Полінга).

Таблиця 1.1.

Радіуси іонів ґратки

Система	Ag ⁺	Ca ²⁺	Br ⁻	I ⁻	F ⁻
Гольдшмідта (нм)	0,113	0,106	0,196	0,220	0,133
Полінга (нм)	0,126	0,099	0,195	0,216	0,136

Як видно з таблиці, радіуси катіонів трохи розрізняються. Обидва іони у фториді кальцію мають менші розміри, ніж відповідні іони у броміді срібла. При зіставленні величин, приведених в таблиці 1.1 з міжіонними відстанями, вказаними на рис. 1.2,б, в, можна припустити, що з точки зору геометричних міркувань міжвузловому іону срібла важко переміщуватися по ґратах флюориту. Оскільки фторид кальцію є типовим ізолятором, його власні іони не беруть участь в перенесенні заряду, і не проникатимуть у оболонку AgHal.

До описаних властивостей емульсій з ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка", які роблять їх відмінними від класичних галогеносрібних систем, що містять лише МК AgHal, слід додати також і особливість їх прояву. Добре відомо [64], що проявлення ЕМК AgHal в метолгідрокіноновому проявнику приводить до появи в емульсії ниток або "вусів", що складаються з відновленого срібла і мають товщину від ~ 10 нм до ~ 30 нм. При цьому довжина ниток може значно перевершувати лінійні розміри ЕМК AgHal і тим самим погіршувати роздільну здатність емульсії. Ці нитки в процесі прояву можуть закручуватися в клубки на місці проявленого ЕМК AgHal, утворюючи квазісуцільну срібну частку, яка і створює оптичну густину почорніння проявленої емульсії (рис. 1.3,б).

Іншою дуже важливою проблемою пов'язаною з проявленням емульсій з МК AgHal є утворення ореолу на фотопластинах (емульсія, нанесена на прозору підкладку) в області високих експозицій. Як добре відомо [65], поява ореолу зумовлена відбиттям світла від поверхонь емульсійних мікрокристалів і від границі емульсійного шару – підкладки. При цьому для зменшення відбиття світла від підкладки наносять

протиореольний шар, що поглинає світло яке пройшло крізь емульсію. Значно складніше зменшити інтенсивність світла, яке розсіюється на гранях мікрокристалів і може поширюватися уздовж емульсійного шару, засвічуючи мікрокристали на значних відстанях від місця, де стався акт розсіяння. Тому ореол і, відповідно, розрізнявальна здатність ЕМК AgHal залежить від розмірів, форми, стану поверхні емульсійних мікрокристалів, співвідношення желатини і галогеніду срібла в шарі, та інших чинників.

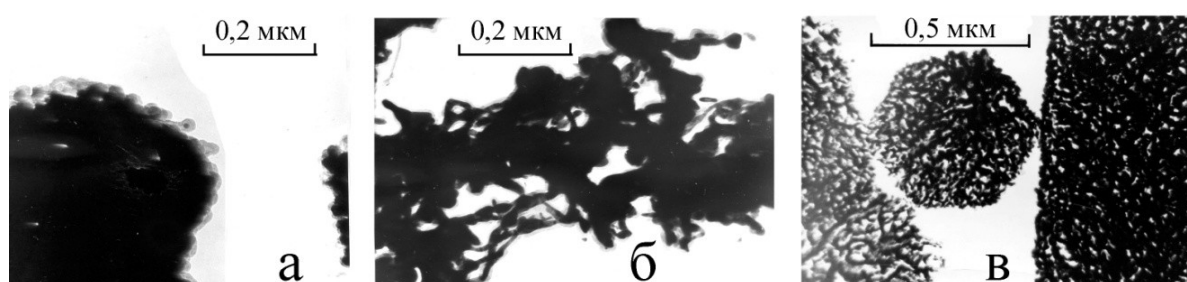


Рис. 1.3. Мікрофотографії проявлених мікрокристалів:

- а) ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка",
б) гомофазні МК, в) площинні AgBr(I) -мікрокристали.

Електронно-мікроскопічні дослідження процесу проявлення емульсій з ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" показали, що у емульсії після дії метолгідрокінонового проявника, відсутні "срібні вуса" і на поверхні ядра утворюються частки срібла квазісферичної форми нанометрових розмірів, які характеризуються досить високим коефіцієнтом розсіяння світла [49, 50], який відповідає за оптичну густину емульсії.

Саме з цієї причини фотографічні шари на основі ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" при малому змісті срібла дають цілком добру оптичну густину [51-53]. Для підтвердження цього висновку було проведено дослідження, в якому емульсія з ГМС

"CaF₂ ядро – AgBr оболонка" порівнювалася з емульсією, що містить гомофазні ЕМК AgBr, яка була отримана за таких же умов синтезу, як і нарощувана на CaF₂ оболонка AgBr. Обидві емульсії наносили на підкладки та характеризували однаковою кількістю срібла на одиницю поверхні і піддавали однакового експонуванню. Виявилось, що при проявленні емульсії з ГМС "CaF₂ ядро – AgBr оболонка" була досягнута оптична густина 2,9, а з ЕМК AgBr тільки 0,5.

Мікрофотографії цих зразків представлені на рис. 1.3,а і 1.3,б відповідно. Для порівняння на рис. 1.3,в наводиться зображення проявленого плоского мікрокристалу AgBr(I). Можна побачити, що картина проявлення композиційного ГМС і плоского мікрокристалу аналогічні. Це дає змогу вважати, що світлочутлива оболонка ГМС є плоским кристалом, натягнутим на чужорідне ядро.

Відсутність "вусів" при проявленні емульсій з ГМС "CaF₂ ядро – AgBr оболонка" зменшує вірогідність інфекційного проявлення, що призводить до поліпшення розрізнявальної здатності таких емульсій. У області високих експозицій на фотопластинах композиційних матеріалів майже повністю відсутній ореол.

Крім того, розсіяння світла залежить також і від структури ГМС. Розрахунки показують [54], що якщо зародком або ядром ГМС служитиме желатина, то така частка значно слабкіше розсіюватиме світло, що падає на неї, ніж гомофазний мікрокристал аналогічного розміру. Причина цього пов'язана з тим, що усередині ГМС знаходиться середовище з коефіцієнтом заломлення, меншим коефіцієнта заломлення зовнішньої оболонки.

Композиційні системи на основі флюориту мають аналогічну властивість і саме тому мають менший ореол в порівнянні з шарами, що містять гомофазні мікрокристали з такими ж сенситометричними параметрами.

Подальший етап поліпшення і розширення функціональних можливостей світлочутливих мікросистем на основі галогенідів срібла пов'язаний з хімічною і спектральною сенсibilізацією їх барвниками.

1.6. Технологія хімічної сенсibilізації та її вплив на світлочутливість ЕМК AgHal

Як було сказано в розділі 1.2, світлочутливість ЕМК AgHal визначається здатністю формувати в них ЦПЗ, які є найдрібнішими срібними кластерами. Утворення ЦПЗ відбувається на центрах світлочутливості які, при збудженні ЕМК AgHal світлом, мають здатність захоплювати нерівноважні електрони. Сформовані в процесі емульсифікації ЕМК AgHal характеризуються низькою світлочутливістю, тому для її збільшення здійснюють так звану хімічну сенсibilізацію, в процесі якої ЕМК AgHal піддаються сенсibilізації без помітної зміни їх гранулометричних характеристик. Завданням хімічної сенсibilізації є створення в ЕМК AgHal додаткових центрів світлочутливості здатних локалізувати фотоелектрони. Іншим, не менш важливим завданням, є усунення можливості окислення ЦПЗ фотодірками.

Успішне практичне рішення обох вказаних завдань є неодмінною умовою створення вискоефективних світлочутливих матеріалів, що ускладнюється відсутністю надійних відомостей про природу і функції більшості домішкових центрів світлочутливості, які виникають при хімічній сенсibilізації.

Хімічне дозрівання проводиться шляхом витримки емульсій в термостаті, зазвичай при підвищеній температурі, у присутності тих або інших сполук – сенсibilізаторів, що визначають тип хімічної сенсibilізації: відновну, сірчисту і золоту.

До типових відновних сенсibilізаторів належать двохлористе олово, двоокис тіомочевини, гідразин, триетаноламін. Відновна сенсibilізація може здійснюватися також за рахунок зниження pAg – так зване срібне дозрівання. Центрами світлочутливості відновної сенсibilізації є центри срібної природи.

Сірчиста сенсibilізація здійснюється шляхом термічної обробки емульсій з ЕМК $AgHal$ в присутності речовин що містять сірку, наприклад, тіосульфатом, тіомочевиною. Золоту сенсibilізацію проводять шляхом введення в емульсію для подальшої термічної обробки солей золота, таких як $HAuCl_4$ і $AuCNS$. Іноді при хімічному дозріванні застосовують солі інших благородних металів: платини, іридію, осмію, а також рутенію, родію, паладію.

Відновну, сірчисту і золоту сенсibilізації можна проводити спільно. Особливо слід зазначити сірчисто-золоту сенсibilізацію, яка є найбільш ефективним і поширеним методом підвищення світлочутливості ЕМК $AgHal$.

Як було вже сказано природа домішкових центрів світлочутливості, що формуються при вказаних засобах сенсibilізації, і їх роль в процесі утворення ЦПЗ нині до кінця, не з'ясована.

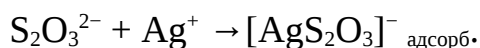
Нижче наводиться короткий огляд літературних даних, що мають відношення до властивостей домішкових центрів світлочутливості, які формуються в результаті хімічної сенсibilізації.

Поза сумнівом центрами світлочутливості, які з'являються за рахунок відновної сенсibilізації при пониженні pAg , є срібні центри, які зумовлюють підвищення світлочутливості при акцептації ними як електронів, так і дірок [66-69]. На плоских і великих октаедричних кристалах утворюються переважно акцептори електронів [70-72], а на кубічних і дрібних октаедричних зернах – акцептори дірок [70-73]. За іншими даними [74, 75], акцепторні функції срібних центрів залежать від тривалості хімічного дозрівання при відновній сенсibilізації. На ранніх

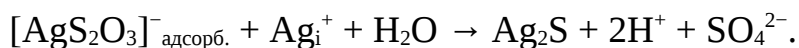
стадіях сенсibilізації переважають центри – пастки дірок, які, зростаючи, у подальшому, підвищують свою спорідненість до електрона і переходять до розряду його акцепторів. Аналогічне явище відбувається при експонуванні [76] або при зміні величини pAg у емульсії. Так зване срібне дозрівання, що протікає в останньому випадку, при високому pAg обумовлює формування акцепторів дірок [77], а в надлишку іонів срібла – акцепторів електронів [78, 79].

Якщо природа додаткових "власних" центрів світлочутливості, що утворюються при відновній сенсibilізації, встановлюється порівняно легко, то питання про склад домішкових центрів світлочутливості, що виникають при сірчистій сенсibilізації, нині не можна вважати вирішеним. Формування сірчистого срібла при взаємодії $AgHal$ з сенсibilізатором що містить сірку було виявлене потенціометрично [80], радіоактивацією [81-86], абсорбційним [87-89] та електронно-мікроскопічним [90] методами. З іншого боку, ряд мікрохімічних [21], абсорбційних [91-93] люмінесцентних [94-96] даних свідчить про виникнення при сірчистій сенсibilізації срібних центрів. Проте, у [58, 80, 97] заперечується утворення срібла в результаті дозрівання з речовинами що містять сірку, а розгляд механізму сірчистої сенсibilізації обмежується урахуванням тільки Ag_2S -центрів.

Найбільш типовим сірчистим сенсibilізатором, широко вживаним в технології виробництва фотоматеріалів, є тіосульфат. Загальна схема перетворення тіосульфату у фотографічних емульсіях запропонована Шато і Пурадье [80] і складається з двох стадій. Взаємодія іонів тіосульфату з іонами срібла, які належать мікрокристалу або розчину, визначає виникнення тіосульфатного комплексу срібла, що адсорбується на поверхні ЕМК $AgHal$:



У другій частині реакції адсорбований комплекс реагує з міжвузловими іонами срібла:



Як виходить з цієї схеми, швидкість утворення Ag_2S залежить від значень $p\text{Ag}$ і $p\text{H}$ в емульсії. Участь в реакції на обох стадіях іонів срібла визначає залежність швидкості утворення Ag_2S від ограновування мікрокристалів. У октаедричних мікрокристалів поверхня зазвичай заряджена негативно, а надмірний негативний заряд компенсується підвищеною концентрацією іонів срібла у приповерхневому шарі. На це вказують дані вимірів іонної провідності [91], а також результати рентгеноструктурних досліджень [98], які свідчать про розширення кристалічної решітки поблизу поверхонь $\{111\}$, викликане зміщенням іонів Ag^+ в міжвузля. У зв'язку з цим формування сірчастого срібла відбувається швидше на гранях $\{111\}$ у порівнянні з $\{100\}$ [89, 99]. З цієї ж причини реакція утворення Ag_2S на октаедричних поверхнях – першого порядку, а на кубічних – автокаталітична [84, 99]. За іншими даними [100], характер утворення сірчастого срібла визначається концентрацією тіосульфату. При малих концентраціях взаємодія сенсibilізатора з мікрокристалами відбувається тільки в дефектних місцях поверхні відповідно до автокаталітичного закону, а при великих – у будь-яких місцях поверхні за реакцією першого порядку. Відповідно до даних роботи [101], утворення кластерів Ag_2S також відбувається в два етапи. Причому останній описується автокаталітичним законом, а вплив поверхні та інших емульсійних чинників на характер реакції має місце лише на стадії адсорбції сірчастих речовин на поверхню ЕМК AgHal і формування на ній зародків Ag_2S .

Віднесення Ag_2S до центрів, що концентрують срібло в процесі експонування, було запропоновано Шеппардом, а потім – Герні і Моттом. Підтвердженням цьому прийнято вважати електроноакцепторну функцію продуктів сірчистої сенсibilізації, виходячи зі зниження в ході сенсibilізації фото-е.р.с. і фотопровідності [66, 102-106], хоча за іншими даними [107] фото-е.р.с. корелює зі світлочутливістю і на стадії

збільшення останньої також зростає. На електроноакцепторні властивості продуктів сірчистої сенсibilізації вказують також експериментально встановлені факти, такі, як збільшення при хімічному дозріванні поверхневої чутливості за рахунок глибинної [21, 108], зростання відхилення від закону взаємозамінності при високих освітленнях [108, 109], локалізація ЦПЗ в тих місцях мікрокристалів типу "ядро-оболонка", які підлягають сірчистій сенсibilізації [110, 111]. В той же час дані деяких робіт вказують на захоплення продуктами сірчистої сенсibilізації фотодірок [86, 112]. Існує також думка, що на ранній стадії дозрівання утворюються домішкові центри — акцептори дірок, у яких в подальшому електроноакцепторна функція починає переважати [74, 107, 113, 114].

Якщо припустити сірчистосрібну природу центрів світлочутливості, то слід було б очікувати зв'язок між накопиченням сульфідів срібла в процесі сенсibilізації емульсій і їх світлочутливістю, проте, численні роботи вказують на відсутність такої залежності [8, 82, 84 - 87]. На думку Мойсара, відсутність кореляції між формуванням Ag_2S , з одного боку, і рівнем світлочутливості, з іншого, зумовлена підвищеною дисперсністю сірчистого срібла і, як наслідок, конкуренцією центрів світлочутливості за захоплення електронів [89]. Механізм сірчистої сенсibilізації, запропонований в [115], не вимагає існування вказаної кореляції. На думку авторів цієї роботи, збільшення чутливості за рахунок формування на поверхні мікрокристалів сірчистого срібла відбувається внаслідок поверхневого вигину енергетичних зон ЕМК AgHal , що поглиблює поверхневі пастки електронів.

Ще більш складним є встановлення природи і функцій домішкових центрів світлочутливості, що формуються при серчистозолотій сенсibilізації. Не зупиняючись детально на механізмі золотої сенсibilізації, треба зауважити зниження вуалі в результаті додавання солей золота в емульсію, завуальовану сірчистою сенсibilізацією. Як показано в роботах [116, 117], це явище має місце при використанні солей

одновалентного золота в той час, як тривалентне золото обумовлює зворотний ефект. Застосування методу мічених ізотопів [118] дозволило встановити, що зниження вуалі за рахунок введення в емульсію одновалентного золота відповідає перетворенню Ag_2S у Ag_3AuS_2 центри. Тривалентне золото ж тільки заміщує срібло на золото в сульфідних центрах. У утвореному при цьому сульфіді Au_2S_3 золото може в подальшому відновлюватися, що обумовлює зростання вуалі. На більш високу активність золотих центрів, по відношенню до срібних, вказує латенсифікація ЦПЗ солями золота [58].

Приведені вище дані вказують на відсутність єдиної думки що до природи домішкових центрів світлочутливості, які виникають в процесі хімічної сенсibilізації ЕМК AgHal . Виняток становить відновна сенсibilізація, природа додаткових центрів світлочутливості якої очевидна. У сучасній технології виробництва світлочутливих матеріалів відновна сенсibilізація використовується для дрібнодисперсних голографічних світлочутливих матеріалів. Для високочутливих крупнозернистих емульсій представляє інтерес сірчиста і сірчистозолотая сенсibilізація. Природа ж домішкових центрів, що утворюються в процесі сірчистої, а тим більше — сірчистозолотої сенсibilізації, як було показано вище, є предметом дискусії. Ще складнішим є встановлення функцій цих центрів і їх ролі в процесах утворення ЦПЗ та фотохімічної обробки.

1.7. Основні механізми спектральної сенсibilізації, десенсibilізації і самодесенсibilізації ЕМК AgHal барвниками

Спектральна область поглинання електромагнітного випромінювання ЕМК AgHal обмежується короткохвильовою частиною спектру ($\lambda \leq 520$ нм). Для надання чутливості ЕМК AgHal у видимій і інфрачервоній (ІЧ) областях спектру застосовується спектральна сенсibilізація органічними

барвниками, що поглинають світло у відповідній зоні спектру та передають поглинену енергію в ЕМК AgHal для реалізації в них фотохімічної окислювально-відновної реакції з утворенням ЦПЗ. Особливо слід зауважити, що при будь-якому механізмі спектральної сенсibilізації залежність ефективності окислювально - відновних (що сенсibilізують) властивостей барвників значною мірою визначаються вторинними процесами, що можуть викликати десенсibilізацію і самодесенсibilізацію.

Необхідною умовою для виконання сенсibilізуючої функції барвника є його адсорбція на поверхні ЕМК AgHal. Про адсорбцію барвника на поверхні ЕМК AgHal можна судити по зміні спектральних смуг поглинання барвника, адсорбованого на поверхні ЕМК AgHal по відношенню до його поглинання у розчині. Для смуги поглинання адсорбованої мономірної форми барвника (М) характерне батохромне (довгохвильове) зміщення максимуму на 10 – 80 нм в порівнянні з кривою поглинання в розчині. При збільшенні концентрації барвника в розчині спостерігається трансформація спектрів барвника - разом з М-смугою утворюються нові смуги, батохромні зміщенні відносно М-смуги (В-, J-смуги) або гипсохромно (короткохвильове) зміщені (D -, H-смуги).

Передусім теорія спектральної сенсibilізації повинна пояснити, яким чином енергія фотона $2 \div 1,5$ еВ, що поглинається спектральним барвником-сенсibilізатором, передається ЕМК AgHal для відновної реакції іонів Ag^+ в ЦПЗ за умови, що ширина забороненої зони(33) ЕМК AgHal $\sim 2,6$ еВ, що значно більше енергії фотона який поглинає барвник. Нині є певні факти реальності двох механізмів спектральної сенсibilізації: резонансного перенесення енергії [119-123] і електронно-діркового [124]. Застосування резонансного перенесення енергії при спектральній сенсibilізації в ЕМК AgHal в роботах [125, 126] викликає критичні зауваження, а в роботах [126-130] зроблений висновок про те, що спектральна сенсibilізація барвниками ЕМК AgHal відбувається

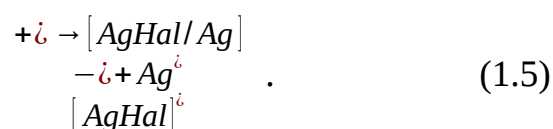
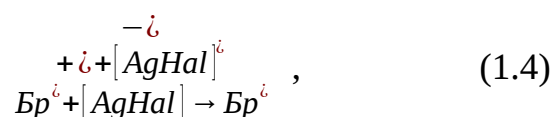
перенесенням електронів, а вклад резонансного перенесення енергії не перевищує відсотка. Цей результат знаходить підтвердження і в роботах [127-129] де показано, що резонансне перенесення енергії від фотозбудженого барвника Br^* до ЕМК AgHal, в принципі, можливе, проте його вклад в сумарний процес сенсibilізації малий. Згідно Нільсену [131] не може бути єдиної моделі спектральної сенсibilізації, оскільки характер сенсibilізації змінюється від системи до системи. Тому розбіжності авторів у багатьох випадках визначаються тим, що різні системи були досліджені за різних умов. Компромісна точка зору, згідно якої при спектральній сенсibilізації реалізуються одночасно обидва процеси, при цьому вклад кожного з них може бути різним і визначатися конкретними умовами сенсibilізації, зауважено в роботі [132]. Питання постає таким чином: який вклад цих двох механізмів в спектральну сенсibilізацію реальних світлочутливих емульсій?

Велика частина дослідників, працюючих в області спектральної сенсibilізації галогенідів срібла, віддає перевагу механізму електронного перенесення [58, с. 256-293]. Реальність електронного перенесення показана прямими фізичними експериментами [133], виміром фотопровідності AgHal [134, 135] і спектрів ЕПР катіон-радикалів барвників [136-138], дослідженнями знебарвлення барвників при імпульсному фотолизі [139, 140], а також у фотоелектрохімічних експериментах [141, 142].

В зв'язку з цим зупинимось детальніше на механізмі електронного перенесення в процесі спектральної сенсibilізації ЕМК AgHal.

Механізм електронного перенесення в процесі спектральної сенсibilізації ЕМК AgHal барвниками був розглянутий Герні і Моттом [124]. У рамках механізму електронного перенесення спектральна сенсibilізація пов'язана з переходом електронів від фотозбудженого барвника Br^* в ЗП ЕМК AgHal. Для ефективної сенсibilізації збуджений енергетичний рівень ϵ_{HB} барвника має бути вищий за дно ЗП ЕМК AgHal.

У подальших актах за рахунок захоплення інжекттованих в ЗП ЕМК AgHal електронів міжвузловими (чи поверхневими) іонами Ag^+ , яка переважно відбувається на центрах світлочутливості, утворюються ЦПЗ ([AgHal/Ag]). Барвник із стану катіон-радикала Br^+ може повернутися в початковий стан або шляхом акцептації електрона з дефектних місць поверхні, наприклад, від власних іонів ґратки Br_a^- , або від домішкових, наприклад, іонів йоду I_a^- . Схематично цей процес можна представити у виді:



Важливу роль в цих процесах повинна грати границя розділу ЕМК AgHal барвник. Відомо, що у поверхні ЕМК AgHal створюється різкий бар'єр Шотки з напруженістю електричного поля $10^4 \div 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [119, 143]. Характер поверхневого бар'єру істотним чином залежить від наявності локальних центрів в ЕМК AgHal, а також від взаємодії субстрату з барвником [119, 143]. Характерно, що багато барвників чинять на ЕМК AgHal сильнішу дію, ніж їх поєднання з яскраво вираженими електроноакцепторними і електронодонорними властивостями [144]. Значна роль донорно-акцепторної взаємодії поліметинових барвників з AgHal в спектральній сенсibiliзації фотографічних емульсій відзначається в роботі [145]. Поле поверхневого бар'єру може істотним чином впливати як на стадію генерації носіїв заряду, так і на стадію їх рекомбінації, при цьому напрям цього впливу має бути однаковим для альтернативних гіпотез про механізм сенсibiliзації [143].

Усе це приводить до того, що експериментальне визначення енергетичного положення електронних рівнів адсорбованих молекул барвників на поверхні ЕМК AgHal є досить складним завданням.

Експериментально потенціали фотоіонізації молекул Br, адсорбованих на напівпровідниках ($I_{\text{адс}}$), були уперше виміряні Нельсоном [146, 147] і Тереніним із співробітниками [148]. Величини $I_{\text{адс}}$ для досліджених барвників, отримані Нельсоном, опинилися в інтервалі значень $4,0 \div 5,0$ еВ, а визначена з них спорідненість молекул до електрона склала $3,3 \div 3,4$ еВ. З порівняння цих величин з положенням ЗП ЕМК AgBr слідував висновок про реальну можливість спектральної сенсibiliзації по механізму перенесення електрона. Проте, по вимірах авторів [148] величини $I_{\text{адс}}$, виявилися на $0,5 \div 0,7$ еВ більше, ніж у роботах Нельсона, внаслідок чого фотозбуджений рівень досліджених адсорбованих барвників виявився на $0,3 \div 1,0$ еВ нижче ЗП, а, отже, сенсibiliзація по механізму Герні-Мотта стає вже неможливою. На думку авторів [148], Нельсон спостерігав фотоемісію не з моношарів барвників, а з їх агрегатів. Зі свого боку Нельсон і Селсбі [149] висловили сумнів в достовірності результатів роботи [148] із-за некоректності, на їх думку, методики виміру. У подальших роботах [150-152] Нельсон із співробітниками для малих концентрацій адсорбованого барвника спостерігав зміщення довгохвильової границі фотоіонізації Br майже на 1 еВ, внаслідок чого потенціали іонізації виходили близькими до виміряних в [148].

Таким чином, на підставі наявних експериментальних даних по $I_{\text{адс}}$ і $E_{\text{адс}}$ барвників, однозначного співвідношення енергетичних рівнів барвників і електронних зон ЕМК AgHal зробити доволі важко.

Енергетичні рівні барвників можуть бути розраховані теоретично різними квантово-хімічними методами. Перші систематичні теоретичні роботи в цьому напрямі були виконані Тані і Кікучі [153, 154].

Застосовуючи напівемпіричний метод молекулярних орбіталей в наближенні Хюккеля (метод МО-ЛКАО), вони вираховали для великого числа барвників енергії нижчих вакантних орбіталей $\epsilon_{\text{НВ}}$, які характеризуються спорідненістю до електрона, і енергії вищих заповнених орбіталей $\epsilon_{\text{ВЗ}}$, що характеризують енергії іонізації. Енергії були вираховані як для молекул в газоподібному стані, так і для адсорбованих на ЕМК AgBr ($\epsilon_{\text{НВ}}^{\text{ем}}$ і $\epsilon_{\text{ВЗ}}^{\text{ем}}$). Величини енергій $\epsilon_{\text{НВ}}^{\text{ем}}$ і $\epsilon_{\text{ВЗ}}^{\text{ем}}$, виражені в еВ відносно нульового рівня – енергії електрона у вакуумі, були зіставлені з положенням дна ЗП (– 3,5 еВ) і з верхньою границею ВЗ (– 6,0 еВ) ЕМК AgBr при кімнатній температурі.

На підставі розрахунків і зіставлень Тані запропонував модифікований механізм спектральної сенсibiliзації з перенесенням електрона [154-162]. У цьому механізмі, як і в [124] передбачається для Br, що сенсibiliзує, положення фотозбудженого рівня, енергія якого ототожнюється з $\epsilon_{\text{НВ}}^{\text{ем}}$, має бути близькою або вище за енергію дна ЗП ЕМК AgHal. Новим в механізмі спектральної сенсibiliзації є розгляд інжекції дірок з Br* у ВЗ ЕМК AgHal [155]. Для цього Тані вводить поняття квазірівня Фермі барвника, за який приймає середину між рівнями $\epsilon_{\text{НВ}}^{\text{ем}}$ і $\epsilon_{\text{ВЗ}}^{\text{ем}}$:

$$\epsilon_F = (\epsilon_{\text{НВ}}^{\text{ем}} + \epsilon_{\text{ВЗ}}^{\text{ем}})/2. \quad (1.6)$$

Цей рівень істотний тільки для фотозбудженого барвника і не грає ролі при встановленні електронної відповідності між Br і ЕМК AgHal у основних станах.

Передбачається, що якщо квазірівень Фермі барвника лежить вище за рівень Фермі ЕМК AgHal (для ЕМК AgBr рівень Фермі розміщений посередині забороненої зони, тобто дорівнює – 4,75 еВ), то кількість інжекттованих фотозбудженим барвником електронів більше кількості інжекттуємих дірок, і барвник є спектральним сенсibiliзатором. І навпаки, якщо квазірівень Фермі барвника нижчий за такий для ЕМК AgHal, то

барвник розглядається як десенсибілізатор із-за переважної концентрації інжектуємих дірок.

Виходячи з цього усі барвники Тані [159] розділив на три групи сенсибілізаторів і дві групи десенсибілізуючих барвників:

Таблиця 1.2.

Поділення барвників на групи по Тані [160]

	Барвники	$ \epsilon_{\text{HB}}^{\text{em}} $ eV	$ \epsilon_{\text{F}} $ eV
1	«кращі» сенсибілізатори	$< 3,5$	$< 4,75$
2	сенсибілізатори для видимої області спектру	$< 3,5$	$< 4,75$
3	інфрачервоні сенсибілізатори	$> 3,5$	$< 4,75$
4	десенсибілізуючі барвники	$> 3,5$	$> 4,75$
5	неплоскі барвники	$< 3,5$	$< 4,75$

Десенсибілізація, що зумовлена Бр, в даному випадку, пов'язана з переважаючою інжекцією дірок, фотозбудженням барвником у ВЗ ЕМК AgHal в порівнянні з інжекцією електронів в ЗП ЕМК AgHal.

Концепція квазірівня Фермі барвника була піддана критиці (див. огляд [163]). Згідно Нільсену [164] параметр ϵ_{F} не є квазірівнем Фермі, а лише деякою середньою точкою між енергетичними рівнями барвників. Не торкаючись питання про положення рівня Фермі в реальних ЕМК AgBr, і особливо в поверхневих шарах, в якості основного недоліку моделі Тані слід зазначити ту обставину [165], що Тані основну увагу приділяє не положенню окремих енергетичних рівнів барвників і, що особливо важливо з точки зору інжекції дірок з барвника, не положенню рівнів $\epsilon_{\text{BZ}}^{\text{em}}$, а користується деяким усередненим рівнем ϵ_{F} . При такому розгляді критерій ϵ_{F} втрачає свою інформативність. Наприклад, у ряді тіакарбоціанінових барвників величина ϵ_{F} практично не змінюється, у той час як, за даними Веста [166], відносний квантовий вихід спектральної сенсибілізації при переході від тіакарбоціаніна ($n = 1$) до тіадікарбоціаніну ($n = 2$) зменшується від 0,27 до 0,02.

У своїх подальших публікаціях [136, 162] Тані став частіше користуватися величинами $\epsilon_{\text{HB}}^{\text{em}}$ і $\epsilon_{\text{BZ}}^{\text{em}}$, ніж ϵ_{F} , а в роботі [167] оперував не

ϵ_F , а кінетичними рівняннями для опису конкурентної інжекції електронів і дірок.

Починаючи з роботи Шеппарда із співробітниками [168], для характеристики енергетичних рівнів барвників все більше застосування стали знаходити полярографічні потенціали напівхвиль відновлення і окислення барвників. Полярографічний потенціал напівхвилі відновлення $E_{1/2}^{\text{Red}}$ характеризує спорідненістю до електрона молекули Бр в розчині, а потенціал напівхвилі окислення $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ - потенціал іонізації. Характерно, що для оборотних окислювально-відновних систем потенціали напівхвиль практично співпадають з нормальними окислювально-відновними потенціалами [169]. Згідно [170, 171], для багатьох ціанінових барвників вимога оборотності електродної реакції виконується за певних умов вимірювання. У роботі Тані [158] знайдені лінійні кореляції між $\epsilon_{\text{HB}}^{\text{em}}$, $\epsilon_{\text{B3}}^{\text{em}}$ і полярографічними потенціалами напівхвиль відновлення Бр у водно-спиртовому розчині:

$$\epsilon_{\text{HB}}^{\text{em}} = -E_{1/2}^{\text{Red}} - 4,38 \text{ eV}, \quad (1.7)$$

$$\epsilon_{\text{B3}}^{\text{em}} = -E_{1/2}^{\text{Red}} - E_{\text{max}}^{\text{em}} - 4,38 \text{ eV}. \quad (1.8)$$

Потенціал $E_{1/2}^{\text{Red}}$ виміряні відносно н. к. е. (нормальний каломельний електрод - електрод порівняння в гальванічних елементах $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$ – потенціал якого залежить тільки від температури і активності хлорид-іонів); $E_{\text{max}}^{\text{em}}$ – максимум смуги поглинання (у eV) барвника, адсорбованого на ЕМК AgBr.

Особлива увага положенню вищого заповненого рівня барвника ϵ_{B3} відносно ВЗ ЕМК AgHal приділена в роботах Гілмана і Беррімана [172, 173]. Положення цього рівня визначали експериментальним шляхом в дослідженнях по відбілюванню внутрішньої вуалі дірками, інжектуємими збудженим барвником в ЕМК AgHal. Для цієї мети застосовували спеціальні емульсії, які склалися з ядер AgHal_1 з центрами вуалі,

покрытих оболонкою AgHal_2 (емульсії AgHal "ядро-оболонка"). Для запобігання утворення прихованого зображення фотоелектрони від Br^* зв'язували електронним акцептором – паракватом (бромід N, N'-дибутіл-4,4'-дипіриділія). Здатність барвників інjektувати дірки в ЕМК AgHal зіставляли з $E_{1/2}^{\text{Ox}}$, які вимірювали в метанольному розчині відносно Ag/AgCl -електрода. Було відібрано ряд барвників, потенціал окислення яких $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ варіювався від + 0,54 до + 1,77 В.

Паралельно з відбілюванням вуалі вимірювали ефективність спектральної сенсibiliзації негативного процесу на емульсіях без параквату, яку зіставляли з $E_{1/2}^{\text{Red}}$.

В роботах [172, 173] було встановлено, що барвники з $E_{1/2}^{\text{Ox}} \leq 0,85$ В вже не в змозі відбілювати внутрішню вуаль на AgBr(I) -емульсіях при $\rho_{\text{Ag}} = 8,0$. Барвник 5,5' - дихлор - 3,3' - диетілтіокарбоцианінйодид з $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0,85$ В і $E_{1/2}^{\text{Red}} = -0,86$ В виявився граничним відносно здатності до спектральної сенсibiliзації як позитивного, так і негативного фотографічних процесів. Тому автори розташували рівні ВЗ і НВ цього барвника симетрично у ЗЗ ЕМК AgBr , визначивши тим самим рівні десенсибилізації і відбілювання вуалі рівними – 3,56 і – 5,57 еВ, відповідно. Завдяки такому розташуванню рівнів були знайдені залежності між $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ і $E_{1/2}^{\text{Ox}}$, а також $\epsilon_{\text{НВ}}$ і $E_{1/2}^{\text{Red}}$ у виді:

$$\epsilon_{\text{ВЗ}} = -E_{1/2}^{\text{Ox}} - 4,72 \text{ еВ}, \quad (1.9)$$

$$\epsilon_{\text{НВ}} = -E_{1/2}^{\text{Red}} - 4,42 \text{ еВ}, \quad (1.10)$$

З (1.10) виходить, що дно ЗП ЕМК AgBr , розташоване при, – 3,3 еВ, в шкалі електрохімічних потенціалів характеризується значенням біля –1,1 В (відносно Ag/AgCl - електроду) [73]. Стеля ВЗ ЕМК AgBr згідно (1.9) відповідає потенціалу приблизно +1,2 В.

Як відмічають самі автори [172, 173], взаємне розташування рівнів Br і ЕМК AgHal і співвідношення (1.9) і (1.10) не є абсолютними і

залежать від pAg , температури, складу ЕМК $AgHal$, і ряду інших чинників. У роботі Кольє і Гілмана [174], відзначається зростання ефективності спектральної сенсibilізації для барвників з довжиною поліметинового ланцюга з пониженням pAg .

На підставі приведеної в роботах [172, 173] схеми рівнів барвників і ЕМК $AgHal$ Гілман із співробітниками [175-177] запропонували наступну класифікацію барвників за їх дією:

Таблиця 1.3.

Класифікації барвників за їх дією на світлочутливість ЕМК $AgHal$
(негативний процес)

	Барвник	$E_{1/2}^{Red} (V)$	$E_{1/2}^{Ox} (V)$
1	гарні сенсibilізатори	$< -1,1$	$< 1,0 V$
2	"середні" сенсibilізатори	$-1,1 < E_{1/2}^{Red} < -0,9$	$< 1,0$
3	погані сенсibilізатори	$-0,9 <$	$1,0 <$
4	сильні десенсибілізатори	$-0,6 <$	$1,0 <$

До найважливіших робіт в області спектральної сенсibilізації, поза сумнівом, відносяться роботи Джеймса із співробітниками по впливу вакуумування на ефективність спектральної сенсibilізації ЕМК $AgHal$ [178-181]. Так в роботі [178] було показано значний вплив кисню і води, що містяться в емульсії, на сенсibilізуючі властивості барвників з глибокими рівнями ϵ_{HB} , тобто з $E_{1/2}^{Red} > -1,0 V$. Після видалення O_2 і H_2O при вакуумуванні шарів з ЕМК $AgHal$ перед експонуванням, ефект спектральної сенсibilізації ЕМК $AgHal$ спостерігався для Бр десенсибілізатора з $E_{1/2}^{Red} = -0,25 V$. Подальші дослідження показали, що у вакуумі багато десенсибілізуючих барвників ставали ефективними спектральними сенсibilізаторами. Цей ефект вакуумування був тим більше, чим глибше рівень ϵ_{HB} барвника. Характерно, що ефективність спектральної сенсibilізації у вакуумі ЕМК $AgBr(I)$ ($pAg = 8,0$) які, крім того, піддавали додатковій відновній сенсibilізації для зменшення

рекомбінації електронів з дірками, була однакова для Br з $E_{1/2}^{\text{Red}}$ аж до $-0,36$ В. Цьому потенціалу відповідає величина $\Delta E = 1,0$ еВ, для якої перехід електрона від Br^* в ЗП ЕМК AgHal за час життя збудженого стану барвника ($10^{-9} \div 10^{-10}$ с) практично неможливий.

Подібний вплив вакуумування на спектрально-сенсифіковані ЕМК AgHal спостерігали також автори робіт [173, 182].

Оскільки при вакуумуванні взаємне розташування рівнів барвників і ЕМК AgHal , мабуть, не змінюється, сам по собі відмічений факт свідчить про те, що перехід електронів від Br^* в ЗП ЕМК AgHal досить ефективний, незалежно від положення рівня фотозбудженого барвника відносно зони провідності ЕМК AgHal .

Згідно з концепцією Джеймса [183], це можливо, якщо електрон переходить не до ЗП ЕМК AgHal , а на локальні поверхневі рівні захоплення, що лежать глибше (або близько) до рівня електрона в Br^* і тільки тоді збуджується, наприклад, термічно з нього в ЗП ЕМК AgHal . Перехід електронів від Br^* на локальні поверхневі рівні, у тому числі на рівні іонів срібла, розглядали Вест [166], Мітчелл [184 стор. 294], Джеймс та ін. [185] і локалізували ці рівні між $0,37$ і $0,56$ еВ нижче ЗП ЕМК AgHal .

Гамільтон в роботі [186] також оперував аналогічними поверхневими рівнями, що належать або самому ЕМК AgHal , або домішкам та лежать нижче ЗП ЕМК AgHal . Детально перенесення електронів від барвників з довгим поліметиновим ланцюгом на поверхневі іони срібла розглянуто в роботі Кольє і Гілмана [174], у якій відзначається зростання ефективності спектральної сенсифікації такими барвниками з пониженням r_{Ag} . Для подібних барвників автори припускають можливість проміжного перенесення електронів на іони срібла з подальшим термічним збудженням електронів з утворених атомів срібла до ЗП ЕМК AgHal . У роботі [187] Гілман висунув припущення, що число і глибина ефективних рівнів захоплення електронів в ЕМК AgHal – важливіші чинники, що

контролюють сенсibilізуючу дію Бр, ніж співвідношення енергетичних рівнів барвників і ЕМК AgHal.

Процеси спектральної сенсibilізації "під зоною провідності" за участю поверхневих пасток електронів Гілман із співробітниками [182] розглядають, як основні для барвників з $E_{1/2}^{Red} > -0,8$ В. Переконливим свідомством на користь перенесення електронів від Бр* до системи рівнів під ЗП ЕМК AgHal є експерименти з ЕМК AgHal, що містять в мікрокристалах іони Ir^{3+} .

У роботі [188] Гілманом показано, що глибинні ЦПЗ в таких ЕМК AgHal утворюється при спектральній сенсibilізації барвниками з $E_{1/2}^{Red}$ аж до $-0,25$ В. Автор вважає, що електрони спочатку переносяться на рівні захоплення, з яких термічно збуджуються в ЗП.

У результаті цих робіт у рамках кінетичної моделі Джеймсом [183] був сформульований оригінальний механізм перенесення електронів при спектральній сенсibilізації ЕМК AgHal барвниками. У його основі лежить припущення, що для спектральної сенсibilізації не обов'язковий збіг або перевищення рівня ϵ_{HB} барвника над дном ЗП ЕМК AgHal. Згідно з Джеймсом, перехід електрона з Бр* до ЗП ЕМК AgHal можливий і тоді, коли його рівень ϵ_{HB} лежить нижче ЗП ЕМК AgHal. В цьому випадку електрон з Бр* може бути захоплений пасткою на поверхні ЕМК AgHal і певний час знаходиться в ній поки, в результаті флуктуації термічної енергії, електрон не буде збуджений в ЗП ЕМК AgHal.

На основі цієї моделі автори робіт [189, 190] запропонували 2-х стадійну схему перенесення електрона від Бр до ЕМК AgHal:

1-а стадія – перенесення електрона на поверхневі іони срібла ЕМК AgHal з утворенням атомів срібла;

2-а стадія – термічне збудження електронів з атомів срібла в ЗП ЕМК AgHal.

Аналізуючи роботи, в яких механізм спектральної сенсibilізації розглядається з точки зору перенесення заряду у первинному акті, можна

побачити, що ці роботи діляться на дві групи. Для першої групи робіт (Тані, Гілман, Штурмер та ін.) характерний енергетичний підхід, оскільки механізм спектральної сенсibiliзації розкривається із зіставлення рівнів енергії барвників і електронних зон ЕМК AgHal.

У другій групі робіт (Нельсон, Джеймс) розглянуто кінетичний підхід до проблеми перенесення заряду при сенсibiliзації. Роботи, в яких використовується енергетичний підхід, пройшли шлях від спроб охарактеризувати енергетичні рівні барвників конкретними величинами енергії, що вираховуються методом МО, або з експериментальних даних, та твердження про недостатність подібного представлення реального стану адсорбованого барвника на поверхні ЕМК AgHal і необхідності опису цього стану у вигляді енергетичних діаграм. Проте, у наш час, немає засобів для кількісного опису розподілу енергетичних рівнів барвників, адсорбованих на ЕМК AgHal. У цьому сенсі кінетичний підхід до процесу спектральної сенсibiliзації, що найбільш виразно відображено в механізмі Джеймса, є найбільш перспективним. Виходячи з вищевикладеного слід зазначити, що при електронному механізмі спектральної сенсibiliзації з урахуванням того, що електронні енергетичні стани барвника можуть розташовуватися нижче ЗП ЕМК AgHal процес десенсибилізації барвником може бути пов'язаний не лише з переважною інжекцією дірок фотозбудженим барвником B_r^* у ВЗ ЕМК AgHal в порівнянні з інжекцією електронів в ЗП ЕМК AgHal, але і із захопленням барвником електронів з ЗП ЕМК AgHal. Вклад цих процесів в десенсибілізуючу дію барвника залежить від донорно-акцепторних властивостей барвника локалізувати електрон і дірку і тим самим зменшувати концентрацію інжектуємих електронів в ЗП ЕМК AgHal для подальшої окислювально-відновної реакції.

Тому на сьогодні розрізняють два основні механізми десенсибилізації електронноакцепторний і дірковоакцепторний. Десенсибилізацію по

електроноакцепторному механізму називають десенсибілізацією I-го типу, а по дірковоакцепторному – десенсибілізацією II-го типу.

Десенсибілізацію по дірковоакцепторному механізму, як було вже наголошено вище, викликають барвники з малою спорідненістю до електрона ($E_{1/2}^{\text{Red}} < -1,0 \text{ В}$) [58] при цьому необхідно, щоб вищий заповнений електронний рівень барвника $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ був вище ВЗ ЕМК AgHal. У роботі Тані [136] для серії барвників вивчена залежність дірковоакцепторної десенсибілізації від величини $\epsilon_{\text{ВЗ}}$, яку розраховували методом МО. Знайдено, що з підвищенням рівня $\epsilon_{\text{ВЗ}}$ десенсибілізація зростає. Десенсибілізація такими барвниками – десенсибілізація II-го типу здійснюється шляхом інжекції збудженими Br^* дірок у ВЗ ЕМК AgHal [157, 159, 191-197]. Дірки барвника, при пересуванні по ВЗ ЕМК AgHal, можуть досягти ЦПЗ і рекомбінуючи з його електроном призводити до окислення позитивно заряджених іонів срібла, що може розглядатися як їх руйнування.

До десенсибілізації II-го типу має відношення і процес захоплення барвником дірки з ВЗ ЕМК AgHal. Уперше такий процес був розглянутий, мабуть, Керролом [198]. Катион-радикали барвника (Br^+), що утворюються при цьому можуть служити центрами рекомбінації з фотоелектронами із ЗП ЕМК AgHal, які тим самим відволікаються від побудови ЦПЗ.

Процеси десенсибілізації електроноакцепторними барвниками уперше детально були досліджені Люппо-Крамером [199-203], який і ввів термін десенсибілізація. Огляд робіт по вивченню впливу різних емульсійних чинників, а також будови барвників, на процеси десенсибілізації I-го типу можна знайти в роботі Дене [204], автором зроблений однозначний висновок, що десенсибілізація I-го типу барвниками визначається захопленням ними фотоелектронів із ЗП ЕМК AgHal. Уперше залежність десенсибілізації I-го типу від полярографічних потенціалів напівхвиль відновлення барвників була відмічена в роботі

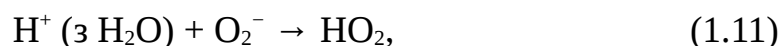
Шеппарда, Ламберта і Уолкера [168]. В якості верхньої границі для десенсибілізації в цій роботі приведений потенціал – 0,7 В (відносно н. в. е. чи – 0,92 В відносно х. с. е.). Пізніше цю границю зміг підтвердити Станієнда [205]. Ту ж величину граничного потенціалу приводить у своїх роботах Дене [204, 206]. У ряді робіт [165, 172, 173, 207-210] потенціал десенсибілізації I-го типу був оцінений в інтервалі від – 0,86 до – 1,05 В (відносно Ag/AgCl - електроду).

Таким чином, в середньому, граничний потенціал десенсибілізації I-го типу в шкалі полярографічних потенціалів рівний $E_{1/2}^{Red} = -1,0$ В (відносно х. с. е.). Як вже відзначалося, величина граничного потенціалу залежить від емульсійних чинників і, в першу чергу, від рAg. Як правило, з поглибленням рівня ϵ_{HB} барвника, тобто зі збільшенням $E_{1/2}^{Red}$, десенсибілізуюча дія зростає [135, 172, 173, 211- 213]. Посилення десенсибілізації спостерігається, крім того, із зростанням концентрації барвника [204]. Необхідно відмітити, що в рядах вінілогів поліметинових барвників зі збільшенням довжини поліметинового ланцюга десенсибілізуюча дія зростає, що узгоджується з поглибленням рівня ϵ_{HB} [153, 154, 204].

Особливо слід зупинитися на впливі кисню і води на десенсибілізацію I-го типу. Огляд цих досліджень приведений у [178, 204]. Вже в роботах Блау і Вамбахера [214, 215] відзначалося, що десенсибілізуюча дія барвника проявляється тільки у присутності кисню. Ці автори висловили припущення, що десенсибілізатор є швидше "переносником" окислення, ніж власне окисником [184].

Значна увага ролі O_2 і H_2O в процесах десенсибілізації I-го типу приділена в роботах Джеймса із співробітниками [178-180], у яких обговорюється перенесення електронів із ЗП ЕМК AgHal за посередництва барвника на O_2 з отриманням аніон-радикалу O_2^- .

У роботі [179], підкреслюється особлива роль протонів води у беззворотньому зв'язуванні фотоелектронів, захоплених киснем, згідно реакції



Цим частково може визначатися зростання десенсибілізації зі зменшенням рН [204]. В результаті реакцій (1.11) і (1.12) фотоелектрони відволікаються від побудови ЦПЗ на утворення перекису водню. Джеймсом [178] було показано, що при експонуванні ЕМК AgBr(I) з додатковою відновною сенсибілізацією у вакуумі, коли з шару видалялися O_2 і H_2O , десенсибілізуюча дія електроноакцепторних барвників з потенціалами $E_{1/2}^{\text{Red}}$ аж до $-0,25$ В усувалася практично повністю. Це призводило до зростання ефективності спектральної сенсибілізації, що вже було відзначено. Процес десенсибілізації не обмежується розглянутими нами електроноакцепторними і дірковоакцепторними механізмами, коли збуджені світлом нерівноважні електрони і дірки у барвнику взаємодіють із ЗП ЕМК AgHal і ВЗ ЕМК AgHal. Нерівноважні електрони і дірки можуть мігрувати по молекулах і агрегатах барвника і в ньому ж рекомбінувати. В цьому випадку йдеться про селективну десенсибілізацію в області спектральної сенсибілізації, наявність якої обговорювалася в роботах [178, 184, 196]. Відомості про селективну десенсибілізацію дуже мізерні. У роботах [119, 135, 184] цей процес був позначений як самодесенсибілізація (автодесенсибілізація) барвника. Процеси самодесенсибілізації барвників грають не менш важливу роль у формуванні спектральної світлочутливості.

Детальніше дослідження процесів селективної десенсибілізації в області спектральної сенсибілізації являється, поза сумнівом, первинним завданням у вивченні механізму спектральної сенсибілізації, оскільки

інформація про ці процеси дозволила б оцінити вклад самодесенсибілізації в ефективність сумарного процесу спектральної сенсибілізації.

Висновки до першого розділу

Важливим етапом в з'ясуванні процесів, що відповідають за світлочутливі властивості галогенідів срібла, МС і ГМС на їх основі, є встановлення механізмів передачі фотозбудження, в першу чергу нерівноважними носіями заряду електронами і дірками, між компонентами світлочутливої системи, яке відображається в конкурентних процесах їх рекомбінації (при низькій температурі) або формуванні в галогеніді срібла ЦПЗ (при кімнатній температурі), склад і механізми виникнення яких, щей досі недостатньо вивчений. Визначення процесів формування ЦПЗ і є основною метою цього дисертаційного дослідження. Для вирішення поставленого завдання досить вичерпну інформацію про ці процеси можна отримати, досліджуючи низькотемпературну люмінесценцію мікросистем, що вивчаються.

Оскільки між світлочутливими і люмінесцентними властивостями ЕМК AgHal , встановлена кореляція, що базується на спільності центрів, які відповідають за люмінесценцію при низьких температурах і світлочутливість при кімнатній. Ця кореляція, з одного боку, зумовлена існуванням в мікросистемах срібних центрів атомно-молекулярної дисперсності, а з іншого – іонним механізмом температурного гасіння, під дією якого центри люмінесценції в результаті топохімічних реакцій можуть зазнавати зміни.

З проведеного аналізу світлочутливих МС " AgHal_1 ядро – AgHal_2 оболонка" і ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" до невіршених проблем, пов'язаних із структурою, механізмами релаксації фотозбудження і фізико-хімічними реакціями утворення ЦПЗ, які склали основні завдання нашого дослідження можна віднести:

- з'ясування процесів релаксації фотозбудження ЕМК AgBr(I) залежно від зв'язуючого;
- з'ясування процесів релаксації фотозбудження ЕМК AgHal при адсорбції барвника і нанорозмірних кластерів $(Ag_2S)_n$ і $(Ag_2O)_m$;
- розробка технології синтезу ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" в різному зв'язуючому середовищі;
- встановлення механізмів релаксації фотозбудження в ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" в різному зв'язуючому, практичне використання ГМС для голографії і радіографії;
- розробка технології і вивчення методів хімічної сенсibiliзації ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" в різному зв'язуючому середовищі;
- розробка технології і механізму взаємодії компонент при спектральній сенсibiliзації ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" в різному зв'язуючому середовищі за умови, коли барвник розташовується як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки;
- з'ясування механізмів релаксації фотозбудження в спектрально сенсibiliзованій ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" в різному зв'язуючому середовищі за умови, коли барвник розташовується як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки і встановлення нових функціональних можливостей для практичного використання таких мікросистем.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ, СЕНСИБІЛІЗАЦІЇ І ВИЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СВІТЛОЧУТЛИВИХ МІКРОСИСТЕМ

Описуються методики контрольованої двоохструміневої емульсифікації ЕМК AgHal, методики синтезу МС "галогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка", ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" їх хімічна і спектральна сенсibilізація та найважливіші характеристики експериментального устаткування:

- експериментальні установки для контрольованої двоохструміневої емульсифікації
- експериментальні люмінесцентні установки ($T = 4,2; 77 \text{ K}$)
- методика рентгенолюмінесценції ГМС ($T = 300 \text{ K}$)
- методика підготовки зразків МС і ГМС для електронної мікроскопії
- методика приготування ГМС для реєстрації товстих пропускаючих голограм з поліпшеними характеристиками
- методика загальної і спектросенситометрії світлочутливих зразків.

2.1. Експериментальна установка і методика синтезу однорідних ЕМК AgBr(I) і їх хімічна сенсibilізація

Синтез однорідних емульсій на желатиновій основі що містять мікрокристали AgBr(I), здійснювали методом контрольованої двохструменевої емульсифікації на лабораторній установці блок-схема, якої представлена на рис. 2.1, та забезпечує дозоване введення в емульсійний реактор основних реагентів (розчинів AgNO₃, KBr і KI) при заданому значенні p_{Ag} . Температура синтезу в емульсійному реакторі об'ємом 400 см³ підтримувалася за допомогою ультратермостата з точністю $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Спочатку в емульсійний реактор розмістили 5% розчин інертної желатини, яка містить деяку кількість аміаку NH₄OH. Об'єм желатинового розчину і зміст аміаку варіювали відповідно в межах 100 ÷ 150 мл і 0 ÷ 0,56 г-моль NH₄OH/л, що дозволяло отримувати ЕМК AgBr(I) розмірами від 0,05 до 1,0 мкм. Потім при інтенсивному перемішуванні, що виключає, проте, піноутворення, в реактор 4 подають крізь капіляри 5, 6 і 7 розчини AgNO₃ (А) і KBr (Б), що забезпечує утворення однорідних ЕМК AgBr які не містять контрольованої домішки йоду. Для формування ЕМК AgBr(I), які містять контрольовані домішки йоду, крізь капіляр 6 подається розчин KBr в який додано від 3 до 7 мол.% KI (Б). Введення розчинів дозується перериванням їх потоку за допомогою електромагнітних клапанів k_1 , k_2 і k_3 . Імпульсне управління клапанами здійснюється шляхом подання на їх обмотки прямокутних електричних імпульсів від генератора парних імпульсів типу Г5-26 (8), що посилюються блоками автоматичного титрування типу БАТ- 15 (9). Тривалість і частота імпульсів визначає час знаходження клапанів у відкритому та зачиненому станах, а, отже, і швидкість подачі розчинів.

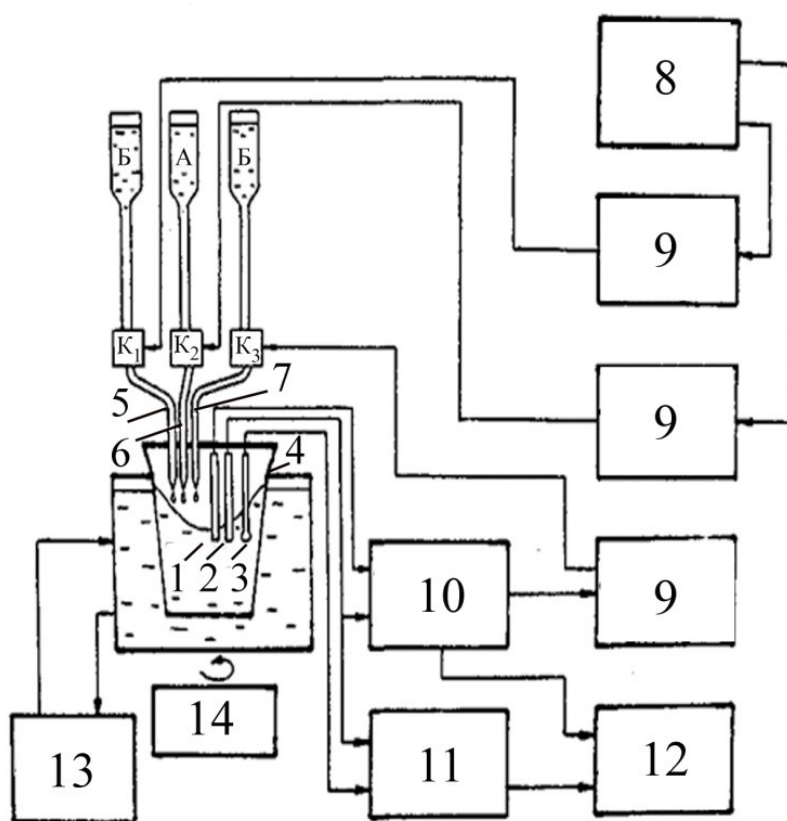


Рис. 2.1. Блок-схема установки для синтеза однородных ЕМК AgHal , що містять: А - ємність для розчину AgNO_3 ; Б - ємність для розчину KBr в який додано від 3 до 7 мол. % KI ; k_1, k_2, k_3 - електромагнітні клапана; 1, 2 - срібні електроди; 3 - скляний електрод; 4 - емульсійний реактор, 5, 6, 7 - капіляри для введення розчинів; 8 - генератор парних імпульсів типу Г5-26; 9 - блоки автоматичного титрування типу БАТ-15; 10 - іонімір ЭВ-74; 11 - рН-метр рН-121; 12 - самописний потенціометр типу КСП-2; 13 - ультратермостат; 14 - магнітна мішалка.

Можливість генерації імпульсів по двох каналах дозволяє регулювати швидкості подавання обох розчинів незалежно один від одного, а завдяки зміні фазових співвідношень сигналів, в обох каналах створюється певна послідовність крапель, що забезпечує найкращий їх розподіл в

перемішуваній емульсії. Розглянута блок-схема забезпечує дозоване введення розчинів зі швидкостями 0,3 – 6,0 мл/хв.

Величина pAg і pH в процесі кристалізації ЕМК $AgBr(I)$ контролюється за допомогою срібного і стандартного скляного електродів, відповідно, навантажених на іономір ЭВ- 74 (10) і pH -метр pH - 121 (11). Електрод порівняння виготовлений на основі хлорсрібного електроду типу ЭВА-1МЗ і складається з корпусу, розділеного перегородкою на дві частини з електролітичним контактом. Нижня частина має електролітичний контакт з емульсією і заповнена насиченим розчином KNO_3 . У верхній частині, що містить насичений розчин KCl , змонтована вимірювальна частина електроду ЭВА-1МЗ.

В установці застосований негативний зворотній зв'язок за величиною pAg , що дозволяє автоматизувати процес емульсіфікації і значно зменшити максимальні відхилення концентрації іонів срібла від заданого значення. Зворотний зв'язок здійснюється через іономір, що управляє блоком автоматичного титрування типу БАТ- 15 з електромагнітним клапаном k_3 . Передумовою для роботи зворотного зв'язку є менша швидкість подавання KBr в порівнянні з $AgNO_3$ встановлювана при попередньому регулюванні. Дефіцит іонів галоїду, що виникає, усувається зміною швидкості подавання розчину KBr крізь клапан k_3 . Точність підтримки величини pAg за вказаною схемою синтезу не гірше 0,05 одиниць pAg . Запис значень pH і pAg в процесі емульсіфікації робиться за допомогою самописного потенціометра типу КСП- 2 (12).

У емульсійному середовищі пересичення розчину і надмірної концентрації іонів срібла або галоїду, підтримували на рівні достатньому для первинного утворення зародків кристалізації галогеніду срібла і їх подальшого зростання з формуванням однорідних ЕМК $AgBr(I)$ заданого ограновування в умовах, які виключають виникнення додаткових зародків.

Після емульсифікації тверда фаза відділялася від желатини центрифугуванням, для видалення розчинних домішок, вона тричі промивалася великим об'ємом дистильованої води і диспергувалася в новому розчині желатини. Відношення ваги сухої желатини до ваги металевого срібла складало 2,7. Потім після доведення величин pH і pAg до необхідних значень проводилася хімічна відновна або сірчиста сенсibilізація витримкою емульсії при підвищеній температурі у присутності сенсibilізаторів. Для відновної сенсibilізації нами використовувалися сенсibilізатори двоохлористе олово, двоокисіомочевини, гідразин, триетаноламін а для сірчистої – шляхом термічної обробки емульсії з ЕМК $AgBr(I)$ у присутності речовин що містять сірку, наприклад, тіосульфатом, тіомочевиною. Після закінчення хімічної сенсibilізації емульсію поливали на скляні підкладки 9×12 см за умови нанесу металевого срібла $12,5 \text{ г/м}^2$.

Міра вживаних при синтезі реактивів була не нижче чистоти реактивів з маркою "ч. д. а".

Галогеніди калію додатково очищалися за допомогою перекристалізації, а азотнокисле срібло, з метою видалення відновленого срібла, оброблялося азотною кислотою з розрахунку 15 мл 57 % кислоти на 1 л одномолярного (1 N) розчину $AgNO_3$.

2.2. Методика електронно-мікроскопічного визначення характеристик ЕМК $AgHal$, МС і ГМС світлочутливих мікросистем

Визначення ограновування, а також середнього розміру і дисперсії розподілу по лінійних розмірах проводили по фотографіях ЕМК, отриманих з екрану електронного мікроскопа УВМ- 100 К.

Отримання зображень ЕМК методом електронної мікроскопії викликає певні труднощі, внаслідок фотолізу ЕМК під дією електронного

пучка. Для уникнення шкідливої дії фотолізу можливо, або за рахунок зменшення струму електронного пучка з одночасним зменшенням часу експонування об'єкту електронним пучком, або виготовленням вугільних реплік ЕМК.

Методи одноступеневих реплік які широко використовуються в електронній мікроскопії [216]. Цей метод був застосований нами при визначенні ограновування ЕМК, а також при детальному дослідженні поверхні ЕМК в процесі кристалізації і при створенні систем "ядро-оболонка", підготовка таких зразків і відповідні електронно-мікроскопічні фотографії приведені нижче.

Репліки готували за наступною методикою. Досліджувані емульсії розбавляли в дистильованій воді відносно 1:500 при температурі 36-40° С. Для видалення желатини в емульсію додавали фермент і вистоявали її впродовж однієї години. Потім для видалення відпрацьованого ферменту верхню частину емульсії зливали. Решту ЕМК розбавленої емульсії седиментували на лабораторній центрифугі ЦНЛ-2. Отриманий осад розбавляли дистильованою водою і диспергували в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-1. Після цього емульсію поливали на поверхню слюдяної пластинки, висушували і проводили напилення вугільної плівки завтовшки 5-7 нм і відтіняли вугільну репліку напиленням платини з використанням вакуумного поста ВУП-1. Відділення вугільної плівки проводилося зануренням слюдяної пластинки в розчин тіосульфату. Репліки легко відділяються від поверхні скла, і одночасно починається розчинення AgHal . Перед зануренням в розчин тіосульфату на напиленій вугільній плівці голкою подряпають квадрати 2x2 см. Потім вугільна репліка впродовж 10 хвилин промивають в дистильованій воді і один з квадратів наносили на сітку для препаратів електронного мікроскопа.

В деяких випадках, наприклад при вивченні кінетики вимірів середніх розмірів і числа ЕМК в процесі синтезу, умови синтезу вибирали такими, щоб утворювалися ЕМК кубічного ограновування. В цьому

випадку завдання полягало у визначенні лінійних розмірів великого числа ЕМК (близько 300-400 штук). Середній розмір ЕМК (для кубічних ЕМК довжина ребра) визначали по виміром їх лінійних розмірів на мікрофотографіях із заданим збільшенням за відомою методикою [217]. За допомогою спеціального шаблону усі ЕМК однієї сукупності (300-400 штук) розбивали по класах по їх лінійних розмірах і визначали число МК в кожному класі. За цими результатами обчислювали дисперсійний розподіл σ і середній розмір d . Ширина кожного класу при 20000х збільшенні складала 0,05 мкм. Збільшення на мікрофотографії підбирали так, щоб ширина класу не перевищувала 7-10 % від середнього розміру.

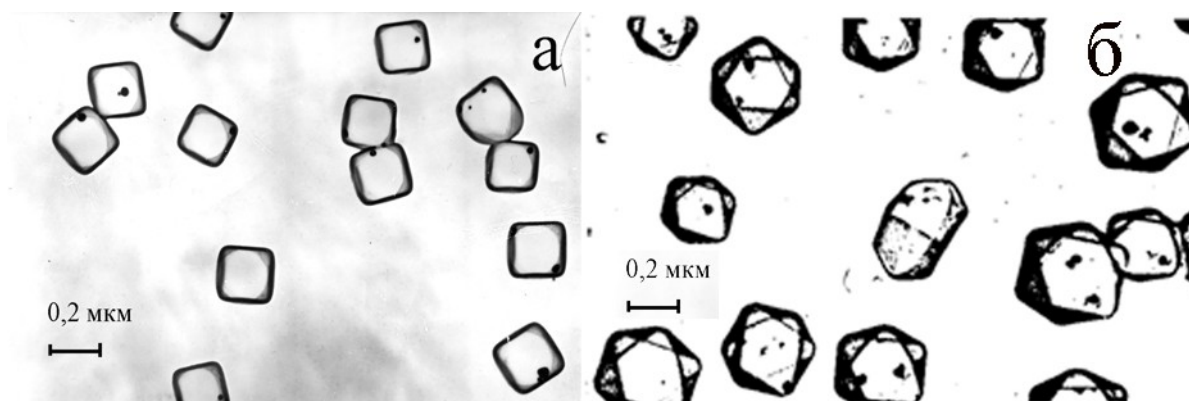


Рис. 2.2. Електронно-мікроскопічні фотографії вугільно-платинових реплік кубічних (а) і октаедричних (б) ЕМК AgBr(I).

Типові електронно-мікроскопічні фотографії ЕМК AgBr(I) кубічної і октаедричної форми, що отримані при $p\text{Ag}$ 8,7 і 10,2 відповідно, і змісті NH_4OH у кількості 0,3 г-моль/л, приведені на рис. 2.2.

2.3. Методика спектральної сенсibiliзації ЕМК AgBr(I)

Спектральну сенсibiliзацію однорідних ЕМК AgBr(I) здійснювали введенням в емульсію при 40° С, як зазвичай, спиртових розчинів

барвників. Сенсibilізовану емульсію вистоявали в термостаті при 40° С впродовж 15 хв і потім поливали по 5 мл на скляні пластинки 9x12 см. Политі пластинки висушували в сушарній шафі.

Світлочутливість емульсійних шарів оцінювали стандартним сенситометричним методом по Дест`у 2817-50 на сенситометрі ФСР- 41 при кольоровій температурі джерела світла 5000° С або 2850° С по критерійній густині почорніння 0,2; 0,5 і 0,85 над вуалю. Власну чутливість емульсії (S_c) визначали за синім світлофільтром з $\lambda_{\text{пропуск}} \leq 480$ нм, або за світлофільтрами СЗС-22 і УФС-1; додаткову (S_λ) за світлофільтрами ЖС-18 ($\lambda_{\text{пропуск}} \geq 510$ нм), ОС-14 ($\lambda_{\text{пропуск}} \geq 580$ нм) і ЧС-14 ($\lambda_{\text{пропуск}} \geq 640$ нм). Ступінь десенсибілізації (СД) розраховували як відношення власної чутливості емульсії без барвника - спектрального сенсibilізатора до власної чутливості сенсibilізованої емульсії (ефект барвника). При додатковому введенні в спектральносенсibilізовану емульсію десенсибілізатора ступінь десенсибілізації СД' визначали, як відношення синьої чутливості емульсії із спектральним сенсibilізатором до власної чутливості шарів, що містять разом із спектральним сенсibilізатором десенсибілізатор (ефект десенсибілізатора).

Ступінь селективної десенсибілізації в області поглинання спектрального сенсibilізатора ($СД_\lambda$) характеризували відношенням додаткової чутливості сенсibilізованої емульсії до додаткової чутливості шарів, що містять разом із спектральним сенсibilізатором десенсибілізатор (ефект десенсибілізатора в області додаткової чутливості).

Енергетичну чутливість і криві розподілу спектральної чутливості фотошарів ($y \text{ см}^2 \cdot \text{ерг}^{-1}$) в діапазоні довжин хвиль 400-1000 нм визначали на спектросенситометрі ІСП- 73 за стандартною методикою (Дест`у 2818-45) по критерійній густини почорніння $D = 0,2; 0,5, 0,85$ і $1,0$ над вуаллю.

2.4. Методика синтезу емульсій що містять МС «AgBr(I) ядро - AgBr оболонка» та їх хімічна сенсibilізація

Для досліджень нами використовувалися емульсії мікросистеми на желатиновій основі в яких ядрами були ЕМК AgBr(I) з контрольованою домішкою йоду, а оболонка AgBr якщо і містила неконтрольовану домішку йоду, то в межах марки ч. д. а.

Ядра ЕМК AgBr(I) були кубічними мікрочастинками розміром 0,2 мкм, які отримані при 60° С і p_{Ag} 8,6 по двоштруміновому аміачному методу на лабораторній установці рис. 2.1 із швидкістю подавання 1 N розчинів AgNO₃ і KBr + 3 мол.% KI 6,0 мл/хв відповідно крізь капіляри 5 і 6.

Для нарощування на ЕМК AgBr(I) бромсрібної оболонки крізь капіляр 6 здійснювалася подача тільки розчинів KBr, а температура емульсії була знижена до 50° С. Оскільки розчинність AgBr в цих умовах нижча, ніж при синтезі ЕМК AgBr(I), то для уникнення утворення додаткових центрів кристалізації і забезпечення відкладення бромиду срібла виключно на вже сформованих мікрочастинках, швидкість подавання розчинів AgNO₃ і KBr була зменшена до 0,4 мл/хв, а їх концентрація до 0,25 N. Відсутність додаткових центрів кристалізації була підтверджена електронно-мікроскопічними спостереженнями. Товщину (h) нарощуваних оболонок визначали шляхом розрахунків, а при $h > 100 \text{ Å}$ – на підставі електронно-мікроскопічних досліджень, виконаними на електронному мікроскопі "Хітачі Н-500" (рис. 2.3).

Хімічну сенсibilізацію МС AgHal ЯО, де ядром були ЕМК AgBr(I), а оболонкою - бромід срібла, здійснювали ще до того як на ядра ЕМК AgBr(I) нарощувалася оболонка бромиду срібла таким чином: емульсію в якій були сформовані ядра ЕМК AgBr(I) витримували впродовж 3,5 годин при 50° С ($p_{Ag}=7,7$) у присутності $5 \cdot 10^{-5}$ г-моль Na₂S₂O₃/ г-моль AgBr (сірчиста сенсibilізація) або витримували впродовж 8 годин при 55° С

($pAg=7,7$) у присутності $3,5 \cdot 10^{-5}$ г-моль $N_2H_4CSO_2$ / г-моль $AgBr$ (відновна сенсibilізація).

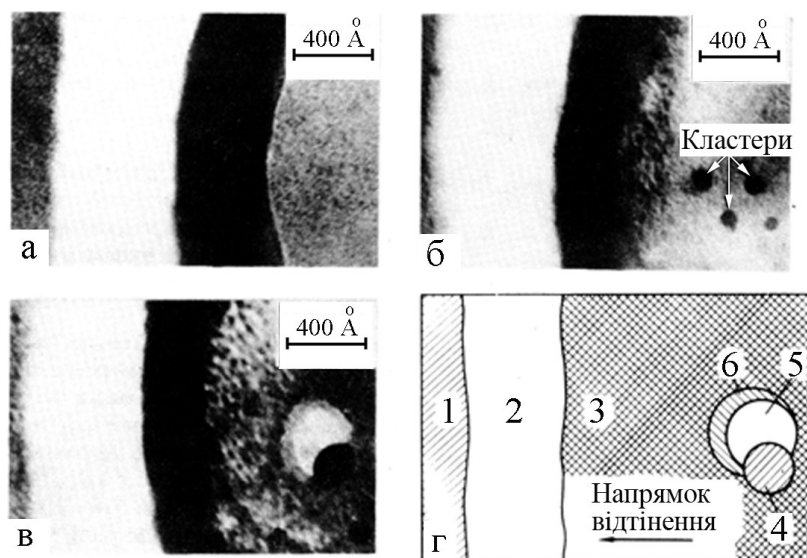


Рис. 2.3. Електронно-мікроскопічні фотографії вугільно-платинових реплік ЕМК $AgBr(I)$:

- а) До сірчистої сенсibilізації, б) Після її закінчення,
- в) Після додаткового нарощування оболонки $AgBr$ з $h = 100 \text{ Å}$,
- г) Схема відповідає мікрофотографії (в) : 1 - підкладка, 2 - тінь, що зумовлена мікрокристалом 3, 4 - сірчисто-срібний нанокластер, 5 і 6 - область поглиблення з ділянками, що порізно відтінені.

Потім центрифугуванням ЕМК $AgBr(I)$ відділяли від желатини і тричі промивали дистильованою водою з метою видалення сенсibilізатора, що не прореагував. Після чого ЕМК $AgBr(I)$ знову розміщували в желатину, і на них нарощували оболонку броміду срібла.

Сірчиста сенсibilізація, включає адсорбцію сенсibilізатора на поверхню ЕМК $AgBr(I)$, його взаємодію з іонами срібла з утворенням Ag_2S , реорганізацію молекул Ag_2S на поверхні ЕМК $AgBr(I)$ в нанокластери $(Ag_2S)_n$ [218, 219].

По аналогії з сірчистою сенсibiliзацією, на початковому етапі відновної сенсibiliзації на поверхні ЕМК AgBr(I) утворюються молекули Ag₂O, які за мірою сенсibiliзації перетворюються в нанокластери (Ag₂O)_m.

Нарощування оболонки супроводжувалося наступними особливостями. Якщо після відновної сенсibiliзації нанокластери (Ag₂O)_m, адсорбовані на поверхні ЕМК AgBr(I), зарощувалися оболонкою AgBr, та не змінювали своєї структури, то сірчисто-срібні нанокластери (Ag₂S)_n, що виникали на поверхні ЕМК AgBr(I) після сірчистої сенсibiliзації в процесі нарощування оболонки, зазнавали структурних змін [220, 221]. Причиною вказаних структурних змін є взаємодія іонів срібла з адсорбованими на поверхні ЕМК AgBr(I) і невидаленими промиванням молекулами тіосульфату та його срібними комплексами, що сприяє зростанню нанокластерів (Ag₂S)_n та вбудування їх в утворені шари AgBr.

Зроблені висновки підтверджують та уточнюють проведені електронно-мікроскопічні спостереження і люмінесцентні дослідження.

Мікрофотографії реплік ЕМК AgBr(I) до і після хімічної сенсibiliзації, а також після нарощування на них оболонки AgBr з товщиною $h = 100 \text{ \AA}$ приведені відповідно на рис. 2.3,а, 2.3,б і 2.3,в.

З представлених результатів виходить, що сірчиста сенсibiliзація супроводжується утворенням на поверхні ЕМК AgBr(I) домішкових сірчисто-срібних нанокластерів (Ag₂S)_n, які на електронних мікрофотографіях обумовлюють ділянки підвищеної густини з діаметром приблизно 100 Å. Формування бромосрібної оболонки ($h = 100 \text{ \AA}$) збільшує розмір нанокластера (рис. 2.3,б і 2.3,в).

Це співпадає з висновками, що отримані в [184, 222] і свідчить про те, що при нарощуванні на них оболонки відбувається складний процес еволюції цих сірчисто-срібних нанокластерів.

Крім того, на мікрофотографіях в околі нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ спостерігаються ділянки зі зниженою густиною (рис. 2.3,в). Схематичне зображення однієї з таких ділянок позначено на рис. 2.3,г цифрою 5. Вказані ділянки ні за своїм розміром, ні по розташуванню відносно нанокластерів не можуть бути віднесені до тіні, що визначається нанокластерами. Відсутність вугільно-платинової плівки, що спостерігається на деяких місцях поверхні ЕМК AgBr(I) пов'язана з наявністю в цих місцях поглиблень. При цьому поверхня ЕМК AgBr(I) виступає перешкодою для відтіняючого матеріалу, що наноситься під малим кутом, і на мікрофотографії затемненою виявляється тільки незначна частина поглиблення (рис. 2.3,г, область 6). Тобто, шар оболонки AgBr , що формується на початковій стадії синтезу, не покриває сірчисто-срібний нанокластер $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, а сам нанокластер є тим дефектом поверхні ЕМК AgBr(I) , який перешкоджає створенню цілісного шару броміду срібла. Саме з цієї причини в області нанокластера виникає деяке поглиблення, наявність якого свідчить, зокрема про те, що нанокластер не вбудовується в об'єм мікросистеми AgHal ЯО. Для зазначених умов синтезу емульсій процес вбудовування нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ в утворювані шари AgBr і їх локалізація під оболонкою починалася при товщині шару оболонки, що перевищує $100 \text{ \AA}$.

На рис. 2.4 представлено схематичне зображення МС AgHal ЯО, де ядром був хімічно сенсibilізований ЕМК AgBr(I) , а оболонкою завтовшки $h = 100 \text{ \AA}$ - бромід срібла. Зарощування сірчисто-срібного нанокластера $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, спостерігалось при товщині оболонки AgBr $h > 100 \text{ \AA}$.

Як було вже сказано в розділі 1.6, основним завданням хімічної сенсibilізації є створення в ЕМК AgBr(I) додаткових центрів світлочутливості здатних локалізувати фотолітичне срібло. Приведені вище дані свідчать про те, що при хімічній сенсibilізації ЕМК AgBr(I) залежно від типу сенсibilізації відбувається утворення на їх поверхні при

відновній сенсibilізації нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{O})_m$, а при сірчистій сенсibilізації – $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів.

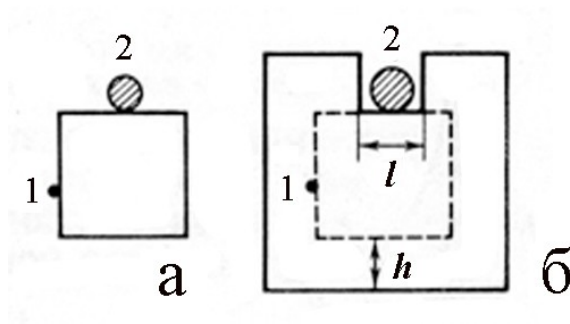


Рис. 2.4. Схематичне зображення хімічно-сенсibilізованих ЕМК AgBr(I) з окисно-срібними $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ (1) і сірчисто-срібними $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (2) нанокластерами відповідно після відновної і сірчистої сенсibilізації до і після (б) нарощування бромсрібної оболонки завтовшки $h = 100 \text{ \AA}$.

Поза сумнівом, ці нанокластери беруть участь у формуванні додаткових центрів світлочутливості в ЕМК AgBr(I) здатних локалізувати фотолітичне срібло, проте питання, яким чином це відбувається, залишається відкритим і вимагає подальших досліджень в цьому напрямі (див. розділ 1.6).

У пропонованій роботі цим дослідженням будуть присвячені подальші глави дисертації із залученням люмінесцентної методики досліджень.

Так, наприклад, якщо припустити, як це робиться у більшості робіт, що нанокластери $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ і $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ є центрами світлочутливості, які під час збудження світлом ЕМК AgBr(I) після захоплення нерівноважних електронів і міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ перетворюються відповідно на каталітичні ЦПЗ типу $(\text{Ag}_2\text{O})_m\text{Ag}_{im}$.

При певному значенні "m" срібний фрагмент змішаного нанокластера $(\text{Ag}_2\text{O})_m\text{Ag}_{im}^0$, або $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_{in}^0$ ініціює процес прояву [223].

Тоді незрозуміло чому, якщо природа центрів світлочутливості срібна, існує експериментально спостережувана різниця в ефективності сірчистої і відновної сенсibilізації і чому ефективність залежить від розмірів нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ і $(\text{Ag}_2\text{S})_n$.

Окрім цього при сірчистій сенсibilізації у присутності тіосульфату відсутня кореляція не лише між накопиченням сумарної кількості сірчистого срібла і величиною світлочутливості, як передбачалося, наприклад, в [85, 87], але і між формуванням певних $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів і ефектом сенсibilізації. Отримані результати підтверджують висновок про те, що $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ – нанокластери у своїй сукупності, без уточнення механізму електронно-діркових процесів, не можуть бути віднесені до розряду центрів світлочутливості.

Слід зауважити, що можливість хімічної сенсibilізації МС AgHal ЯО, при якій нанокластери, що відповідають за сенсibilізацію, розташовані на внутрішній поверхні оболонки AgBr, ставить відповідне завдання і для спектральної сенсibilізації МС AgHal ЯО барвниками, при який барвники можуть бути зарощені оболонкою. Вирішення цієї проблеми буде розглянуто в подальших частинах дисертації із залученням люмінесцентної методики дослідження.

2.5. Емульсії ГМС, що містять, «негалогеносрібне ядро – галогеносрібну оболонку»

Першою стадією отримання емульсій ГМС, що містять, "негалогеносрібне ядро – галогеносрібну оболонку" є отримання суспензії негалогеносрібних ядер у водно-желатиновому середовищі. Синтез таких нерозчинних ядер проводився за допомогою реакцій подвійного обміну, які протікають при змішуванні добре розчинних у воді речовин.

2.5.1. Експериментальна установка і методика синтезу негалогеносрібних ядер

Принципова схема експериментальної установки для синтезу негалогеносрібних ядер за цією методикою показана на рис. 2.5.

Активності іонів, які здійснюють основний вплив на розмір негалогеносрібних ядер в процесі осадження, вимірювали за допомогою універсальних іономірів ЭВ- 74 і електродних систем, що складаються з іонселективного електроду 3 і хлорсрібного електроду порівняння з сольовим містком з нітрату калію 4 (рис. 2.5).

Оскільки об'єм реактора 1500 мл (рис. 2.5), а час синтезу складав від 40 до 60 хвилин, це означає що швидкість подавання розчинів повинна знаходитися в межах від 1 мл до 2 мл за хвилину. Якщо врахувати, що для синтезу ядер необхідно підтримувати активність іонів в заданих межах, і розчини подавати у вигляді неперервного струменя (а не у вигляді крапель), то стає зрозумілим, що підбір двох капілярів з однаковою продуктивністю подавання розчинів при тиску 2 – 3 атм в посудинах 9 і 10 (рис. 2.5) над поверхнею розчинів є дуже трудомістким завданням. Тому в експериментальній установці було передбачено, що коли активності контрольованих іонів виходили із заданих меж, то вмикався блок автоматичного титрування (БАТ- 15) і електромагнітний клапан 7 (рис. 2.5) відкривав доступ в реактор третьому розчину, який вводив показники електродної системи в необхідний інтервал. Якщо врахувати, що клапан відкривався на фіксований час і концентрація титруючого розчину стала, то корекція активності іонів при одноразовому включенні клапана в різні моменти синтезу є змінною величиною (внаслідок зміни об'єму отриманого продукту). Усі ці причини є потенційним джерелом

невідтворюваності результатів експериментів. Тому ми спробували уникнути джерела цих помилок таким чином.

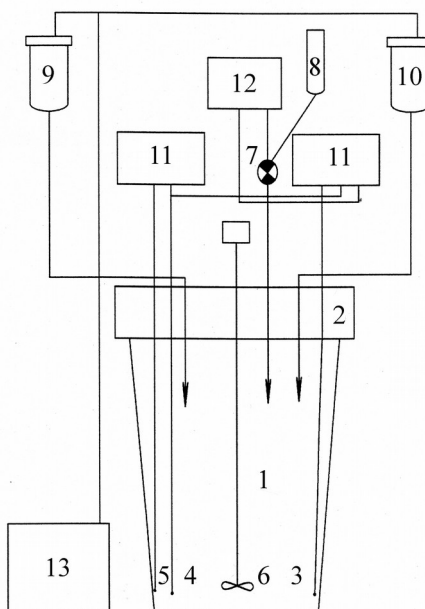


Рис. 2.5. Принципова схема експериментальної установки для синтезу несрібних ядер: 1 - термостатований реактор, 2 - кришка, 3 - селективний електрод, 4 - електрод порівняння, 5 - рН-електрод, 6 - мішалка з приводом, 7 - електромагнітний клапан блоку автоматичного титрування, 8, 9, 10 - посудини для розчинів, 11 - іономір ЭВ- 74, 12 - блоки автоматичного титрування БАТ- 15, 13 - компресор УК - 16 М.

З виготовлених капілярів відбиралися пари з приблизно однаковою продуктивністю і експериментально, визначалося відношення швидкостей подавання розчинів $k = v_1/v_2$. Далі, один з розчинів вибирався в якості основного. Їм може бути будь-який з розчинів. Тепер, якщо врахувати, що за час синтезу t в реактор подано кількості речовин $v_1 t C_1$ і $v_2 t C_2$, де C_1 і C_2 - молярні концентрації розчинів. Якщо припустити, наприклад, що синтез проходить в надлишку іона, що відповідає другій речовині. Тоді відхилення від стехіометричної кількості другої речовини з урахуванням

об'єму розчинів, що подаються, повинно в точності співпадати з концентрацією C_0 другої речовини в початковому об'ємі. У разі, якщо для утворення суспензії доводиться змішувати розчини, що містять іони з різною валентністю n_1 і n_2 , отримаємо:

$$(n_2 v_2 C_2 - n_1 v_1 C_1) t = C_0 n_2 (v_2 + v_1) t.$$

Звідси отримуємо формулу для концентрації другого розчину по відомому першому і експериментально знайденому відношенню швидкостей:

$$C_2 = k C_1 \frac{n_1}{n_2} + C_0 (1 + k) \quad (2.1)$$

При використанні вказаної методики, виявилось можливим проводити такі синтези, коли блок автоматичного титрування, працюючи розбавленими розчинами, або взагалі не підключався, або включався дуже рідко. На наш погляд ця методика залишається єдиною можливою для отримання однорідних суспензій у випадках, коли відсутні іонселективні електроди контролю активності деяких іонів.

Треба зауважити, що саме така ситуація виникла у нас при синтезі ядер на основі сульфату барія, оскільки був відсутній іонселективний електрод на іон Ba^{2+} або SO_4^{2-} і для синтезу доводилось проводити розрахунки по відомих швидкостям подавання розчинів з контролем однорідності мікрокристалів твердої фази за допомогою електронного мікроскопу.

2.5.1.1. Умови кристалізації ядер CaF_2

Отримання водних і водно-желатинових суспензій негалогеносрібних ядер складу CaF_2 робили на установці рис. 2.5 при змішуванні у водних і водно-желатинових розчинах фтористого натрію (посудина 9) і азотнокислого кальцію (посудина 10). Для підтримки в реакторі 1 в процесі усього синтезу заданого значення активностей іонів, що беруть участь в реакції, було використано фторселективний електрод з мембраною зі фториду лантану, легованого європієм. Цьому електроду властива унікально висока селективність [224].

Для вивчення особливостей кристалізації мікрокристалів CaF_2 була проведена серія досліджень, метою яких було встановити залежності середніх розмірів і габітуса мікрокристалів CaF_2 від різних параметрів синтезу (температури, швидкості подавання розчинів, концентрації робочих розчинів і рF).

У даному випадку найбільш суттєвим параметром, що впливає на середній розмір і габітус мікрокристалів флюориту, є рF. На рис. 2.6 приведені характерні мікрофотографії водних суспензій CaF_2 , отриманих при різних рF.

У загальних рисах залежність кристалізації флюориту у водних розчинах від величини рF можна описати таким чином. При значеннях рF від 0,7 до 1,6 відбувається монотонне зростання середніх розмірів мікрокристалів кубооктаэдрического огранування (рис. 2.6,а). У області значень рF від 1,6 до 1,7 мікрокристали мають характерну хрестоподібну форму (рис. 2.6,б). Слід також зауважити, що в цій області рF виникає специфічний зарядовий стан поверхні мікрокристалів, який призводить до того, що седиментація отриманих суспензій відбувається аномально тривалий час (декілька діб), тоді як поза цим інтервалом рF процес закінчується за 2 – 3 години.

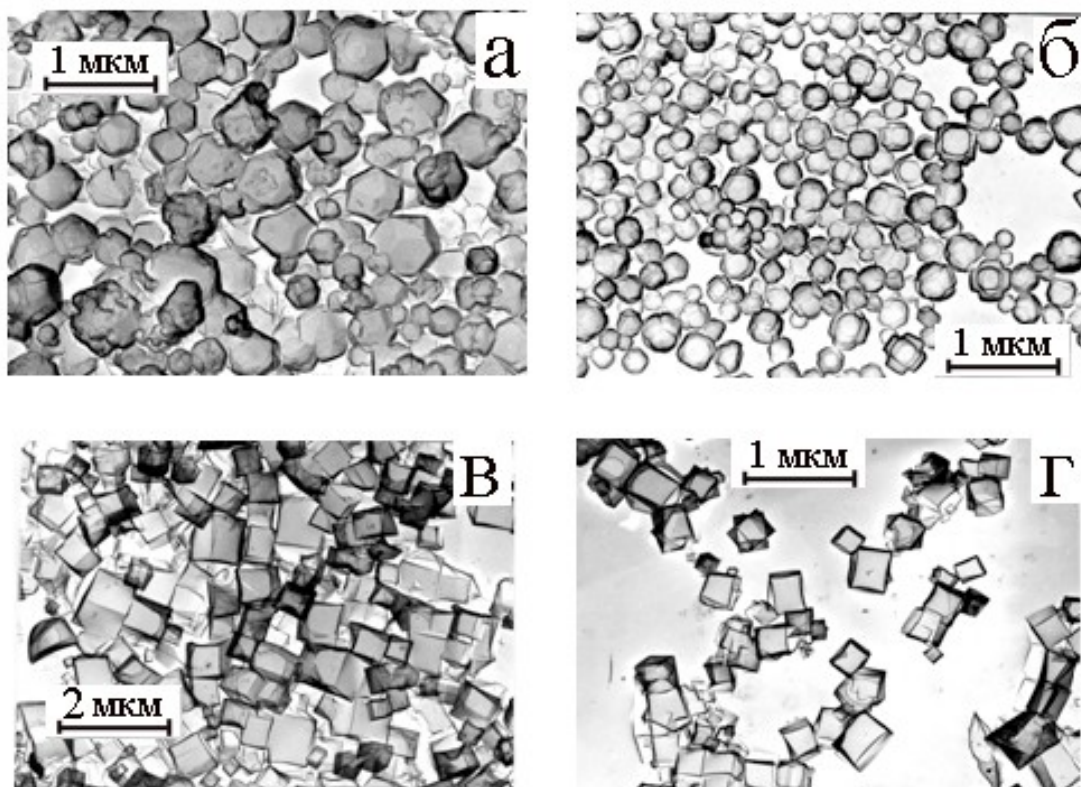


Рис. 2.6. Мікрофотографії водних суспензій CaF_2 , отриманих при різних рН: а) 1,0; б) 1,65; в) 2,0; г) 3,0.

У області значень рН від 1,7 до 4,0 у мікрочастинках флюориту спостерігаються переважно кубічні грані (рис. 2.6,в, г), хоча і не ідеальної форми (спостерігаються лунки травлення у центрах граней, або витравлені вершини і ребра).

Залежність середніх розмірів мікрочастинки CaF_2 , отриманих у водному середовищі, від рН приведена на рис. 2.7,а.

Максимум середніх розмірів мікрочастинки фториду кальцію, що спостерігається в області рН 2,2 - 2,6 можна пояснити тим, що вказані активності іонів відповідають ізоелектричній точці в даній системі. Значить, при осадженні відбувається коалесценція ядер, поверхня яких у такому разі позбавлена електричного заряду, що зазвичай перешкоджає коалесценції.

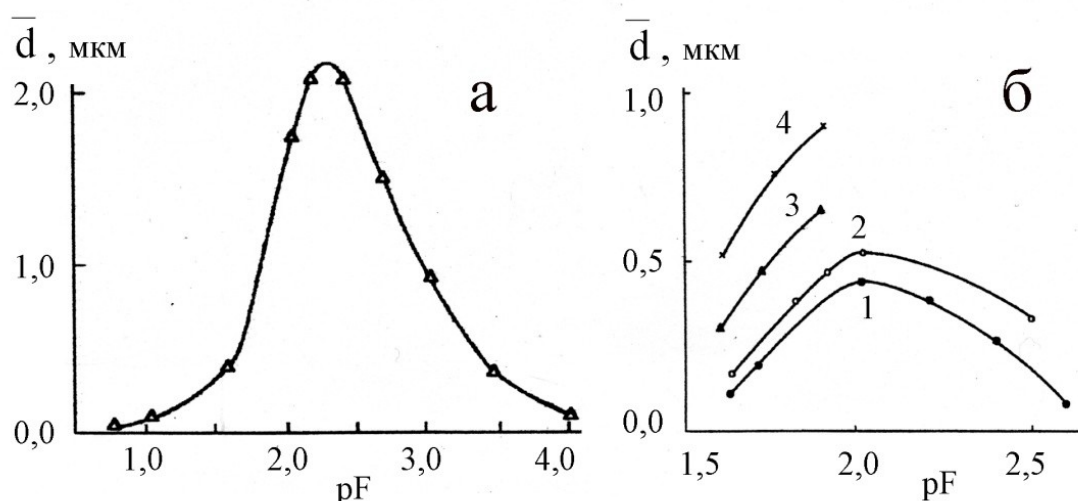


Рис. 2.7. Залежність середнього розміру мікрокристалів CaF_2 від pF :

а) Синтезування мікрокристалів CaF_2 робилося у водному розчині від значення pF , яке підтримувалось при синтезах

б) Синтезування мікрокристалів CaF_2 у водно-желатинових розчинах від pF , та змісту желатини ваг. % : 1 - 1; 2 - 0,5; 3 - 0,2; 4 - 0,01.

Якщо ж проводити процес кристалізації у водно-желатиновому середовищі, то виявляється, що введення желатини приводить до зменшення середнього розміру мікрокристалів CaF_2 . При цьому огранування мікрокристалів, як і раніше, визначається pF , але має більше гладку форму. Кількісний вплив концентрації желатини у водному розчині реактора, де протікає синтез мікрокристалів флюориту, на їх середні розміри приведено на рис. 2.7,б.

Таким чином показано, що суспензії мікрокристалів фториду кальцію можуть бути отримані будь-якого розмірного класу, що представляє інтерес для використання їх як ядер при формуванні ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка".

Для цієї мети найбільший інтерес представляють мікрокристали фториду кальцію, синтезовані при температурі 50°C у водно-желатиновому середовищі (20 мл 20 % желатини) в області pF 1,5 – 2,0

при подаванні 0,8 N розчинів NaF та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, приготованого відповідно до формули (2.1), зі швидкостями 20 мл/хв.

Мікрофотографії таких мікрокристалів показані на рис. 2.8.

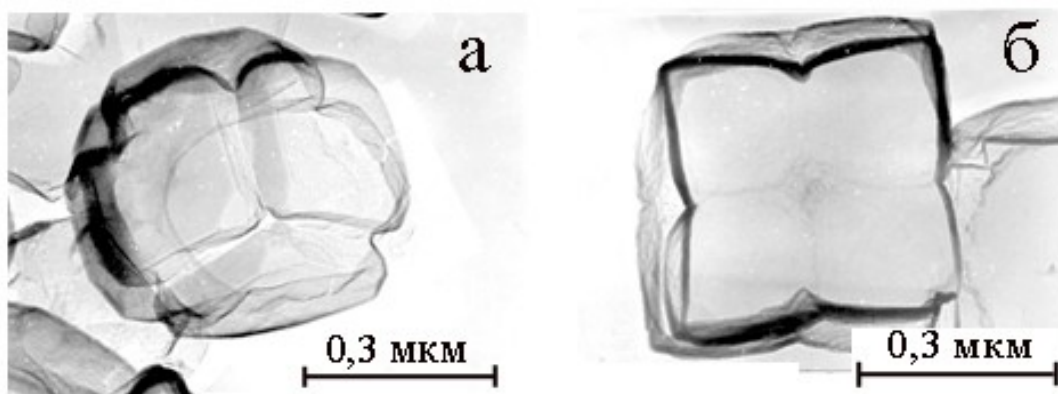


Рис. 2.8. Мікрофотографії МК CaF_2 отриманих при rF 1,65 (а) і 1,75 (б). Репліки з частками твердої фази суспензії оброблені розчином Al_2O_3 .

На поверхні цих мікрокристалів є присутньою відносно невелика кількість локальних ділянок, що очевидно, характеризуються підвищеною реакційною здатністю.

Ця обставина може бути використана при сенсibiliзації вказаних мікросистем, і створює добрі передумови для наступної стадії – нарощування галогеносрібної оболонки.

Перш ніж нарощувати оболонку, водно-желатинова суспензія, що містить мікрокристали CaF_2 , методом центрифугування і промиванням позбавлялась від речовин що не прореагували. Потім робилася заміна водно-желатинового розчину, після чого він розміщався в реактор для нарощування галогеносрібної оболонки.

2.5.1.2. Умови кристалізації ядер BaSO_4

Отримання суспензій негалогеносрібних ядер BaSO_4 робилося на установці рис. 2.5 при змішуванні у водних або водно-желатинових розчинах хлористого або азотнокислого барію (посудина 9) з сірчистокислим натрієм (посудина 10).

Через відсутність іонселективних електродів для контролю значення активностей іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} , що беруть участь в реакції, – концентрація розчину нітрату барія розраховувалася за формулою (2.1).

Дослідження показали (рис. 2.9), що мікрокристали сульфату барія, що кристалізуються у водній суспензії, мають сильну здатність до коагуляції. Це призводить до того, що в суспензії формуються мікрокристали сульфату барія настільки великих розмірів, що їх використання в композиційних мікросистемах "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" недоцільно.

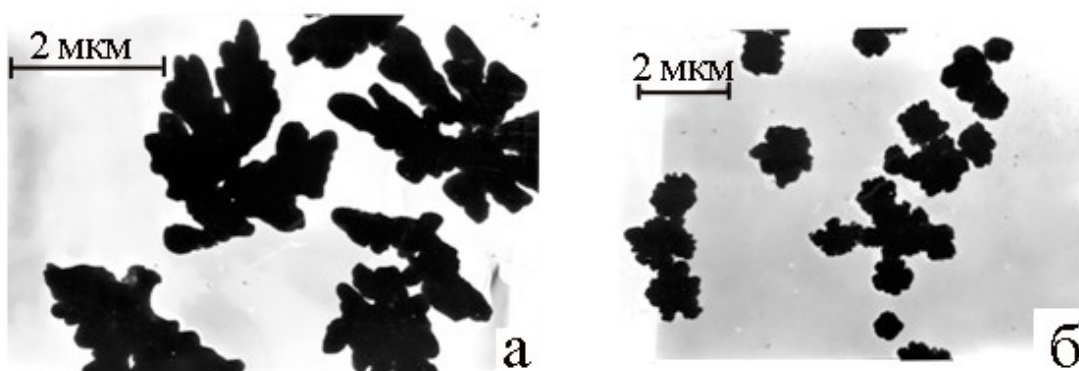


Рис. 2.9. Мікрофотографії водних суспензій BaSO_4 , які синтезовані при pSO_4 : а) 1,2; б) 1,4.

Для зменшення здатності до коагуляції синтез сульфату барія проводився у водно-желатиновому середовищі. Дослідження синтезів водно-желатинових суспензій сульфату барія показали, що при певному

підборі значень pSO_4 , pH і концентрації желатини можна зменшити здатність до коагуляції і отримувати мікрокристали сульфату барія, що за гранулометричними показниками можуть бути використані в композиційних мікросистемах "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка". При цьому температура, початковий об'єм і швидкості подавання розчинів на процес осадження впливають у меншій мірі.

Характерна залежність форми і розмірів осідаючих часток у водно-желатинових розчинах від pSO_4 і pH приведені на рис. 2.10 і рис. 2.11.

З проведених досліджень виходить, що для отримання мікрокристалів $BaSO_4$ які, за гранулометричними характеристиками задовільняють умовам для нарощування на них галогеносрібної оболонки, процес їх осадження необхідно здійснювати у водно-желатиновому розчині концентрації 0,1 - 5,0 вес. %; при цьому критичне значення pH нижче якого відбувається коагуляція мікрокристалів $BaSO_4$, 6,0 - 7,5 (залежно від концентрації желатини); значення pSO_4 1,5 - 2,0.

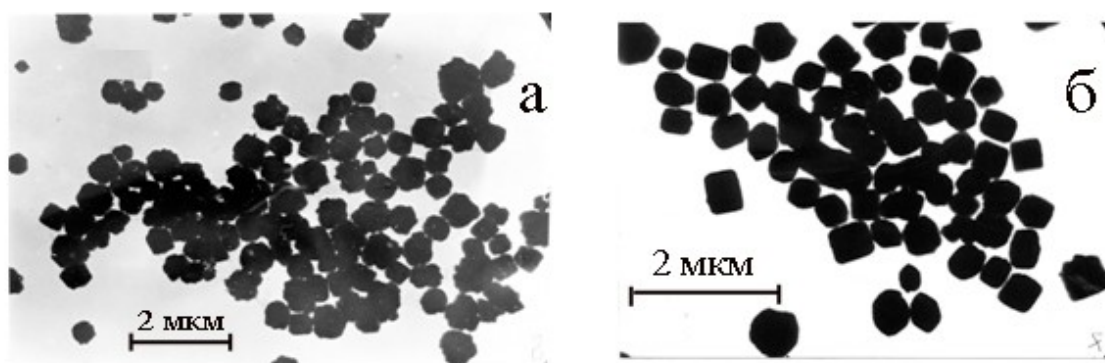


Рис. 2.10. Мікрофотографії суспензії $BaSO_4$, що синтезована в 5 % водно-желатиновому розчині при pSO_4 1,7 і pH : а) 7,0, б) 7,3.

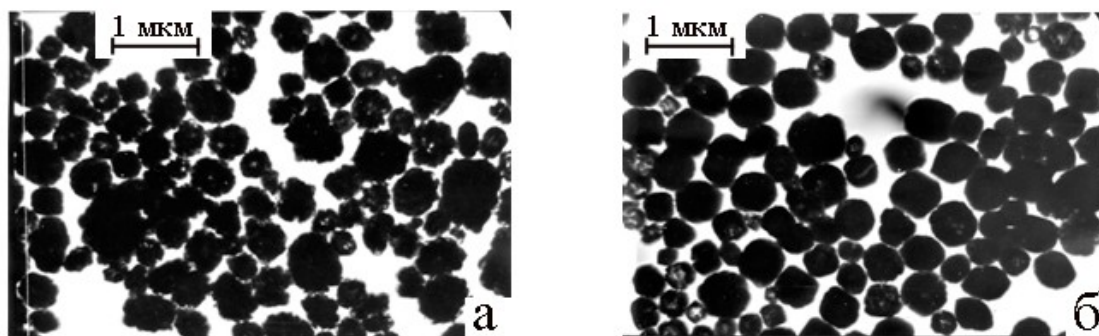


Рис. 2.11. Мікрофотографії суспензії BaSO_4 , що синтезована в 5 % водно-желатиновому розчині при $\text{pH} = 7,5$ і pSO_4 : а) 1,7; б) 1,8.

Інші умов синтезу температура, початковий об'єм і швидкості подавання розчинів дозволяють в незначних межах регулювати середній розмір мікрочастин. Перш ніж нарощувати оболонку водно-желатинова суспензія, що містить мікрочастини BaSO_4 центрифугуванням і промиванням позбавляли від речовин, що не прореагували. Потім робили заміну водно-желатинового розчину, після чого він розміщався в реактор для нарощування галогеносрібної оболонки.

2.5.2. Методика нарощування AgBr оболонки на негалогеносрібні ядра

Нарощування галогеносрібної оболонки, в нашому випадку AgBr , є заключним етапом в технології створення ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка". Як вже згадувалося, найбільш важливими параметрами синтезу мікрочастин AgBr за двоохструміневою методикою є концентрації і швидкості подавання розчинів AgNO_3 і KBr , температура, кількість аміаку і значення підтримуваного pBr (від 1,3 до 10,0). Саме ці параметри визначають пересичення і розчинність

галогенідів срібла, утворення критичних зародків і співвідношення швидкостей зростання різних граней мікрокристалів.

Тому для створення оболонки з AgBr на негалогеносрібному ядрі слід було знайти інтервали значень вказаних параметрів, при яких пересичення і розчинність галогенідів срібла давало б можливість утворювати зародки AgBr на поверхні несрібних ядер, але було б недостатнім для спонтанного їх створення в об'ємі розчину. В результаті проведених експериментів прийшли до наступних режимів нарощування оболонки AgBr на ядра CaF_2 і BaSO_4 .

Утворення оболонки броміду срібла на частинках CaF_2 робилося на установці, представлений на рис. 2.1. при температурі 50°C в емульсійному реакторі 4. Розчини AgNO_3 і KBr 1 N концентрації подавалися в емульсійний реактор із швидкістю 20 мл/хв. Після закінчення введення розчинів вимірюється об'єм отриманого продукту і додається 20 % желатини в кількості, яка потрібна для отримання концентрації желатини в кінцевому об'ємі – 3 %. Далі емульсія охолоджується і промивається в холодній дистильованій воді від добре розчинних солей (нітрати калію і натрію).

У даному випадку найбільш суттєвим параметром, що впливає на якість нарощуваної галогеносрібної оболонки, є умова розчинності AgBr. На рис. 2.12 приведені характерні мікрофотографії CaF_2 з нарощеною на них оболонкою AgBr, отриманих при різних варіантах кристалізації AgBr на поверхні мікрокристалів CaF_2 . З рис. 2.12 видно, що при нарощуванні оболонки за умов низької і середньої розчинності AgBr, оболонка має блокову структуру (рис. 2.12,а, б). У разі високої розчинності оболонка стає гладкою, без ознак блокової структури (рис. 2.12,в), саме ці ГМС "негалогеносрібне ядро - AgBr оболонка" і використовувалися нами для досліджень.

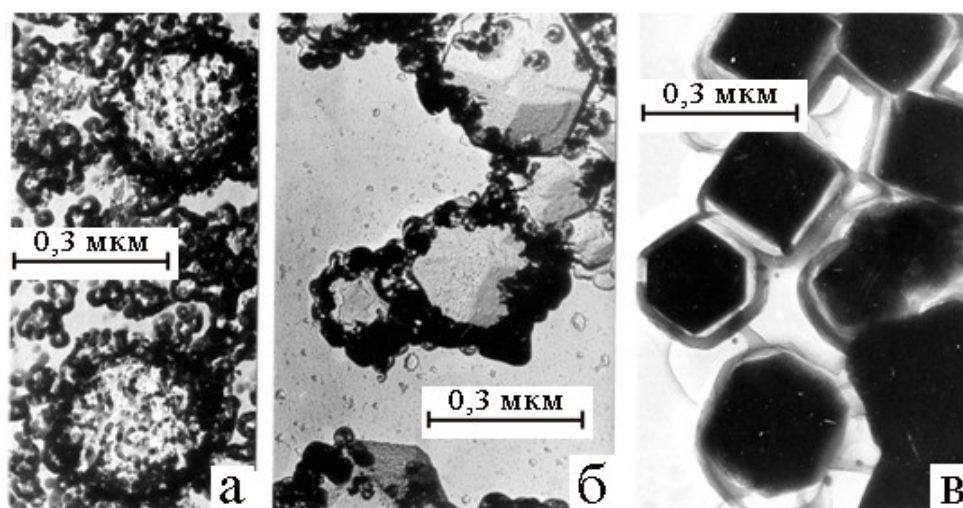


Рис. 2.12. Мікрофотографії, що ілюструють результати різних варіантів кристалізації AgBr на поверхні мікрокристалів CaF_2 в умовах низької p_{Br} (від 1,3 до 2,0) (а), середньої p_{Br} (від 2,0 до 4,0) (б) і високої p_{Br} (від 4,0 до 7,0) (в) розчинності AgBr (добуток розчинності $\text{ДР} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,3 \cdot 10^{-13}$). Репліки з частками твердої фази оброблені розчинами H_2SO_4 (а) і (б) і – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в).

Дослідження по зарощуванню ядер на основі BaSO_4 показали, що присутність в розчині желатини, яка необхідна для отримання мікрокристалів сульфату барію, сприяє кристалізації галогеніду срібла в окрему фазу і лише в деяких та важко відтворюваних випадках в діапазоні p_{Br} від 1,5 до 4,0 – на поверхні мікрокристалів сульфату барію. Мабуть, це пов'язано з тим, що желатина, яка адсорбується на дефектах поверхні мікрокристалів BaSO_4 , затруднює виникнення зародків галогеніду срібла на твердій фазі при нарощуванні оболонок і збільшують вірогідність утворення окремої фази в об'ємі емульсії.

Ось тому, як було вже сказано, перш ніж нарощувати оболонку водно-желатинова суспензія, що містить мікрокристали BaSO_4 піддавали центрифугуванню, або седиментації для видалення желатини і відділення твердої фази. Потім виділена тверда фаза кілька разів промивалася в 0,01

У розчині NaF і після цього диспергувалась в розчині KBr, якій відповідає певному ρ_{Br} (у діапазоні від 1,5 до 4,0), та при якому надалі і проводилося нарощування оболонки.

Як і у разі ядер флюориту нарощування на ядра $BaSO_4$ гладкої, без ознак блокової структури оболонки відбувається при відносно високих ρ_{Br} (від 2,8 до 4,0). Якщо при цьому за допомогою комплексоутворювача срібла (такого як роданистий калій або аміак) збільшувати розчинність срібла в реакторі, то сплошність оболонки покращується. Приклади такої кристалізації показані на рис. 2.13.

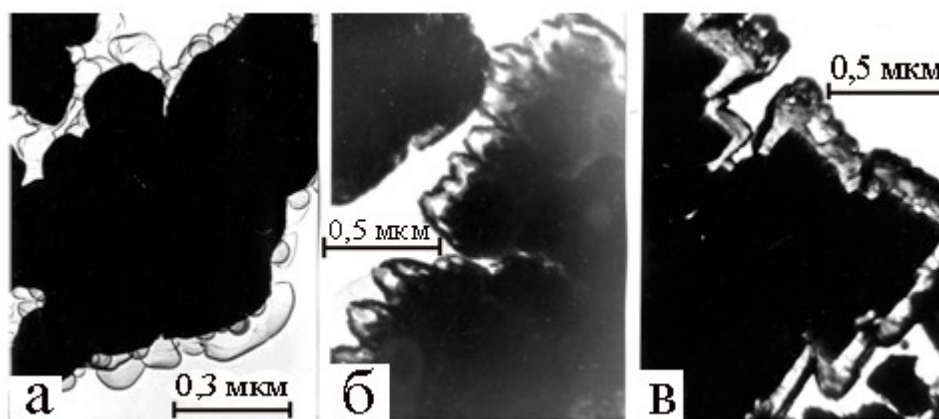


Рис. 2.13. Мікрофотографії процесу кристалізації $AgBr$ на поверхні частинок $BaSO_4$ з утворенням острівкових (а, б) і суцільних, неперервних оболонок (в).

Для сульфату барію характерна ще одна обставина. Сульфат барію у високодисперсному виді є ідеальним розсіювачем.

Вказана властивість накладає обмеження в оптичному застосуванні цієї композиційної системи. Проте в процесі досліджень було встановлено, що якщо суспензію сульфату барію після закінчення синтезу витримати впродовж деякого часу при безперервному перемішуванні у присутності флокулянта, роль якого може виконувати фотографічна желатину в концентраціях від 0,5 до 5,0 відсотків або іншої органічної

сполуки, то отриманий продукт після нанесення на прозору основу і висихання виявляється прозорим навіть при товщині шару більше 20 мкм.

Оптична густина такого шару до нарощування на нього світлочутливої оболонки або після обробки розчином тіосульфату натрію готового емульсійного шару складає величину до 0,15. Хоча механізм такого ефекту не встановлений, можна припустити, що в процесі фізичного дозрівання суспензії BaSO_4 у присутності желатин, остання на поверхні мікрокристалів створює полімолекулярні форми, а після висихання шару утворюється впорядкована плівка, що грає роль прояснюючого шару (оскільки показники заломлення желатини і сульфату барію близькі: 1,56 - 1,58 і 1,64 відповідно). Набряклий у воді шар як і раніше є прозорим.

2.6. Рентгенолюмінесценція ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка»

Як уже згадувалося, композиційні мікросистеми "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка" дозволяють реалізувати ідею поєднання рентгенолюмінесцентного екрану і реєструючого середовища в масштабах однієї мікросистеми. Номінально чистий флюорит і сульфат барію мають спектри рентгенолюмінесценції, показані на рис. 2.14. Тут спектри приведені у відносних одиницях і демонструють лише форму кривих. Збудження рентгенолюмінесценції проводилося за допомогою апарату УРС - 55А, забезпеченого трубкою БСВ- 2 з мідним антикатодом. Свічення реєструвалося за допомогою монохроматора на базі спектрофотометра СФ-4, фотоелектронного помножувача ФЕП-39 і фотоелектронної приставки ФЕП -1. Виміри проводилися в лабораторії оптичних досліджень Черкаського педагогічного інституту.

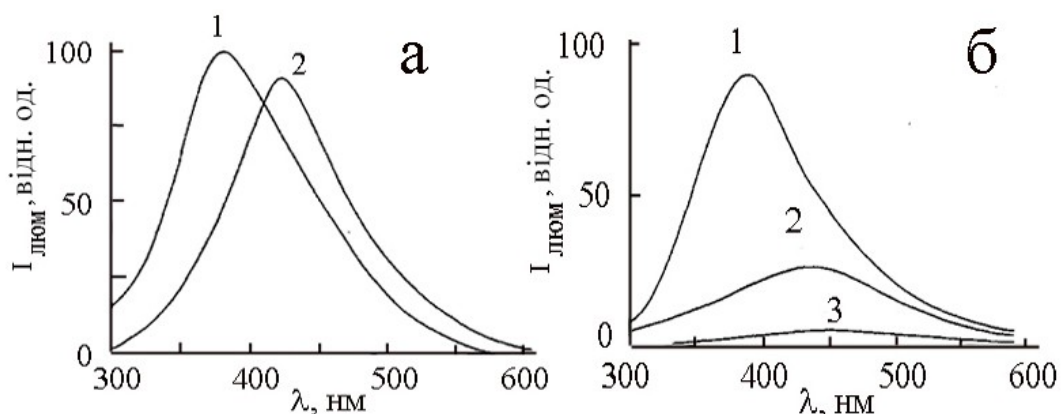


Рис. 2.14. Спектри рентгенолюмінесценції при $T \approx 300$ К:

а) Негалогенсрібне ядро: 1 - BaSO_4 ; 2 - CaF_2 ,

б) Мікрокристали BaSO_4 (1) і композиційна ГМС "ядро BaSO_4 - оболонка AgBr " (2, 3). Нарощування оболонки AgBr завтовшки $h \approx 0,005$ мкм проводилося при $p_{\text{Br}}=2,2$ (2) і завтовшки $h \approx 0,01$ мкм при $p_{\text{Br}}=3,0$ (3).

З приведених на рис. 2.14,а спектрів видно, що максимум люмінесцентного випромінювання у флюориту CaF_2 ($\lambda \approx 420$ нм) і сульфату барію BaSO_4 ($\lambda \approx 380$ нм) знаходяться, на краю області власного поглинання AgBr ($\lambda \approx 500$ нм) і AgBr(I) ($\lambda \approx 540$ нм) і захоплюють великий спектральний діапазон. Оскільки коефіцієнт поглинання у галогенідів срібла сильно зростає за міру віддалення від краю власного поглинання у бік коротших довжин хвиль [1], тому в композиційних мікросистемах, не дивлячись на те, що вони мають тонку галогеносрібну оболонку, кванти рентгенолюмінесценції ядра досить сильно поглинатимуться оболонкою.

Зроблений висновок можна обґрунтувати порівнянням спектрів рентгенолюмінесценції ядер і композиційних мікросистем "ядро BaSO_4 - оболонка AgBr " (рис. 2.14, б).

З рис. 2.14,б видно, що наявність оболонки AgBr істотно знижує рівень рентгенолюмінесценції ядер BaSO_4 . При цьому якщо виміри

проводити при температурі рідкого азоту, то в спектрі люмінесценції з'являється також характерна для AgBr смуга люмінесценції з максимумом на $\lambda \approx 610$ нм. Її виникнення пов'язане зі збудженням оболонки AgBr не лише іонізуючим випромінюванням, але і рентгенолюмінесценцією BaSO₄, яка поглинається оболонкою AgBr.

Підтвердженням того, що рентгенолюмінесценція ядер поглинається оболонкою AgBr, є також наявність істотної залежності утворення ЦПЗ від рівня хімічної (S, Au) сенсibiliзації емульсії з ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка", оскільки для класичних галогеносрібних матеріалів така залежність не спостерігається [58].

Добре відомо [63, 225], що спектральний склад і рівень рентгенолюмінесценції можна регулювати активаторами, які вводяться в рентгенолюмінесціюючу речовину, як правило, в розплавленому стані. Таким методом отримують матеріали для виготовлення посилюючих екранів з дуже високим рівнем рентгенолюмінесценції. Тому нас цікавили можливості керування спектральним складом і рівнем рентгенолюмінесценції мікросистеми "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" шляхом введення в них активаторів у рамках вже описаної технології двохструменевого синтезу.

З метою підвищення виходу рентгенолюмінесценції ядер композиційних систем "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка", в якості активаторів нами використовувалися різні катіони у вигляді добре розчинних у воді солей азотної кислоти, в певному співвідношенні змішаних з розчином Ca(NO₃)₂ для флюориту або Ba(NO₃)₂ для сульфату барію. Таким чином, ці катіони безперервно вводилися в реактор або, якщо вони не утворювали погано розчинних з'єднань з іонами F⁻ або SO₄²⁻, тоді усю їх кількість можна було ввести в початковий об'єм. За такою методикою для флюориту були випробувані домішки магнію, стронцію, барію, алюмінію, заліза, нікелю, міді, вісмуту, свинцю, марганцю і увесь ряд лантаноїдів. Вибір катіонів був зумовлений

аналізом літературних даних що стосується рентгенолюмінофорів [226-230]. Не наводячи детальних результатів, відмітимо деякі закономірності. Домішки магнію, стронцію, барію, свинцю, нікелю, заліза, алюмінію лише трохи збільшили рівень свічення флюориту в смузі з максимумом на $\lambda \approx 420$ нм. Домішки рідкоземельних елементів призводять до появи короткохвильових смуг в ультрафіолетовій області, але інтенсивність їх не дуже висока. Найкращий результат виходить у разі введення європію рис. 2.15, крива 2.

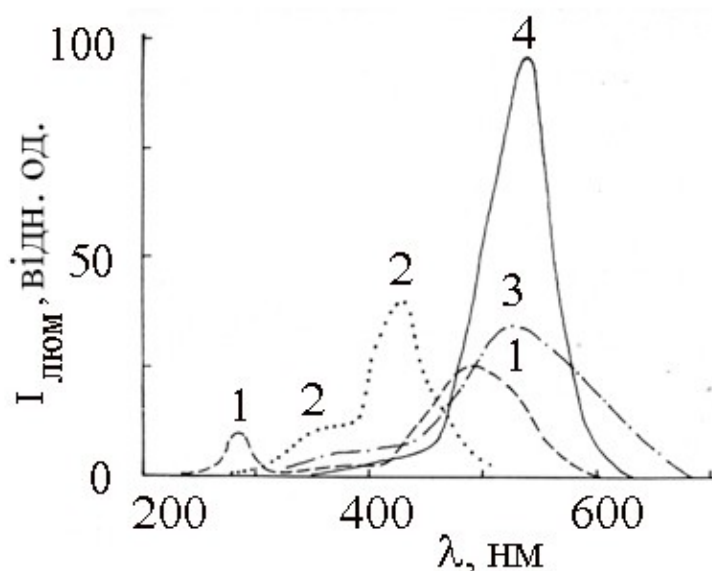


Рис. 2.15. Спектри рентгенолюмінесценції при $T = 300$ К ядер CaF_2 композиційних мікросистем при проведенні двохструменевої емульсіфікації з домішками, введеними в компоненти розчинів у початковому об'ємі (мол. %) : 1 – 5 (Pb); 2 – 0,01 (Eu); 3 – 0,01 (Cu); 4 – 0,003 (Mn).

Іони європію найефективніше вбудовуються в грати, про що свідчить помітне зменшення середнього розміру мікрокристалів і зміна ограновування на користь кубічного габітуса. При цьому істотно посилюється як власна смуга свічення з максимумом на $\lambda \approx 420$ нм, так і

з'являється короткохвильова смуга з максимумом на $\lambda \approx 380$ нм з порівнянно великою інтенсивністю.

Домішки міді і марганцю дають інтенсивні смуги свічення, але у видимій області спектру рис. 2.15, криві 3 і 4, які слабо поглинаються тонкою оболонкою AgBr. Це може виявитися корисним лише після спектральної сенсibilізації ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка". В результаті, якої свічення у видимій області спектру поглинається барвником і трансформується в ЦПЗ оболонки AgBr.

Приведені вище дані показують, що ядра CaF_2 або BaSO_4 які знаходяться усередині ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" здатні трансформувати іонізуюче випромінювання в ультрафіолетову або видиму люмінесценцію, а поглинання цього випромінювання оболонкою галогеніду срібла сприяє утворенню ЦПЗ і забезпечує радіографічну чутливість мікросистеми "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка".

2.7. Сенсibilізація ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка»

Як вже відзначалося раніше для підвищення власної світлочутливості і розширення області спектральної чутливості емульсій, що містять МК AgBr(I) або МС AgHal ЯО застосовують так звані хімічну і спектральну сенсibilізації. До хімічної сенсibilізації належать - відновна, сірчиста, золота і їх комбінації, а спектральна – здійснюється введенням барвників. Оскільки світлочутлива оболонка композиційних мікросистем "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" складається з галогеніду срібла, то увесь досвід сенсibilізації вищезгаданих систем можливо застосовувати і до наших систем.

Окрім цього враховуючи, що ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" мають дві поверхні галогеніду срібла, виникають додаткові можливості хімічної і спектральної сенсibilізації таких мікросистем, які полягають в тому, що центри сенсibilізації можна створювати як на зовнішній, так і на внутрішній поверхні галогеносрібної оболонки.

2.7.1. Хімічна сенсibilізація ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка»

Ми не будемо детально зупинятися на процесах хімічної сенсibilізації, а лише підкреслимо ті відмінності, які характерні для ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка". Передусім, зауважимо, що жоден з видів хімічної сенсibilізації (відновна, сірчана, або золота), узятих окремо, не забезпечує тієї ефективності підвищення світлочутливості як у разі МК AgBr(I) і МС AgHal ЯО. Виявилось, що усі варіанти відновної сенсibilізації дають сильну вуаль при дуже слабкій ефективності. На особливу увагу заслуговує той факт, що сірчиста сенсibilізація, яка найбільш активно використовується у разі ЕМК AgBr(I) і МС AgHal ЯО протікає із слабкою ефективністю (чутливість зростає в 2 – 3 рази), але з однією характерною особливістю – вуаль досить сильно зростає і досягає великих рівнів. При цьому на кривих залежності світлочутливості від тривалості сірчистої сенсibilізації (дозрівання) спостерігається плато, в області якого світлочутливість залишається практично сталою при сильному зростанні вуалі. Аналогічним чином протікала золота сенсibilізація, хоча в чистому вигляді вона зазвичай не використовується.

Як показали проведені нами дослідження єдиним видом хімічної сенсibilізації, що забезпечує підвищення світлочутливості ГМС

"негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка", являється сірчисто-золота сенсibilізація. Як відомо, для сірчисто-золотої сенсibilізації можуть бути використані як золотохлористоводнева кислота, так і роданісте золото. У разі ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" добрі результати виходять тільки у разі застосування роданістого золота. Окрім цього, слід зазначити, що кількість сенсibilізаторів, що вводяться, виявляється істотно меншою (у 5 – 10 разів з розрахунку на моль галогеніду срібла), ніж у разі сенсibilізації МК AgBr(I) і МС AgHal ЯО. До цього слід додати, що тривалість дозрівання також скорочується. Оптимальний час дозрівання, як правило, знаходився в межах 1 години ± 15 хвилин.

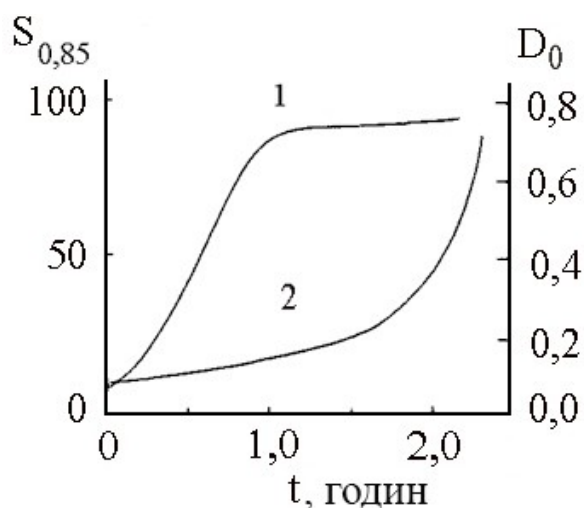


Рис. 2.16. Характерні криві сірчисто-золотої сенсibilізації емульсії з ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка": 1 – крива зміни світлочутливості, 2 – крива зміни вуалі.

Таке швидке дозрівання емульсій, в принципі, могло вплинути на збереження їх світлочутливих властивостей, бо за існуючими нині уявленнями [231], процес старіння (погіршення властивостей) емульсії пов'язаний з сильно уповільненим процесом дозрівання. Тому, якщо дозрівання пройшло швидко, то і старіння емульсії також може виявитися

прискореним.

З цієї причини зазвичай концентрації сенсibilізаторів обирають такими, щоб емульсія досягала своїх найкращих параметрів через 3 – 4 години дозрівання. У випадку ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" таке розтягнуте дозрівання не дає можливості отримати максимальну світлочутливість.

Характерна крива такого хімічного дозрівання показана на рис. 2.16. Тут чутливість приведена у відносних одиницях.

До цього додамо, що при використаних нами режимах сірчисто-золотої сенсibilізації світлочутливість шарів знаходилася в межах від 65 до 80 од. ГОСТ. Тільки у окремих випадках вдавалося отримати шари з чутливістю 100 – 120 од. ГОСТ. При цьому йдеться про загальну світлочутливість.

2.7.2 Спектральна сенсibilізація ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка"

Зазвичай спектральна сенсibilізація пов'язана з адсорбцією на поверхні ЕМК AgBr(I) барвників, які ефективно поглинають світло у вузькому спектральному діапазоні. Перехід електрона зі збудженого рівня барвника в мікрокристал і обумовлює спектральну сенсibilізацію ЕМК AgBr(I).

Барвник може адсорбуватися на поверхні ЕМК AgBr(I) в різних станах – молекулярному або полімолекулярному. Спектри поглинання барвників в молекулярному (М – смуга) і полімолекулярному (Н, J та ін. смуги) стані відрізняються, різна також і ефективність спектральної сенсibilізації в цих смугах.

Оскільки ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" мають дві поверхні галогеніду срібла внутрішню і зовнішню, то для їх спектральної сенсibiliзації виникають наступні можливості:

- 1) барвник адсорбують на зовнішню поверхню галогеносрібної оболонки ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка";
- 2) барвник адсорбують на поверхню ядра, а потім нарощують галогеносрібну оболонку;
- 3) на поверхню ядра адсорбують один барвник, потім нарощують галогеносрібну оболонку, а на зовнішню поверхню галогеносрібної оболонки адсорбують інший барвник.

Детальніше ці питання будуть розглянуті в шостому розділі дисертації. Загальна схема процесу отримання спектрально-сенсibiliзованої емульсії з ГМС полягала в наступному.

У суспензію, що містить однорідні мікрокристали CaF_2 або BaSO_4 (середній розмір 0,35 мкм), додавали 10^{-4} моля барвника на моль CaF_2 або BaSO_4 . Умови, що забезпечують практично повну адсорбцію барвника на поверхні твердої фази, підібрані на підставі результатів люмінесцентних досліджень (суспензія мікрокристалів твердої фази знаходяться у водному розчині зв'язуючого, при введенні барвника сенсibiliзатора починає осідати, причому мікрокристали забарвлені, а водний розчин желатини абсолютно прозорий) виходячи з чого можна судити про переважну адсорбцію барвника на поверхні мікрокристалів.

Послідовність подальших операцій по нарощуванню на негалогеносрібні мікрокристали галогеносрібної оболонки залежала від адсорбованого барвника. Так для барвника, що сенсibiliзує галогенід срібла до зеленої або червоної ділянок спектру, в суспензію вводили водні розчини нітрату срібла, желатини і бромиду калію з аміаком.

У випадку барвників, що сенсibiliзують галогенід срібла у інфрачервоній ділянці спектру, та можуть окислюватися в розчині іонами

срібла [232], у реакційну суміш спочатку подавали KBr і KCNS, а тільки потім розчини желатини і AgNO_3 .

Утворення ГМС "негалогеносрібне ядро – барвник – галогеносрібна оболонка" підтверджується результатами спектросенситометричних випробувань, що включають проявлення експонованих шарів в поверхневому або глибинному (з окисненням домішкових поверхневих центрів [220]) проявниках. Спектральна сенсibiлізація зовнішньої поверхні галогеносрібної оболонки проводиться за стандартною методикою, як і у випадку ЕМК галогенідів срібла з контролем сенсibiлізації спектросенситометричним або люмінесцентним методами.

2.8. Експериментальна установка і методика люмінесцентних досліджень світлочутливих мікросистем

Реєстрацію спектрів збудження і люмінесценції в діапазоні довжин хвиль від 400 до 1200 нм проводили на оригінальній установці (рис. 2.17), яка дозволяє здійснити наступні режими:

- автоматичний запис спектрів збудження на певній довжині хвилі люмінесценції а також запис спектрів люмінесценції при збудженні монохроматичними світловими П-імпульсами з регульованою частотою і шпаруватістю;
- спостереження впливу додаткового неперервного інфрачервоного підсвічування інтегрально ($\lambda_{\text{гч}} \geq 1000$ нм) і спектрально ($\lambda_{\text{гч}} = 700 - 2000$ нм) на інтенсивність люмінесценції, що вимірюється як в режимах неперервного збудження так і збудження П-імпульсами;
- реєстрацію кінетики зростання та спаду люмінесценції при одноразовому імпульсному збудженні випромінюванням лазеру $\lambda = 337$ нм.

Усі перераховані режими роботи можуть виконуватися в інтервалі температур від 77 до 300 К наступним чином.

випромінювання від зразка збирається системою лінз (ЛЗ) на вхідній шпарині монохроматора (М2), за допомогою якого робиться спектральне сканування люмінесцентного випромінювання. Скляні світлопроводи С2 або С3 передають світловий сигнал в досліджуваному спектральному діапазоні від монохроматора (М2) на фотокатод відповідного фотоелектронного помножувача (ФЭП), що перетворює світловий сигнал в електричний. Блок фотоприймачів складається ФЭП- 79 і ФЭП- 83, що розраховані на спектральні діапазонах від 400 до 700 нм та від 700 до 1200 нм, відповідно.

Для уникнення наведень при вимірі люмінесценції на постійному струмі, а також для підвищення співвідношення сигнал/шум і збільшення чутливості, виміри проводили по змінному струму, модулюючи світловий потік дисками, що обертаються на вісі мотора М. Окрім цього необхідність виміру люмінесценції на змінному струмі, викликана ще і наступними причинами. При неперервному збудженні зразків і вимірі люмінесценції на постійному струмі реєструються усі види люмінесценції - флуоресценція, фосфоресценція і аномально уповільнена флуоресценція. При збудженні ж П-імпульсами, в нашому випадку, реєструється лише фосфоресценція і аномальна уповільнена флуоресценція. У роботі нас цікавили саме фосфоресценція і аномальна уповільнена флуоресценція, оскільки саме вони пов'язані з релаксаційними процесами передачі фотозбудження між різними центрами мікросистеми що беруть участь в генераційно – рекомбінаційних процесах нерівноважних носіїв.

Мотор М закріплений на рейтері, що переміщується по оптичній лаві, і має два фіксовані положення для роботи в режимах виміру люмінесценції при неперервному збудженні і збудженні П-подібними світловими імпульсами (режиму збудження П-імпульсами відповідає штрихове позначення мотора на рис. 2.17). При збудженні П-імпульсами вимір люмінесценції здійснювався між П-імпульсами під час темного

інтервалу за час $\tau \approx 0,02$ мс. Відносне зміщення дисків навколо осі обертання дозволяє змінювати співвідношення часу збудження (тривалість П-імпульсу) і темного інтервалу між П-імпульсами (тривалість реєстрації люмінесценції).

У наших експериментах тривалість темного інтервалу складала $\tau \approx 0,2$ мс, що відповідає частоті слідування П-імпульсів ≈ 800 Гц. Ця частота слідування П-імпульсів дозволяла повною мірою реєструвати фосфоресценцію і аномально уповільнену флуоресценцію в ЕМК AgHal час релаксацій τ , яких складає секунди [1].

На рейтері з мотором знаходиться оптоелектронна пара (фото- і світлодіод), що формує синхроімпульс, який подається на вхід генератора Г5-15, для запуску азотного лазера ІЛГІ- 503 при збудженні люмінесценції світлом довжини хвилі $\lambda = 337$ нм. Тривалість лазерного імпульсу складає 10 ± 2 нс. Посилений опорний сигнал оптопари і корисний сигнал люмінесценції після частотної і фазової селекції і посилення за допомогою селективного підсилювача П2-8 подається на вхід синхронного детектора В9-2, що дозволяє порівнювати опорний і корисний сигнали не лише за частотою, але і по фазі, і виділяти постійну складову сигналу для графічного відображення залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі. Для цього на вхід двокоординатного самописця ENDIM 620.01 з виходу синхронного детектора В9-2 подається сигнал, що відповідає, інтенсивності люмінесценції зразка.

Зміні довжини хвилі люмінесценції відповідає зміна напруги, що знімається з реохорду (Р2), жорстко пов'язаного з барабаном монохроматора М2 (у разі запису спектру люмінесценції) або зміна напруги, що знімається з (Р1) монохроматора М1 (у разі запису спектру збудження), при незмінній довжині хвилі реєстрації люмінесценції. Ця напруга, що змінюється, подається на другий вхід двокоординатного самописця.

Корисний сигнал, що знімається з ФЕП поступає на попередній

підсилювач постійного струму (ППС), виконаний на мікросхемі К 544 УД 8Б, з коефіцієнтом посилення $K_{\text{пс.}} = 70$ і рівнем шумів, приведених до входу, 90 дБ. Коефіцієнт посилення постійний в діапазоні частот від 0 до 100 кГц.

По осі ординат самописця реєструється величина, пропорційна фотоструму ФЕП, без урахування їх спектральної чутливості, а по осі абсцис - величина, пропорційна куту повороту барабанів монохроматорів. Оскільки дисперсія монохроматорів є нелінійною величиною, то і шкала довжин хвиль, що відкладається по осі абсцис самописця також буде нелінійною. Тому спектри люмінесценції і збудження окремих її смуг наводитимуться в оригінальному виді без перерахунку.

Для вивчення впливу додаткового інфрачервоного (ІЧ) підсвічування на інтенсивність люмінесценції була використана методика, описана у роботі [52]. У одному випадку джерелом ІЧ світла служила галогенова лампа розжарювання КГМ12-100 (S2), випромінювання якої, сфокусована системою лінз (Л4), проходить через кремнієвий або германієвий фільтр (Ф) і механічний затвор (З1), потрапляє на зразок, що дозволяє досліджувати дію постійного довгохвильового підсвічування ($\lambda_{\text{ІЧ}} \geq 1000$ нм) на інтенсивність люмінесценції галогенідів срібла.

У іншому випадку світло від ксенонової лампи ДКсШ- 500 (S1), сфокусовано системою кварцевих лінз (Л5), пройшовши через затвор (З2), потрапляє на вхідну щпарину монохроматора ДМР- 4, з вхідної щпарини якого світло потрапляє в ІЧ світлопровід і потім, кварцевою короткофокусною лінзою, фокусується на зразку, торець світлопровода і лінза знаходяться в юстувальній системі, яка дозволяє сфокусувати ІЧ світло на зразок. Така система дозволяє досліджувати дію постійною монохроматичною ІЧ-підсвічування на люмінесценцію зразків і їх кінетичні властивості – (наявність «спалаху», «гасіння» свічення, час встановлення стаціонарного рівня, явище «спалахового» розгоряння люмінесценції після зняття ІЧ та ін.)

«Спалахове» розгоряння вимірювали за методикою, описаною у роботі [233], але реєстрацію сигналу проводили за допомогою двокоординатного самописця, що дозволяє здійснити розгортку за часом з різними швидкостями. Спектри "спалаху" (збільшення інтенсивності люмінесценції при ІЧ-подсвітке) знімали як на самописці, так і за точках за наступною методикою: свічення фотоемульсійного шару збуджувалося світлом з області власного поглинання AgHal впродовж 30 секунд, а через 10 секунд після припинення збудження зразок опромінювався ІЧ світлом через фільтр ІЧС- 3 або пластинку германію завтовшки 3 мм. При цьому на екрані запам'ятовуючого осцилографа типу С8-13 реєструвалася інтенсивність «спалаху» на певній довжині хвилі. У наступній серії вимірів, якій передувало додаткове опромінення емульсії ІЧ світлом, умови збудження і висвічення залишалися незмінними, а величина «спалаху» визначалася на іншій довжині хвилі.

Температурні виміри проводили в усіх описаних вище режимах, використовуючи препаратотримувач спеціальної конструкції, що забезпечує термостабілізацію зразка в процесі виміру.

Для контролю температури використали мідь-константанову термопару, сигнал якої подавали на самописець КСП- 4.

Люмінесцентні дослідження при температурах від 4,2 до 77 К були виконані у Науково-дослідному інституті фізики АН УРСР (Київ) на спектрофлуориметрі MPF-4 фірми "Hitachi". Диспергуючим елементом MPF-4 служать плоскі дифракційні ґрати 1200 штр/мм. Виміри проводилися в діапазоні від 200 до 700 нм.

2.9. Методика синтезу та обробки ГМС, що містять, "негалогеносрібне ядро – галогеносрібну оболонку" для реєстрації тривимірних пропускаючих голограм

Пошук середовищ, в яких можуть бути зареєстровані тривимірні пропускаючі амплітудно-фазові голограми (ТПГ) досить великої товщини, є актуальним завданням. Такі середовища характеризуються високою ДЕ, а також високою кутовою і спектральною селективністю, що дозволяє створити на їх основі різні оптичні елементи – фокусатори, модулятори, дефлектори, датчики лінійних і кутових переміщень [234-238].

Галогеносрібні емульсії, які на сучасному етапі використовують для записи голограм, відрізняються відносно високою світлочутливістю у видимій і ближній ІЧ області спектру, що дозволяє використати для реєстрації голограм різні лазери з випромінюванням у широкого діапазону довжин хвиль, проте товщина отриманих голограм (12 мкм) і динамічний діапазон (максимальна величина зміни показника заломлення під дією опромінення) явно недостатні для того, щоб ТПГ мали високу кутову і спектральну селективність. Крім того, малий динамічний діапазон не дозволяє записувати в одному і тому ж об'ємі реєструючого середовища декілька ТПГ з високою ДЕ, що необхідно, наприклад, для створення дефлектора [238].

Важливо підкреслити, що при збільшенні товщини голограм виникає ускладнення пов'язані з видаленні з проявленого шару розчинів проявника і продуктів реакцій, і, як наслідок, виникнення голографічних шумів. Спроби збільшення товщини голограм, за рахунок ефекту розбухання середовища [239] не є перспективним, оскільки отримані голограми нестійки.

Як показали наші дослідження відмічені недоліки, можуть бути усунені у разі використання для реєстрації глибоких тривимірних голограм емульсії з ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна

оболонка" [240-243]. З цих робіт виходить, що при відповідному підборі матеріалів і технологічних параметрів синтезу емульсії, товщина ТПГ зареєстрованих на такій емульсії може досягати 60 мкм і вище, таких, що мають досить високою ДЕ і кутовою селективністю для багатьох практичних потреб.

Голографічна емульсія містила ГМС складу "ядро CaF_2 – оболонка AgBr " розмірами 450 – 600 Å при товщині оболонки 50 – 100 Å.

Мікрокристали CaF_2 отримані шляхом введення в початковий об'єм 10% розчину желатин, розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і NaF з однаковими швидкостями при pF від 0,9 до 1,0; концентрація розчинів була підібрана так, щоб надлишок іонів фтору в реакторі залишався постійним в процесі усього синтезу. Для формування галогеносрібної оболонки на ядрах флюориту в розчині створювався надлишок іонів срібла ($pAg=2$), а потім, при незмінному pAg , з постійними швидкостями вводилися розчини AgNO_3 і KBr . Кількість срібла, що вводиться, була такою, щоб забезпечити молярне співвідношення флюориту і галогеніду срібла в пропорції 2:1. Після закінчення синтезу для видалення розчинних солей емульсію охолоджували і промивали в холодній воді. Спектральна сенсibilізація емульсії здійснювалася шляхом введення в неї відповідних барвників – сенсibilізаторів, які адсорбувалися на оболонці ГМС "ядро CaF_2 – оболонка AgBr ". У даному випадку в якості сенсibilізатора був вибраний барвник піридинової сілі 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етіл-4,5,4',5'-добензокарбоціанінбетаїна, що сенсibilізує емульсію до випромінювання He – Ne лазера.

Електронно-мікроскопічні дослідження проявлених ГМС, синтезованих в цьому режимі представлені на рис. 2.18,а та свідчать про те, що галогеносрібна оболонка AgBr не є суцільною і не покриває усієї поверхні несрібного ядра CaF_2 , а заповнює лише частину поверхні ядра.

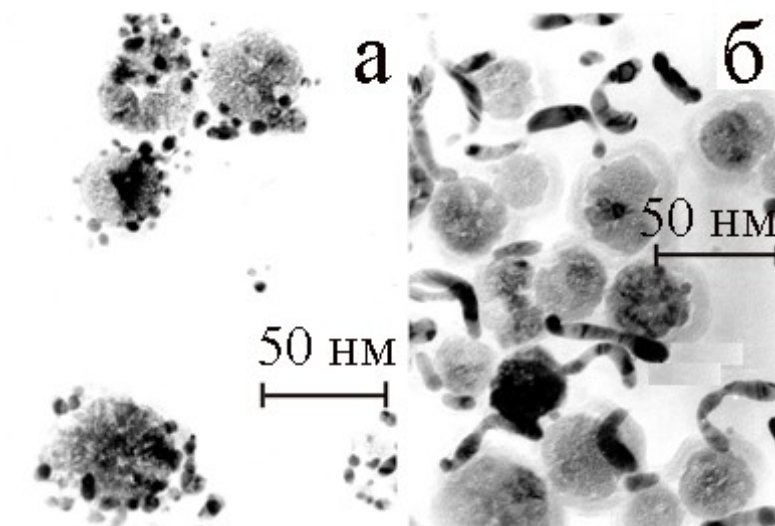


Рис. 2.18. На мікрофотографіях представлені проявлені голографічні ГМС "ядро CaF_2 – оболонка AgBr " (а) і суміші мікрочасток CaF_2 і AgBr (б).

Зроблений висновок ґрунтується на тому, що на мікрофотографії рис. 2.18,а можна побачити, в основному, зображення тільки двох контактуючих часток.

Зображення однієї частки з меншою оптично густиною (в очевидь це зображення CaF_2) інші – густинні (найімовірніше це зображення проявленої частки срібла). Для порівняння на рис. 2.18,б приведена мікрофотографія часток, що виникли після прояву суміші окремо отриманих мікрокристалів AgBr і мікрочасток CaF_2 .

У останньому випадку, в повній відповідності з описаними в літературі результатами, спостерігається утворення ниткоподібного срібла з нижчою дисперсністю, ніж у часток, представлених на рис. 2.18,а.

У окремих випадках на поверхні одного ядра CaF_2 може утворюватись дві "островкових" ділянки що покриваються галогенсрібною оболонкою (на рис. 2.19, а цей випадок відмічений стрілкою).

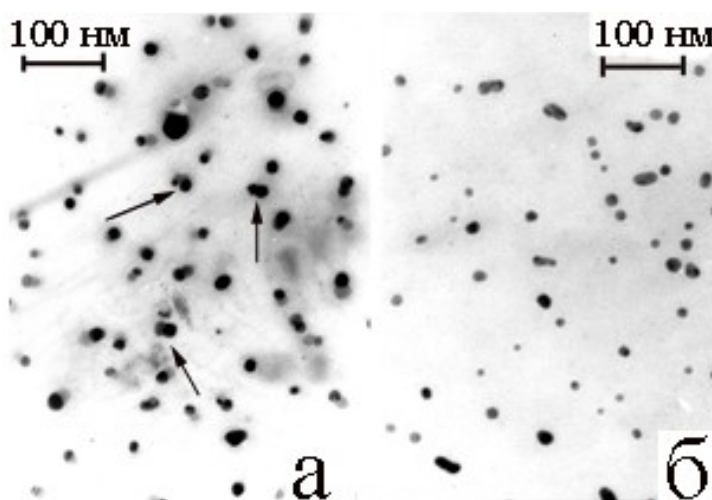


Рис. 2.19. Мікрофотографії проявлених голографічні ГМС "ядро CaF_2 – оболонка AgBr " до (а) і після (б) видалення з препарату фази CaF_2 .

Після додаткової обробки дослідженого препарату, розчинником флюориту на відповідній мікрофотографії (рис. 2.19,б) виявляється зображення часток тільки одного сорту – проявленого срібла.

Основною метою використання емульсії з ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" для реєстрації глибоких голограм являється використання не галогеносрібної складової ГМС, яка забезпечує значну перевагу фазової складової над амплітудною складовою при дифракції світла на такій голограмі.

Вона може бути реалізована на стадії хімічної обробки експонованих емульсій. Перед експонуванням емульсія наносилася на прозорі підкладки. Різні стадії хімічної обробки емульсії з ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка", які поглинули (ряд I) і не поглинули (ряд II) світло, схематично представлені на рис. 2.20.

На рис. 2.20 прийнято наступні позначення: 1 - негалогенсрібне ядро (у нашому випадку це однорідні частки CaF_2 розміром 400 – 500 Å);

2 – оболонка з AgBr (оскільки у нас немає доказів цілісності нарощених на ядра CaF_2 оболонок, то вона представлена у вигляді двох фрагментів, товщина оболонки 50 – 100 Å); 3 – спектральний

сенсibilізатор адсорбований на галогеніді срібла; 4 – ЦПЗ які виникли під дією світла в галогеносрібній оболонці; 5 – зв'язуюче (желатина); 6 – частки проявленого срібла.

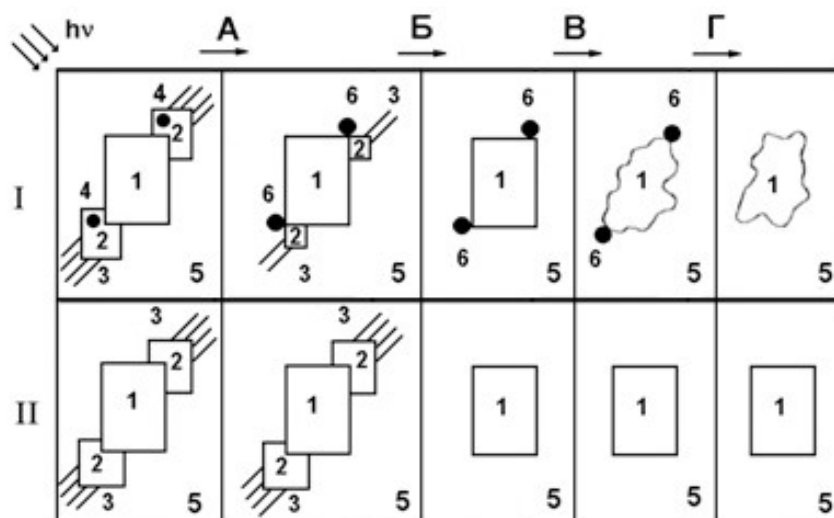


Рис. 2.20. Різні стадії хімічної обробки голографічної емульсії з ГМС "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка", які поглинули (ряд I) і не поглинули (ряд II) світло. Пояснення в тексті.

Після експонування шар емульсії піддавався наступним обробкам:

А – прояв. В результаті цієї операції у ГМС, що поглинули світло, виникають частки срібла (6);

Б – фіксація, що призводить до розчинення галогеносрібної оболонки;

В – розчинення CaF_2 ;

Г – вибілювання часток срібла шляхом купання емульсійного шару в розчині $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ з додаванням KI .

В результаті вказаної хімічної обробки негалогеносрібні ядра розчиняються переважно в освітлених областях голограми емульсії і значно менше розчиняються в неосвітлених областях. Тим самим за рахунок різних розмірів негалогеносрібних ядер в освітлених і

неосвітлених областях голограми забезпечується значна модуляція показника заломлення в голограмі, і при товщині голограми 60 мкм ДЕ голограм досягається 65% з високою кутовою селективністю.

Крім того, можлива і інша схема хімічної обробки голограм з таким складом розчинників, при якій негалогеносрібні ядра розчиняються переважно в неосвітлених областях голограми. В цьому випадку модуляція показника заломлення в голограмі буде зрушена на $\pi/2$ відносно описаного вище випадку.

Для визначення режимів хімічної обробки емульсій були проведені досліді за визначенням швидкості розчинення флюориту розчинами AlCl_3 . Передусім, було встановлено, що розчини AlCl_3 концентрацією нижче 5 %, розчиняють флюорит дуже неефективно навіть при температурі кипіння. При кімнатних і нижчих температурах, розчинення стає помітним при концентраціях AlCl_3 більше 8 %.

Швидкості розчинення CaF_2 в реальних емульсіях залежно від передісторії зразка і визначали методом титрування, викладеним в [244].

Пластинку с CaF_2 розміщують в кювету з дистильованою водою (5 хв), потім розміщують в кювету з 100 мл 8 – 10% розчину AlCl_3 , потім відбирали проби розчину через 2, 5, 10, 15 хвилин по 10 мл, розбавляли дистильованою водою пробу до 100 мл, додавали 25 мл водно-гліцеринової суміші (1:1) потім додавали 2 мл 2 N NaOH, перемішували, додавали 10 – 15 г індикатора (мурексиду - барвник пурпурат амонія) і повільно титрували розчином трилону Б при енергійному перемішуванні до переходу забарвлення від червоного кольору до малинового. Концентрацію іонів Ca розраховують за формулою:

$$X = 20,40 N K A / V \text{ (мг/л)},$$

де 20,04 еквівалент Ca, N – нормальність розчину трилону Б, K – поправковий коефіцієнт до титру розчину трилону Б, A – об'єм розчину

трилону Б, витрачений на титрування (мл), V – об'єм проби, узятій для титрування в (мл).

Оскільки в розчині є присутніми тільки іони алюмінію, то для визначення кальцію не було необхідності що-небудь робити для маскування іонів алюмінію, оскільки при високому рН алюміній є присутнім у вигляді алюмінат-іонів, які не реагують з комплексом.

Перші ж досліді показали, що швидкості розчинення мікрокристалів флюориту виявилися неоднаковими. Очікувалося, що швидкість розчинення буде вища для мікрокристалів без оболонки. Проте експеримент показав, що у мікрокристалів флюориту, які розміщали у розчин $AlCl_3$ з попереднім відділенням галогеносрібної оболонки за допомогою фіксажу, швидкість розчинення мікрокристалів флюориту виявилася нижча, ніж у мікрокристалів флюориту, які були експоновані та проявлені без фіксації (рис. 2.21,а).

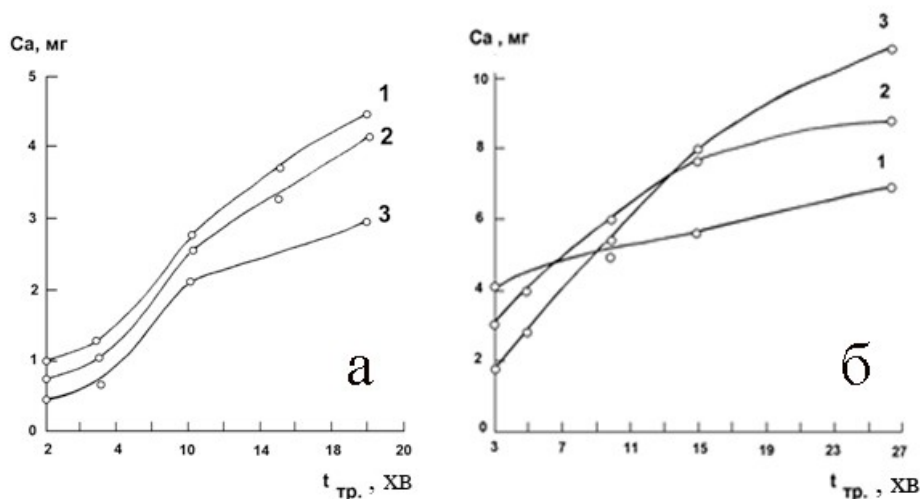


Рис. 2.21. а) Кінетика розчинення флюориту залежно від хімічної обробки: 1 - експонований зразок без фіксації; 2 - зразок експонований на світлі з подальшою фіксацією; 3 - зразок не експонований і фіксований

б) Кінетика розчинення флюориту залежно від часу проявлення (хв) : 1 - 2; 2 - 4; 3 - 6.

Вказаний результат можна пояснити тим, що невеликі частинки срібла, що утворюються в процесі прояву експонованих ГМС, є каталізатором процесу розчинення фази флюориту. Отже, швидкості розчинення несрібного ядра повинні залежати від того, яким проявником оброблялася ГМС, скільки часу тривав процес проявлення, яка була експозиція.

На рис. 2.21,б представлені результати розчинення фази флюориту, коли ГМС складу "ядро CaF_2 – оболонка AgBr " проявляли в однакових умовах на світу різний час. У перші хвилини флюорит розчиняється тим більше, чим менше час проявлення, а потім, при часі більшому за 15 хвилин результати змінюються на протилежні.

Таким чином, з приведених даних виходить, що швидкості розчинення негалогеносрібної фази істотно залежать від того, яким фізичним і хімічним діям піддавалася ГМС складу "ядро CaF_2 – оболонка AgBr " і, отже, цим процесом можна керувати.

Оскільки мікрокристали CaF_2 , що залишилися в шарі, не поглинають видиме світло, а їх показник заломлення відрізняється від показника заломлення зв'язуючого, то, по-перше, оброблені шари виходять прозорими, а по-друге, в даному середовищі може бути здійснений фазовий запис голограми. Експерименти довели, що вказані стадії обробки А – Г дійсно можуть бути реалізовані на практиці, і, як і слід було очікувати, запропонована для запису голограм емульсія з ГМС складу "ядро CaF_2 – оболонка AgBr " відрізняється наступними властивостями:

1. Світлочутливість вказаної емульсії така ж, як і у галогеносрібних фотоматеріалів.
2. Емульсія може бути сенсibilізована органічними барвниками до різних ділянок спектру.

3. ДЕ записаних голограм у світлі, що проходить, досягає 65 %, що свідчить про значну за величиною фазову складову у зареєстрованій голограмі.

4. ДЕ записаних голограм істотно залежить від зв'язуючого і, зокрема, від використаній при синтезі желатини, оскільки різні сорти желатини відрізняється показником заломлення. Крім того, ДЕ може варіюватися залежно від наявності в желатині вологи і органічних домішок, прозорих до видимого світла.

Зроблений висновок ґрунтується на результатах, отриманих при запису елементарних голограм випромінюванням He–Ne лазера потужністю 20 мВт за звичайною схемою в пучках рівної інтенсивності, що сходяться під кутом 30° на різних реєструючих матеріалах. Перед реєстрацією голограм емульсія наносилася на прозорі підкладки. Схема голографічної установки приведена на рис. 2.22,а.

ДЕ отриманих голограм у світлі, що проходить, досягала 65 %, а напівширина кутової селективності була менше, ніж для пластинок ПФГ–03 і ПФГ–04, що серійно випускаються, (рис. 2.22,б). Це свідчить про значно більшу ефективну товщину голограми, зареєстрованої емульсією з ГМС "ядро CaF_2 – оболонка AgBr ". Як показали виміри, ефективна товщина голограми, вирахована за формулою $d = \lambda / \Delta\Psi \sin\theta$ (де λ – довжина хвилі зчитуючого світла, θ – кут Бреґа, $\Delta\Psi$ – напівширина кутової селективності рис. 2.22,б крива 3) дорівнює 60 мкм, що майже на порядок більше, ніж у матеріалів, що серійно випускаються.

Таким чином, використання пропонованої емульсії дозволяє не лише збільшити фазовий контраст записаної інтерференційної картини за рахунок різниці показників заломлення ядра ГМС і зв'язуючого, але і збільшити товщину голограми, що має принципове значення для реалізації її тривимірних властивостей.

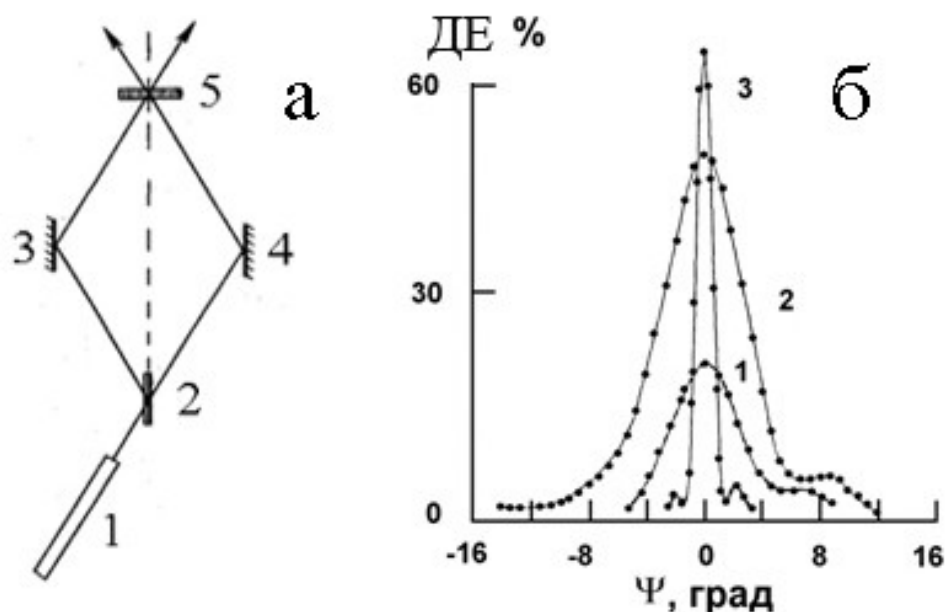


Рис. 2.22 а) Принципова схема реєстрації тестових голограм в пучках, що сходяться : 1 – He-Ne лазер ЛГН-222, 2 – світлоподільувач, 3, 4 – дзеркала, 5 – емульсія що тестується, нанесена на прозору основу

б) Кутова селективність пропускаючих голограм записаних на: 1 - ПФГ-03; 2 - ПФГ-04; 3 - емульсія з ГМС "ядро CaF_2 – оболонка AgBr ".

Іншою важливою якістю досліджуваної емульсії є мала зміна товщини голограми у процесі обробки (менше 10%). Очевидно, це пов'язано із стабілізуючою дією, часток фтористого кальцію, що залишилися в шарах. Як відомо, в процесі постекспозиційної обробки товщина шарів ПФГ-03 зменшується, а шарів ПФГ-04 зростає. Тому, при реєстрації відбивних голограм червоним (для ПФГ-03), або синім (для ПФГ-04) випромінюванням лазерів, колір відновленого білим світлом зображення буде жовтим. Колір же відновленого зображення аналогічних голограм, зареєстрованих емульсією з ГМС "ядро CaF_2 – оболонка AgBr ", відповідає кольору випромінювання лазера, використаного при реєстрації. Це ще одніа перевага розробленої емульсії, оскільки не вимагається

вносити відповідні поправки, що коригують зміну товщини емульсії (масштабні чинники зображення).

Як показують дослідження, досягнутої товщини голограм цілком достатньо для того, щоб записувати пропускаючі тривимірні образотворчі голограми в пучках, що сходяться, за схемою, представленою на рис. 2.23,а відновлювати їх у білому світі так само як і у разі відбивних голограм, отриманих методом Денисюка (рис. 2.23,б).

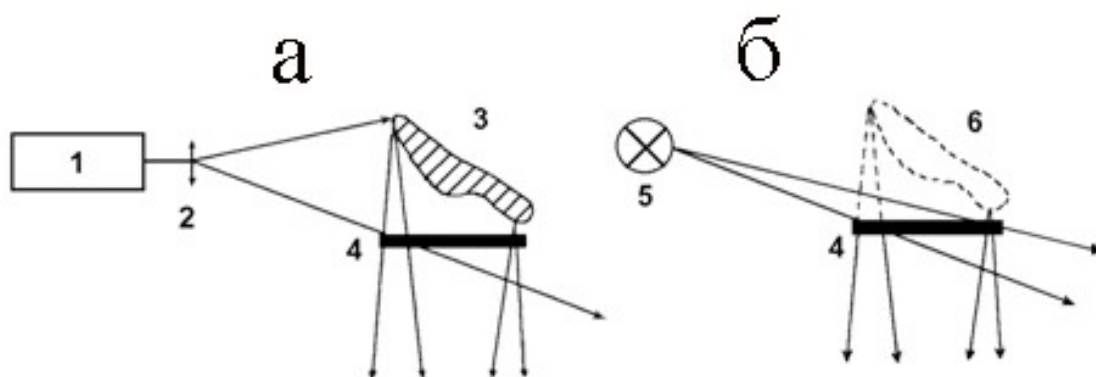


Рис. 2.23. Схема запису голограми (а) і схема відновлення записаної пропускаючої голограми (б) : 1 - лазер; 2 - лінза що розсіює; 3 - об'єкт; 4 - емульсія; 5 - джерело білого світла; 6 - зображення.

Виявилось, що при опроміненні такої голограми білим світлом колір відновленого зображення однорідний по усьому об'єкту і не спостерігається накладення зображень, відновлених світлом з інших спектральних областей, як це має місце для тонких голограм.

Крім того, не відбувається зміна кольору зображення залежно від точки зору (випадок веселкової голографії). Колір зображення змінюється тільки при зміні кута, під яким на голограму падає відновлюючий білий світ. Описані властивості голограми обумовлюють її перевагу у порівнянні з голограмою на відбиття світла, оскільки в деяких випадках внутрішнє підсвічування значно зручніше за зовнішнє.

Відмітимо так само, що описані товсті пропускаючі голограми (ТПГ) за своїми характеристиками близькі до ТПГ, які були раніше отримані Ю. Е. Усановим із співробітниками на галогеносрібних емульсіях [239], що піддавали спеціальній досить складній обробці. В результаті вказаної обробки віддалялися ЕМК галогеніду срібла та металевого срібла, а мікропорожнечі, що виникали при цьому, забезпечували фазовий контраст голограми.

У нашому ж випадку збільшення фазового контрасту визначається наявністю ядер ГМС. У обох варіантах збільшений фазовий контраст призводить до збільшення динамічного діапазону середовища. Як показали проведені експерименти, це дозволяє, на пропонованому фотоматеріалі, здійснити в одному і тому ж об'ємі запис чотирьох ТПГ, причому дифракційна ефективність кожної ТПГ складалася 20 %.

Таким чином, використання для запису глибоких голограм емульсії з ГМС типу "негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка" дозволяє реалізувати середовище, що зберігає, з одного боку, світлочутливість галогеносрібної емульсії, а з іншого – забезпечує фазовий контраст і ефективну товщину, достатню для реєстрації в пучках що сходяться, глибоких ТПГ з високою ДЕ і з високою спектральною і кутовою селективністю.

Вказані емульсії можуть бути використані для отримання методами голографної оптики оптичних елементів, а також, можливо, як перспективне середовище для інших додатків голографії, наприклад, при створенні багатокомпонентних синтезованих стеріозображень або об'ємного кіно.

2.10. Методика сенситометричних випробувань світлочутливих мікросистем

Сенситометричні випробування застосовують для визначення величин, що характеризують основні властивості світлочутливого матеріалу.

Сенситометричне випробування полягає в отриманні сенситограм і в побудові на їх основі характеристичних кривих, виражених в графічній формі залежностей оптичної густини потемніння D світлочутливого матеріалу від логарифма кількості освітлення H .

По характеристичній кривій визначають чисельні значення сенситометричних величин, що свідчать про основні властивості світлочутливого матеріалу – загальну і ефективну світлочутливість, коефіцієнт контрастності і т.і. Сенситограми ми отримували на стандартному сенситометрі ФСП-4. Хіміко-фотографічна обробка сенситограм проводилася в стандартних проявниках. У разі відхилення від стандартних умов рецептура проявлення вказана у кожному конкретному випадку.

Для виміру дифузійної оптичної густини ми використали денситометр. Виміру підлягали густина усіх полів сенситограм і декількох неекспонованих ділянок, віддалених від сильно експонованих полів, де можливі ореоли.

Крім того, вимірювалася густина окремо отфіксованої без попереднього прояву випробовуваного матеріалу, таким чином, визначалася, густина підкладки (строго кажучи, густина підкладки і желатинового шару). Різниця між середнім арифметичним усіх значень густини, виміряних на неекспонованих ділянках сенситограм, і густина підкладки дає величину густини вуалі, а різниця між фактично виміряною густиною полів сенситограм і густиною підкладки дають густину почорнінь, що відповідає різному експонуванню.

Знаючи експозиції і оптичну густину полів сенситограм, будували характеристичні криві світлочутливого матеріалу на спеціальному, стандартному бланку. Цей бланк є координаційною сіткою, де по вісі абсцис відкладені логарифми експозицій, виражених в люкс-секундах, а по вісі ординат – дифузійна оптична густина. Побудувавши характеристичні криві для певного часу прояву, визначали коефіцієнт контрастності і загальну світлочутливість для кожного дослідного зразка.

Основна одиниця світлочутливості по Дест'у є світлочутливість такого фотографічного матеріалу, на якому за даних умов обробки експозиція в 1 лк·с дає оптичну густину $D = 0,2 + D_0$ (чи експозиція в 10 лк·с дає оптичну густину $D = 0,85 + D_0$)

Сенситометричні випробування зразків ЕМК, МС та ГМС «ядро-оболонка», нанесеними на прозору основу, проводилися з використанням сенситометра ФСР- 4 і денситометрів ЦД ФЭП і СР-25М.

Висновки до другого розділу

Приведені методи і можливості експериментального устаткування, дозволяють створювати і комплексно вивчати системи реєстрації інформації:

- однорідні ЕМК AgHal
- МС "AgHal₁ - ядро – AgHal₂ - оболонка"
- ГМС "негалогеносрібне ядро - AgBr - оболонка" для реєстрації рентгенівського випромінювання і для реєстрації голограм
- встановлювати механізми передачі фотозбудження між компонентами ЕМК AgHal, МС "AgHal₁ - ядро – AgHal₂ - оболонка" і ГМС "негалогеносрібне ядро - AgBr - оболонка" які містять різні нанокластери, барвники і їх агрегатні форми.

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЗМИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ СТОКСОВОЇ ЗЕЛЕНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ І ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ ЦПЗ У ЕМК AgBr(I)

Поглинання світла ЕМК AgHal з власної області з $\lambda \leq 460$ нм призводить до створення в них нерівноважних екситонів, електронів і дірок відповідно в ЗП і ВЗ [1, 2]. Ефективність кожного з цих збуджень залежить як від температури зразка, так і від характеристик джерела збудження – потужності і спектру випромінювання. Релаксація фотозбудження істотно залежить від співвідношення усіх цих величин [245] і для ЕМК AgHal супроводжуються низькотемпературною стоксовою люмінесценцією.

3.1. Низькотемпературна стоксова люмінесценція ЕМК AgBr(I)

Ширина ЗЗ AgBr складає $\approx 2,7$ еВ [1, 2] і, отже, рекомбінація нерівноважних електронів і дірок, що знаходяться в ЗП і ВЗ, а також і екситонів без проміжної стадії локалізації їх на енергетичних рівнях в ЗЗ не забезпечує люмінесценцію з енергією фотона у видимій області спектру. Саме цю роль, в нашому випадку, і виконує домішок йоду.

3.1.1. Існуючі механізми низькотемпературної стоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I)

У спектрі стоксової люмінесценції як монокристалів, так і ЕМК AgBr(I) при температурах $T \approx 4,2$ К і при збудженні її світлом з області власного поглинання кристала AgBr(I) з $\lambda \leq 460$ нм спостерігається дві смуги свічення з максимумами на довжині хвиль $\lambda \approx 497$ нм і $\lambda \approx 520$ нм.

У роботах [10, 246-253] показано, що за смугу свічення з максимумом на $\lambda \approx 497$ нм відповідають поодинокі йодні центри, що розташовані в аніонних вузлах кристалічної ґратки ЕМК AgBr(I), а за довгохвильове свічення з максимумом на $\lambda \approx 520 - 560$ нм – парні центри $I_a^- I_a^-$ – іони йоду, розташовані в сусідніх аніонних вузлах кристалічної решітки ЕМК AgBr(I). З підвищенням температури при $T > 50$ К короткохвильове випромінювання зазнає температурне гасіння і при температурі $T \approx 77$ К спостерігається тільки довгохвильове зелене свічення максимум якого зміщений на $\lambda \approx 560$ нм, причому при високій інтенсивності збудження зелена смуга свічення спостерігається аж до кімнатних температур [254].

Оскільки в цій роботі дослідження люмінесценції проводили, в основному, при температурі рідкого азоту $T \approx 77$ К, зупинимося детальніше на властивостях стоксової зеленої смуги свічення, за яку відповідають парні йодні центри.

При вивченні властивостей стоксової зеленої смуги люмінесценції в монокристалах і ЕМК AgBr(I) [254, 255] було встановлено, що механізми люмінесценції в них різні.

Механізм стоксової зеленої люмінесценції в монокристалах AgBr(I) при $T \approx 77$ К, запропонований в роботах [222, 256] і полягає в наступному: дірки, що утворюються при поглинанні світла, локалізуються на парних йодних центрах, вільні фотоелектрони рекомбінують із локалізованими дірками з випромінюванням зеленого кванта світла (схема Шена-Клазенса [184]).

У ЕМК AgBr(I), що містять на поверхні желатину і інші поверхнево-активні речовини [1, 257, 258], свічення виникає по механізму рекомбінації донорно-акцепторних пар, і описується схемою Вільямса-Пренера [184]. Найбільш переконливим, вважається припущення, що цим центром локалізації електронів є поверхня ЕМК AgBr(I), що знаходиться у контакті з желатиною [259]. По припущенню [260, 261] при взаємодії желатин з поверхнею ЕМК AgBr(I) відбувається хемосорбція желатини,

макромолекули якої зв'язують поверхневі іони срібла з утворенням внутрішньокмплексної солі.

Виникнення срібно-желатинових комплексів [262] супроводжується витягуванням електронів з об'єму ЕМК AgBr(I) до поверхні з локалізацією їх на дефектах приповерхневого шару [258, 262]. Тому, на думку авторів роботи [262], виникнення свічення парних йодних центрів у ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині, визначається рекомбінацією дірок локалізованих на парних йодних центрах з електронами, локалізованими на поверхні ЕМК AgBr(I).

Зв'язування поверхневих рухливих іонів срібла желатиною було підтверджено дослідженнями іонної провідності ЕМК [184, 263]. У ЕМК AgBr(I), що знаходяться в 7 %-вому желатиновому середовищі, темнова провідність дорівнює $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для таких же ЕМК AgBr(I) у водному середовищі (золь) або желатинових зразках оброблених ензимами, і позбавлених таким чином желатинової оболонки, темнова провідність склала $29 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Крім того, ЕМК AgBr(I) за наявності і відсутності желатини на поверхні мають різну топографію ЦПЗ. У ЕМК AgBr(I), що знаходяться в желатиновому середовищі, ЦПЗ розташовані по периметру, а після десорбції желатин – на деякій відстані від поверхні кристалів.

За уявленнями [262] заряд поверхні ЕМК AgBr(I) може бути змінений також в результаті адсорбції газів. Оскільки адсорбція кисню у вигляді O_2^- приводить до виникнення негативного заряду поверхні ЕМК AgBr(I) що і зумовлює протікання зеленої люмінесценції по механізму Шена-Клазенса [263].

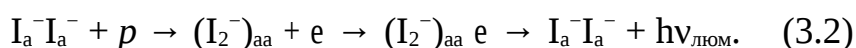
У роботах [264, 265] вивчений вплив адсорбції молекул різних поверхнево-активних речовин на величину і знак заряду поверхні ЕМК, встановлено, що в залежності від виду речовини рекомбінаційні потоки через поверхневі і об'ємні центри свічення змінюються.

На думку авторів [256], люмінесценція ЕМК AgBr(I) в зеленій ділянці спектру пов'язана з рекомбінацією квазівільного електрона e з діркою, локалізованою на парному йодному центрі і яка реалізується також в монокристалах AgBr(I). Передбачається також, що при локалізації дірки парним йодним центром $I_a^- I_a^-$ в AgBr(I) виникає молекулярне утворення $(I_2^-)_{aa}$, аналогічне V_K -центру в ЩГК:



де p – дірка, що мігрує у ВЗ.

У такому разі вказане свічення є типовою люмінесценцією локалізованого на молекулярному парному йодному центрі $(I_2^-)_{aa}$ екситону:



Крім того, в роботі [262] було висловлено припущення про те, що одна із смуг люмінесценції ЕМК AgBr(I) в зеленій ділянці спектру може виникати при рекомбінації локалізованого електрона з локалізованою на молекулярному парному йодному центрі діркою (тунельна рекомбінація). Припущення про те, що цими центрами локалізації нерівноважних електронів, як було сказано вище, є срібно-желатинові комплекси, розташовані на поверхні ЕМК AgBr(I) [262], не підтверджено ні теоретично, ні експериментально і, на наш погляд, не є переконливим.

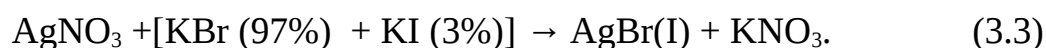
Якщо припустити, що електрон локалізується міжвузловими іонами срібла Ag_i^+ , тут індекс i вказує на міжвузлове розташування іона в кристалічній ґратці ЕМК AgBr(I), що знаходиться в найближчому околі парного йодного центру. Це утворення розглядатимемо як єдиний парний донорно-акцепторний комплекс $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$.

Для детальнішого з'ясування можливих механізмів стоксової зеленої люмінесценції нами були вивчені спектри зеленого свічення ЕМК AgBr(I)

в різних зв'язуючих середовищах при різних температурах, адсорбції різних речовин, газів і впливу на її інтенсивність ІЧ випромінювання.

Для досліджень стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) нами синтезовані емульсії, що містять контрольовані домішки йоду:

тип-А: ЕМК AgBr_{1-x}I_x (x = 0,03) отримані в желатиновому середовищі методом контрольованої двохструменевої емульсіфікації по реакції подвійного обміну



По електронно-мікроскопічних дослідженнях, середній розмір МК складав $\bar{d} \approx 0,24$ мкм, у готових емульсіях зміст іонів срібла і бромової змінювався додаванням розчинів KBr або AgNO₃ і доводиться до рBr 2; 3; 7; 7,5;

тип-Б: ЕМК AgBr_{1-x}I_x (x = 0,03) що отримані у 5 % водному розчині полівінілового спирту (ПВС) методом контрольованої двохструменевої емульсіфікації. При рBr=9,4 і рН=6,5. На прикінці синтезу рBr емульсії доводили до 3. По електронно-мікроскопічних дослідженнях, середній розмір МК складав $\bar{d} \approx 0,07$ мкм;

тип-В: ЕМК AgBr_{1-x}I_x (x = 0,03) у воді (золь), яку отримали зливанням розчинів AgNO₃, KBr і KI у відповідних концентраціях. При цьому ЕМК AgBr(I), що виникали характеризувалися великою неоднорідністю по розмірах. Для отримання однорідних ЕМК AgBr(I) у воді в синтезі використовували наступний прийом;

тип-Г: тверда фаза ЕМК AgBr_{1-x}I_x (x = 0,03) тип-Б, що синтезована за двохструменевою методикою на ПВС, відділялася від зв'язуючого центрифугуванням, і після тривалого промивання осаду готували золь ЕМК AgBr(I) у воді (надалі, умовно називатимемо цей золь "однорідним");

тип-Д: ЕМК $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ ($x = 0,03$), отримані одинструмівним методом, з середнім розміром мікрокристалів $\bar{d} = 1,0$ мкм (рВг доводили до 2,0). Концентрація желатини в емульсії 5 мол. %.

Введення желатин до ЕМК AgBr(I) золю, до однорідного ЕМК AgBr(I) тип-Г і ЕМК AgBr(I) , синтезовану на ПВС тип-Б, здійснювалося шляхом додавання до певної кількості початкового золю або емульсії однакового об'єму розчинів желатини різної концентрації. Таким чином, була отримана серія зразків, що містять рівні вагові кількості галогеніду срібла в одиниці об'єму та різний відсоток введеної желатини.

3.1.2. Пропонований механізм низькотемпературної стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I)

Результати вимірювань на спектрофлуориметрі MPF-4 фірми "Hitachi" при $T \approx 4,2$ К у флуоресцентному режимі, представлені на рис. 3.1. У спектрі флуоресценції емульсії тип-А спостерігаються дві смуги свічення: $\lambda_{\text{max}} \approx 495$ нм і, перекриті смуги з $\lambda_{\text{max}} \approx 535$ нм і 550 нм.

Як вже було сказано смуга свічення з $\lambda_{\text{max}} \approx 495$ нм, зумовлена домішкою іонів йоду I_a^- , що знаходяться в аніонних вузлах кристалічної ґратки ЕМК AgBr [1]. Смуги з $\lambda_{\text{max}} \approx 535$ нм (рис. 3.1,а) і $\lambda_{\text{max}} \approx 550$ нм (рис. 3.1,в) зумовлені свіченням парних йодних центрів I_a^0I_a^- [266] причому, як це передбачалося в [256], максимум свічення парних йодних центрів залежить від огранування мікрокристалів.

Слід зазначити, що свічення поодинокого іона йоду (рис. 3.1,в криві 1 - 4) характерне для октаедричного огранування ЕМК AgBr(I) , як більш дефектного і разупорядкованого [267, 268].

Вимірювання спектрів стоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I) при $T \geq 77$ К проводили як при неперервному збудженні (надалі цей режим вимірювання називатимемо «стаціонарним»), так і при збудженні П-

імпульсами із заданою частотою їх слідування (цей режим вимірювання називатимемо «фосфоресцентним») світлом з $\lambda \leq 450$ нм за методикою і на установці що описана в розділі 2.8.

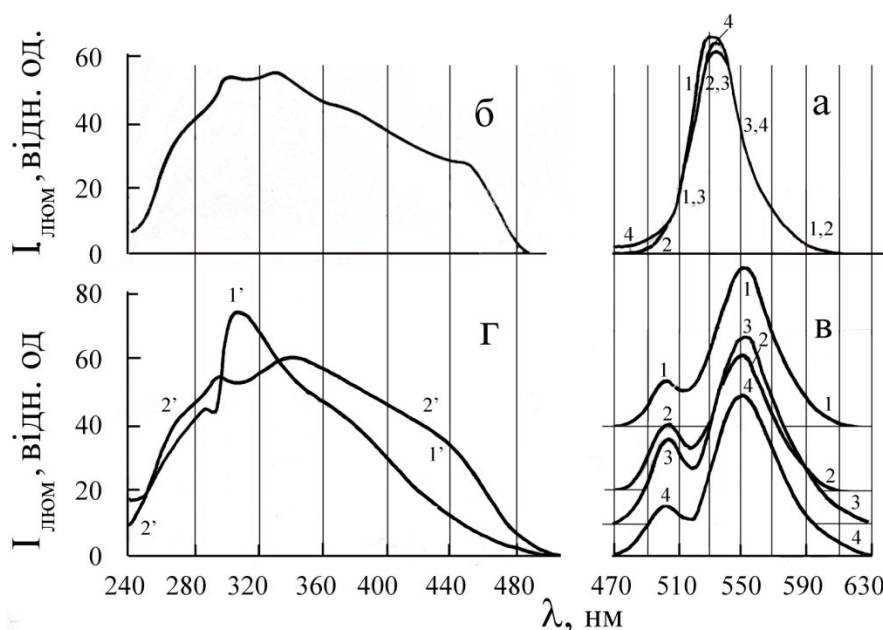


Рис. 3.1. Спектр низькотемпературної ($T \approx 4,2$ K) флуоресценції (а, в) і спектри збудження флуоресценції (б, г) ЕМК $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ ($x = 0,03$) тип-А різного огранювання: а, б – кубічного; в, г - октаедричного:

а) Спектри флуоресценції при збудженні світлом з λ (нм):

1 – 285; 2 - 295; 3 - 305; 4 - 335,

б) Спектр збудження флуоресценції з $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм,

в) Спектри флуоресценції записані при збудженні світлом з λ (нм):

1 – 285; 2 - 295; 3 - 305; 4 - 335,

г) Спектр збудження флуоресценції з λ_{max} (нм): 1' – 495; 2' – 550.

Як було вже сказано, при неперервному збудженні реєструються усі види свічення - флуоресценція, фосфоресценція і аномально уповільнена флуоресценція.

При збудженні ж П-імпульсами в нашому випадку реєструється лише фосфоресценція і аномальна уповільнена флуоресценція з часом релаксації $\tau > 2,0$ мс. Свічення ж з часом релаксації $\tau < 0,2$ мс, характерне для флуоресценції в цьому режимі вимірювання не реєструється.

Результати вимірювання спектрів стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) емульсій типа-Б при $T \geq 77$ К представлені на рис. 3.2.

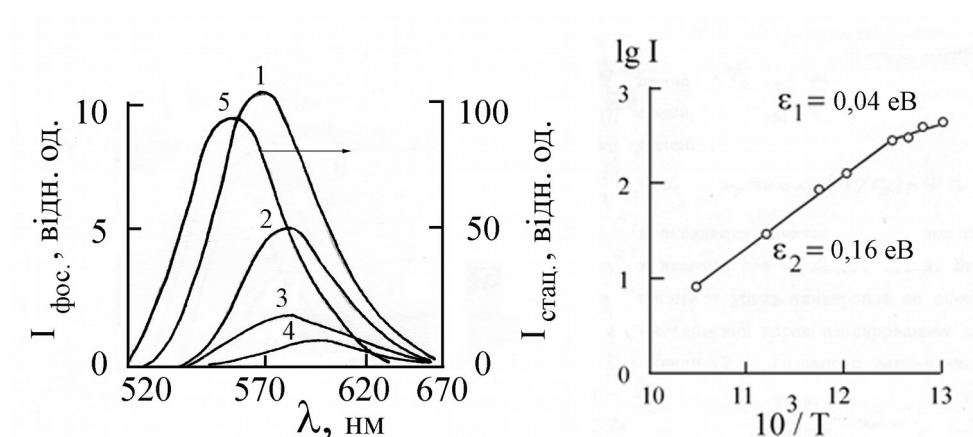


Рис. 3.2. Спектри температурного «гасіння» люмінесценції ЕМК AgBr(I) тип-Б:

а) Спектри при «фосфоресцентному» (1 - 4) та при «стаціонарному» режимі збудження (5) $\lambda = 460$ нм емульсії при $pBr=3$ отримані при різних температурах (T , К): 77 – 1, 5; 85 – 2; 90 – 3; 96 – 4. Крива 5 - стаціонарного свічення відноситься до повторно охолодженої емульсії після реєстрації спектрів фосфоресценції в ділянці температур $77 \text{ К} < T < 100 \text{ К}$

б) Логарифмічна залежність інтенсивності I смуги «фосфоресцентного» свічення на $\lambda = 560$ нм емульсії від оберненої температури $10^3/T$.

Спектри стоксової зеленої люмінесценції емульсій характеризується широкою смугою з максимумом на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм ($T \approx 77$ К). У ділянці

температур $T > 77$ К стоксова зелена люмінесценція має різкий спад інтенсивності, т. з. температурне "гасіння" свічення ЕМК $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ ($x = 0,03$). При цьому спостерігається довгохвильове зміщення максимуму випромінювання (рис. 3.2.а, криві 1 – 4).

Це, на наш погляд, свідчить про складну структуру зеленої смуги люмінесценції в ЕМК $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ ($x = 0,03$).

Якщо після проведення циклу температурного "гасіння" емульсію на ПВС знову охолодити до 77 К, то спектр її свічення відрізняється від спектру емульсії до температурного "гасіння". В цьому випадку спостерігається зменшення інтенсивності свічення в довгохвильовій ділянці спектру і збільшення інтенсивності в короткохвильовій області.

Ця особливість, яка умовно може бути названа "температурним гістерезисом", на наш погляд, свідчить про наявність тунельного механізму зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) .

Температурне "гасіння" інтенсивності зеленого свічення ЕМК AgBr(I) тип-Б на початковій стадії (рис. 3.2,б) відбувається з енергією активації $\epsilon \approx 0,04 - 0,06$ еВ. При подальшому підвищенні температури "гасіння" інтенсивності зеленого свічення ЕМК AgBr(I) відбувається по іонному механізму з енергією $\epsilon \approx 0,11 - 0,16$ еВ [269].

Природньо припустити, що температурне "гасіння" зеленої люмінесценції з енергією активації $\epsilon \approx 0,05$ еВ в ЕМК AgBr(I) на ПВС зумовлено термічною іонізацією центрів локалізації нерівноважних електронів або дірок, у тому числі і локалізованого на парному йодному центрі $\text{I}_a^+ \text{I}_a^-$ екситона, але термічна активація парних йодних центрів $\text{I}_a^+ \text{I}_a^-$, в ЕМК AgBr(I) складає $\epsilon \approx 0,24 - 0,25$ еВ [268].

З розгляду слід виключити міжвузлові атоми срібла Ag_i^0 , що розташовані в об'ємі ЕМК AgBr(I) , термічна енергія іонізації електронів в ЗП ЕМК AgBr(I) з яких складає $\epsilon \approx 0,01$ еВ. Таке припущення ґрунтується на раніше отриманих даних про малу енергію термічної іонізації міжвузлових атомів срібла $\text{Ag}_i^0 \approx 0,01$ еВ в монокристалах AgHal .

Дійсно, в AgBr і AgCl максимум термостимулюваного струму, що зумовлений звільненням електронів з міжвузлових атомів срібла спостерігається в ділянці температур від 30 до 60 К [1], а наші вимірювання були проведені в області $T \geq 77$ К.

Природа центрів локалізації електронів з термічною енергією активації $\epsilon \approx 0,05$ еВ буде обговорена нами надалі. Температурне "гасіння" стоксової зеленої люмінесценції з енергією активації $\epsilon \approx 0,16$ еВ відбувається по іонному механізму, і визначається міжвузловими іонами срібла Ag_i^+ , оскільки енергія переміщення міжвузлового іона срібла Ag_i^+ в AgHal складає $\epsilon = 0,11 - 0,16$ еВ [270]. Переважно це "гасіння" з'являється при температурах $T > 80$ К коли свічення "екситона" на парних йодних центрах I_a^-I_a^- відповідно до реакції (3.2) можна вважати "загашеним". Отже, в цьому температурному інтервалі $77 \text{ К} < T < 100 \text{ К}$ температурне "гасіння" випробовують центри $\{(\text{I}_a^-\text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$.

Для розгляду процесів температурного "гасіння" тунельної люмінесценції приймемо, що відстань між локалізованими електронами і дірками r менша, ніж відстань R між даними парами. Якщо врахувати, що вимірювання спектрів тунельної люмінесценції здійснювали при температурах, коли усі дрібні пастки електронів, зумовлені міжвузловими іонами срібла, термічно спустошені.

Таким чином, наш розгляд відноситься до випадку ізольованих електронно-діркових пар. Вірогідність тунельного переходу в даній парі визначається формулою:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha - W_0 n \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right) - \Phi n \quad (3.4)$$

де α - число виникаючих електронно-діркових пар, що дорівнює числу поглинених квантів збуджуючого світла. Другий доданок в правій частині описує спад електронів за рахунок тунельної рекомбінації в

генетичних парах ізольованих дефектів. Величина Φ в рівнянні (3.4) пов'язана зі зменшенням концентрації локалізованих електронів за рахунок дрейфу до них міжвузлових іонів срібла. Цей доданок аналогічний тому, який виведено у дифузійній теорії фосфоресценції [270] у разі сферично симетричної задачі. Вказану величину Φ можна визначити, як $\Phi = 4\pi\sigma/\kappa$, де $\sigma = \sigma_0 \exp(-\varepsilon/kT)$, а σ_0 – питома електропровідність, зумовлена міжвузловими іонами срібла, κ – діелектрична проникність середовища, ε – енергія активації переміщення міжвузлвого іона срібла. Таким чином, з (3.4) отримуємо для стаціонарного випадку:

$$n = \frac{\alpha}{W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right) + \Phi} \quad (3.5)$$

При підстановці в (3.5) значення σ отримуємо:

$$n = \frac{n_0}{1 + C \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)}, \quad (3.6)$$

$$\text{де } n_0 = \frac{\alpha}{W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right)}, \quad C = \frac{4\pi\sigma_0}{\kappa W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right)} \quad (3.7)$$

У області сильного «гасіння», коли $C \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right) \gg 1$

$$n = n_0 C \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (3.8)$$

тут n_0 – концентрація локалізованих електронів поза області температурного гасіння.

Швидкість спаду електронів в наслідку тунельної рекомбінації після припинення збудження описується наступним диференціальним рівнянням:

$$\frac{dn}{dt} = -W_0 n \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right) \quad (3.9)$$

При розділенні змінних, остаточно отримаємо:

$$n = n_0 \exp\left[-W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right) t\right] \quad (3.10)$$

Якщо врахувати, що у області температурного гасіння свічення величина n_0 можна вирахувати за формулою (3.7), та використати (3.8) отримаємо:

$$n = n_0 C' \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (3.11)$$

$$\text{де } C' = C \exp\left[-W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right) t\right].$$

Приведене значення n визначає інтенсивність I тунельної люмінесценції в певний момент Δt після припинення збудження. У проведених експериментах ми завжди вимірювали I для певного часового інтервалу (від 10^{-3} до 10^{-2} с). Якщо при цьому врахувати, що у вказаному інтервалі Δt рекомбінація локалізованих носіїв відбувається в парах, заряди в яких знаходяться на приблизно однаковій відстані r , то для залежності I від T маємо:

$$I = W_0 n(T) \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right)$$

і якщо підставити значення $n(T)$ з (3.11) отримаємо:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (3.12)$$

де ε - енергія активації гасіння, що співпадає з енергією активації переміщення міжвузлового іона срібла, а

$$I_0 = \text{const} = 4\pi\alpha\sigma_0 \exp\left[-W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right)\right] t / W_0 \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right)$$

за прийнятих вище умов.

Виведення залежності (3.12) ґрунтується на тому, що температурне "гасіння" люмінесценції пов'язано з нейтралізацією локалізованих на донорних центрах електронів міжвузловими іонами срібла, а число локалізованих дірок в даному температурному інтервалі залишається сталим.

З (3.12) витікає, що в області сильного температурного "гасіння" інтенсивність люмінесценції, що вимірюється в певний момент загасання, зменшується при підвищенні температури по експоненті. Отриманий результат повністю відповідає описаним раніше експериментальним даним (рис. 3.2,б).

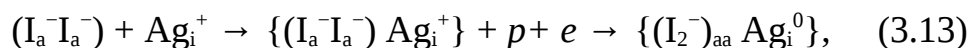
Отже, пропонований механізм стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) допускає наявність в ЗЗ ЕМК AgBr(I) окрім дрібних енергетичних рівнів локалізації нерівноважних електронів з термічною енергією іонізацією $\varepsilon \approx 0,05$ еВ також і глибших рівнів локалізації електронів, що відповідають за тунельну рекомбінацію.

Передбачається, що центрами які відповідають за глибоку локалізацію електронів є міжвузлові іони срібла, розташовані поблизу парних йодних центрів та утворюють з ним єдиний донорно-акцепторний комплекс $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$, рекомбінація на якому локалізованих нерівноважних дірок і електронів і відбувається за тунельним механізмом. Термічна енергія іонізації цих центрів буде обговорюватися пізніше. Наявність в структурі цього центру міжвузлового атома срібла Ag_i^0 , а також той факт, що температурне «гасіння» тунельної зеленої смуги

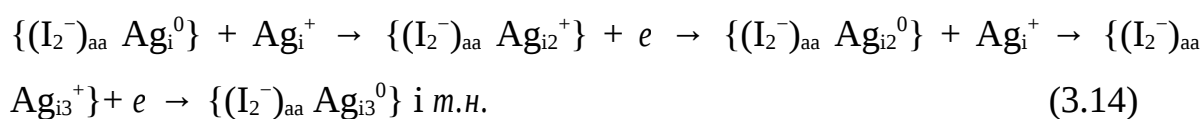
люмінесценції в ЕМК AgBr(I) зумовлене міжвузловими іонами срібла Ag_i^+ дає змогу припустити, що "температурний гістерезис" є структурним перетворенням цих центрів при температурному "гасінні". З'ясуванню цього питання і присвячений наступний розділ.

3.2. Перетворення центрів тунельної рекомбінації при температурному «гасінні» стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I)

Згідно з висловленим припущенням про те, що при температурному "гасінні" стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) при температурах $T \geq 80 \text{ K}$ інтенсивність люмінесценції визначається тунельними переходами в центрах $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_i^0\}$, утворених в результаті реакції:



а її «гасіння» – міжвузловими іонами срібла Ag_i^+ дозволяє описати наступною послідовністю реакцій:



З приведеної схеми витікає, що в результаті температурного «гасіння» відбувається структурне перетворення центрів $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_i^0\}$. Після проведення циклу температурного «гасіння», у повторно охолодженого зразка відбувається зменшення інтенсивності відповідної смуги тунельної люмінесценції в порівнянні з інтенсивністю свічення до здійснення «гасіння», тобто до появи «температурного гістерезису».

Не виключено, що центри молекулярно-кластерної дисперсності, що утворюються в процесі температурного «гасіння» $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{in}^0\}$, $n = 2, 3$,

можуть бути центрами тунельної люмінесценції. Для з'ясування цього нами були проведені експерименти по вивченню еволюції спектрів свічення ЕМК $\text{AgBr}_{1-x}(\text{I}_x)$ ($x = 0,03$) тип-В в області температурного «гасіння» тунельної стоксової зеленої люмінесценції. Оскільки ці процеси характеризуються тривалим часом релаксації, то вимірювання проводилися у «фосфоресцентному» режимі. Отримані результати представлені на рис. 3.3.

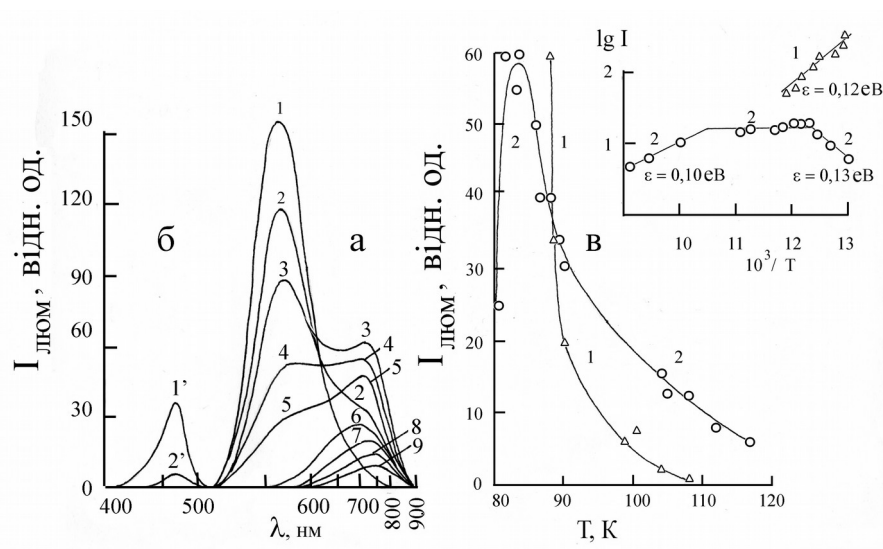


Рис. 3.3. Температурне «гасіння» свічення ЕМК $\text{AgBr}(\text{I})$ тип-В:

а) Спектри фосфоресценції при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм при різних температурах T (К): 1 – 81; 2 – 86; 3 – 88; 4 – 88,5; 5 – 90; 6 – 104; 7 – 108; 8 – 112; 9 – 117,

б) Спектри збудження фосфоресценції на $\lambda = 750$ нм (1') і $\lambda = 570$ нм (2') при різних температурах T (К): 1' – 96; 2' – 104,

в) Залежність інтенсивності фосфоресценції при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм від температури для двох смуг λ_{max} (нм): 1 – 560; 2 – 750. На вставці: логарифмічна залежність інтенсивності фосфоресценції цих смуг від зворотної температури $10^3/T$.

Виявилось, що температурне «гасіння» тунельної стоксової зеленої люмінесценції з максимум свічення на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм супроводжується появою нової смуги люмінесценції з максимум на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм (рис. 3.3,а криві 3 – 10). Спектри збудження смуг люмінесценції з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм і $\lambda_{\max} \approx 750$ нм однакові (рис. 3.3,б криві 1' і 2') незалежно від температури вимірювання.

Дослідження показали також (рис. 3.3,в), що для температур при яких спостерігається як температурне «гасіння» стоксової зеленої смуги свічення ЕМК $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ ($x = 0,03$) тип-В з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм (рис. 3.3,в вставка, крива 1), так і зростання інтенсивності смуги з $\lambda_{\max} \approx 750$ нм, та її наступне температурне «гасіння» (рис. 3.3,в вставка, крива 2) відбуваються з енергією активації $\approx 0,13$ еВ, що співпадає з енергією переміщення міжвузлового іона срібла у AgI кристалі $\varepsilon = 0,11 \div 0,16$ еВ.

Це дає змогу припустити, що смуга свічення з $\lambda_{\max} \approx 750$ нм зумовлена тунельними переходами в першу чергу в центри $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{\text{in}}^0\}$ де $n = 2$, які виникають при температурному «гасінні» свічення на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм в результаті реакції (3.14). Які потім також підлягають «гасінню» з тією ж енергією активації з виникненням срібних кластерів Ag_{in}^0 у центрі $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{\text{in}}^0\}$ де вже $n = 3, \dots$

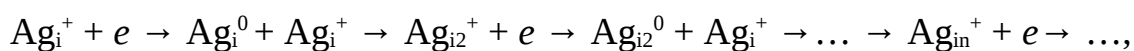
У підсумку вищесказаному, ми приходимо до висновку, що утворення ЦПЗ (розділ 1, п. 1.2) і температурне «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції відповідно до реакції (3.14) зумовлені одним і тим двохстадійним процесом. Первинний процес, що полягає в поглинанні світла з народженням нерівноважних вільних електронів і дірок, які локалізуються на структурних дефектах і, вторинних процесів, міграції до них міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ .

Це дає змогу висловити припущення про те, що виникнення і еволюція срібних центрів молекулярно-кластерної дисперсності у структурному дефекті $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{\text{in}}^0\}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ при освітленні по

реакції (3.14) може розглядатися як один з можливих механізмів утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I), а центри $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ є центрами світлочутливості.

3.3. Пропонований механізм утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I)

Як відомо, утворення ЦПЗ у рамках атомістичної моделі [29] відповідає реакції



яка стикається з істотною трудностю, пов'язаною з термічною нестійкістю при кімнатній температурі міжвузлового атома срібла Ag_i^0 в AgHal. У пропонованому механізмі утворення ЦПЗ по реакції (3.14) атомарно-молекулярні срібні центри Ag_{in}^0 утворюються поблизу домішкового парного йодного центру $I_a^- I_a^-$, як буде показано надалі, це істотно збільшує їх термічну стійкість, а механізм створення зводиться до наступного. При локалізації дірок парними йодними центрами $I_a^- I_a^-$ відбувається виникнення молекулярних центрів $(I_2^-)_{aa}$ (реакція (3.1)). При утворенні молекулярних центрів $(I_2^-)_{aa}$ відбувається зближення двох аніонів на 30 – 40%, що призводить до зростання в деяких напрямках міжіонної відстані в найближчих до $(I_2^-)_{aa}$ – центру координаційних сферах (дана область збільшеного міжіонного простору в ґратах була умовно названа в [271] «міжвузлова пора»). Збільшення міжвузлової відстані зумовлює енергетичне поглиблення рівня локалізації електрона міжвузловим іоном Ag_i^+ , що знаходиться в області «міжвузлової пори», в порівнянні з енергетичним рівнем локалізації електрона іоном Ag_i^+ в недеформованих ґратах. Питання про стабільність атомно-молекулярних срібних центрів в ЕМК AgBr(I) за наявності "міжвузлової пори" теоретично було розглянуто в роботі [272]. У приведених розрахунках

реальний потенціал електрона домішкового атома в кристалі замінюється модельним:

$$V(r) = \begin{cases} -e^2/r + e^2(1 - \epsilon_0^{-1})/R, & r < R \\ -e^2/\epsilon_0 r, & r \geq R \end{cases}$$

де R - радіус пори, ϵ_0 - статистична діелектрична проникність. Для визначення енергії основного стану був використаний варіаційний метод з пробною функцією $\Psi = A e^{-\alpha r}$. Рішення рівняння для енергії основного стану залежно від радіусу пори показує, що перехід від дрібного рівня до глибокого рівня відбувається дуже різко в області $1,6 \text{ г}_B \leq R \leq 1,7 \text{ г}_B$ (г_B - Боровський радіус). Радіус «міжвузлової пори» в ЕМК AgBr(I) в моделі щільної упаковки може досягати $R \approx 1,8 \text{ г}_B$, що відповідає енергії основного стану $E = -1,0 \text{ еВ}$. Проте радіус пори визначається з точністю до величини $0,2 \text{ г}_B$, що дозволяє дуже грубо надати оцінку значенню енергії основного стану, і вказати на можливість існування глибокого донорного рівня, що знаходиться в області пори в ЕМК AgBr(I).

Введення даного положення про зростання енергії E - іонізації Ag_i^0 або центру молекулярної дисперсності Ag_{in}^0 , що знаходяться в певних місцях в найближчій до $(\text{I}_2^-)_{aa}$ - центру області, дозволяє здолати труднощі атомістичної моделі [273] утворення ЦПЗ, пов'язаною з малим часом життя атомів Ag_i^0 в галогенідах срібла (величина E - для міжвузлового атома срібла в ЕМК AgBr складає $\epsilon \approx 0,011 \text{ еВ}$ [274-276]. Якщо час існування деяких домішкових центрів $\{(\text{I}_2^-)_{aa} \text{Ag}_{in}\}$, $n=2, 3$, перевищує час нейтралізації локалізованого ними електрона рухливим міжвузловим іоном срібла Ag_i^+ (при кімнатній температурі величина τ в ЕМК AgBr(I) складає $10^{-5} - 10^{-6} \text{ с}$), то саме утворення вказаних центрів сприятиме виникненню ЦПЗ по двохстадійному електрон-іонному механізму.

На підставі представлень, що розвиваються, одна з причин відмінності в ефективності утворення ЦПЗ різними AgHal може бути пов'язана з тим, що оскільки у іонів Br^- , I^- , радіус Br^- менше, ніж у I^- , і виникнення $(\text{BrI})_{\text{aa}}^-$ або $(\text{I}_2^-)_{\text{aa}}$ супроводжується не однаковою локальною деформацією ґрат, то це і визначить істотне для явища фотохімічної чутливості відмінність енергія іонізація Ag_i^0 , що входить у відповідні донорно-акцепторні пара.

Отримані нами експериментальні результати, що відносяться до різних смуг тунельної люмінесценції $\{(\text{I}_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{\text{in}}\}$, $n = 1, 2, 3$, центрів, дозволяють визначити енергії іонізації електрона (E_-) і дірки (E_+) центру із співвідношення

$$h\nu = E_g - (E_- + E_+) + e^2/\epsilon r,$$

де E_g - ширина ЗЗ AgHal, r - відстань між цими центрами, e - заряд електрона, ϵ - діелектрична стала середовища. При малих значеннях r ($5 \div 15 \text{ \AA}$), які відповідають моделі, що розглядається нами, коли електронно-донорний центр створює «міжвузлову пору», величина ϵ може бути менша статистичної діелектричної сталої $\epsilon_0 = 10,6$ ($T = 4,2 \text{ K}$). Тому, для оцінки енергії кулонівської взаємодії можна прийняти $e^2/\epsilon r \approx 0,25 \text{ eV}$. Таким чином, енергія іонізації Ag_i^0 і Ag_{i2}^0 - центрів, розташованих в «міжвузловій порі» біля $(\text{I}_2^-)_{\text{aa}}$, дорівнює, відповідно, $0,3 - 0,35$ і $0,7 \text{ eV}$. Виявлене збільшення енергія іонізації Ag_i^0 і Ag_{i2}^0 в порівнянні з енергією іонізації $\epsilon \approx 0,011 \text{ eV}$ для вільного міжвузлового іона Ag_i^0 має велике значення для обґрунтування пропонованого механізму утворення ЦПЗ. Крім того, якщо врахувати, що енергія термічної іонізації E^T атомарних центрів в кристалах складає $2/3$ енергії оптичної іонізації, то вираховані значення E^T , що мають відношення до Ag_i^0 і Ag_{i2}^0 , співпадають з приведеними у багатьох статтях величинами енергії активації термічного руйнування срібних центрів, що з'являються на початкових стадіях виникнення ЦПЗ.

Таким чином, можна зробити висновок, що фотохімічна реакція (3.14) може розглядатися як один з можливих механізмів утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I), в яких $\{(\text{I}_a\text{I}_a^-) \text{Ag}_i^+\}$ розглядаються як центри світлочутливості. З іншого боку ці центри відповідають за зелену люмінесценцію в ЕМК AgBr(I) і, отже, якщо дослідити кінетику зеленої люмінесценції при різних зовнішніх діях (опроміненні, температурі, ІЧ підсвічуванні та ін.) ми можемо отримувати інформацію про протікання електронно-іонних процесів, при створенні ЦПЗ в ЕМК AgBr(I). Окрім цього відкритим залишається також питання про природу центрів локалізації нерівноважних електронів в ЕМК AgBr(I), що беруть участь в механізмі зеленого свічення з термічною енергією іонізації $\varepsilon \approx 0,05$ eV і про які було сказано вище. Це і стало предметом подальших досліджень.

3.4. Кінетика електронно-іонних процесів при створенні ЦПЗ в ЕМК AgBr(I)

Використання люмінесцентної методики для вивчення рекомбінаційних процесів та локалізованих станів нерівноважних носіїв в ЕМК AgHal знаходить широке застосування [13 – 18, 249-252, 277, 278]. Основні люмінесцентні методики, що використовуються в цих роботах, мають умовні назви і усі вони будуть застосовані в наших дослідженнях, тому розглянемо їх детальніше.

Одним з таких методів є метод вивільнення локалізованих нерівноважних носіїв ІЧ світлом. Таке звільнення нерівноважних носіїв із локалізованих станів ІЧ світлом може бути здійснено у двох режимах. У першому режимі підсвічування ІЧ здійснюється після того, як дія збуджуючого світла припинена, в другому режимі підсвічування ІЧ здійснюється під час дії світла, що збуджує люмінесценцію. Результатом ІЧ підсвічування за відсутності світла що збуджує люмінесценцію є

«спалах» інтенсивності люмінесценції. Підсвічування ІЧ світлом під час дії світла що збуджує люмінесценцію характеризується складною кінетикою зміни інтенсивності люмінесценції, і може супроводжуватися як «спалахом», так і «гасінням» інтенсивності люмінесценції. Спостереження за зміною інтенсивності, що вимірюється на одній довжині хвилі люмінесценції в обох режимах, під дію ІЧ випромінювання різних довжин хвиль, носить назву «спектру стимуляції спалаху» або «спектру стимуляції гасіння люмінесценції», та надає інформацію про енергетичні рівні локалізації нерівноважних носіїв та їх ролі в рекомбінаційних процесах.

За уявлень, що розвинуті в [51 – 53, 57, 279-284] електронно-іонна стадія фотохімічного процесу в ЕМК AgHal може бути пов'язана з кінетикою зміни інтенсивності люмінесценції від моменту включення збуджуючого світла до моменту досягнення нею стаціонарного значення.

У початкові моменти дії збуджуючого світла інтенсивність люмінесценції досягає свого максимального (квазістаціонарного) значення, а потім, з часом відбуватися повільне падіння значення інтенсивності люмінесценції до досягнення нею стаціонарного значення. Цей спад, як правило, пов'язаний з процесом перерозподілу нерівноважних електронів та дірок по вже існуючим глибоких рівнях локалізації з малим перерізом захоплення (цей процес отримав умовну назву «спалахове розгоряння»), або в результаті протікання фотохімічних реакцій з виникненням нових центрів локалізації нерівноважних електронів і дірок, можливо також з руйнуванням центрів свічення (цей процес отримав умовну назву «втома»). Так у [281, 282] було показано, що падіння значення інтенсивності після досягнення нею квазістаціонарного значення люмінесценції в ЕМК AgHal в результаті протікання фотохімічних реакцій («втома») може відбуватися впродовж десятків хвилин.

Надалі описані вище люмінесцентні методики застосовані нами для вивчення електронно-іонних процесів при створенні ЦПЗ в ЕМК AgBr(I) відповідно до фотохімічної реакції (3.14).

Дослідження зразків люмінесцентною методикою проводилися нами як у «стаціонарному», так і «фосфоресцентному» режимах (істотних відмінностей при цьому не спостерігалось) в наступній послідовності. Спочатку досліджували «спалах» зеленого свічення стимульованого ІЧ світлом в ЕМК AgBr(I) після того, як дія збуджуючого світла була припинена. Потім досліджували кінетики зміни інтенсивності зеленої стоксової люмінесценції на наявність ефектів «втоми» при фотохімічних реакціях на поверхні ЕМК AgBr(I). І на останок, розглядався вплив ІЧ світла на стоксову зелену люмінесценцію ЕМК AgBr(I) під час дії збуджуючого світла.

3.4.1. «Спалах» свічення ЕМК AgBr(I) стимульований ІЧ світлом після припинення дії збудження

Для ЕМК AgBr(I) розподілених в різному зв'язуючому реєстрацію спектрів «спалаху» свічення ($T = 77\text{ K}$) при стимуляції ІЧ світлом, після того, як дія збуджуючого світла ртутної лампи з $\lambda = 365\text{ нм}$ була припинена.

Вимірювання спектру «спалаху» свічення здійснювалось таким чином: зразок збуджувався світлом ртутної лампи $\lambda = 365\text{ нм}$ впродовж $\Delta t_1 = 1$ хвилини (рис. 3.4), збуджуюче світло перекривалося фотозатвором (час спрацьовування $\approx 10^{-2}\text{ с}$) потім, через проміжок темного збереження Δt (рис. 3.4), коли післясвічення практично було відсутнє, вмикали ІЧ випромінення з довжиною хвилі $\lambda_{\text{ІЧ}} \geq 1000\text{ нм}$ (фільтр ІЧС- 3 або германієвий світлофільтр завтовшки 1,5 мм).

Реєстрація «спалаху» свічення здійснювалася катодним осцилографом С1-19 на різних довжинах хвиль люмінесценції. Вплив ІЧ світла на цій

довжині хвилі оцінювали максимальною зміною інтенсивності люмінесценції в «спалаху» при цьому темновому інтервалі Δt : $J_{\text{спал}} = I_{\text{max}} - I_0$, де I_{max} - максимальне значення інтенсивності свічення в "спалаху", I_0 - інтенсивність післясвічення на цій довжині хвилі при цьому темновому інтервалі без дії ІЧ. Час темного зберігання зразка Δt підбирався таким, щоб $I_0 \approx 0$.

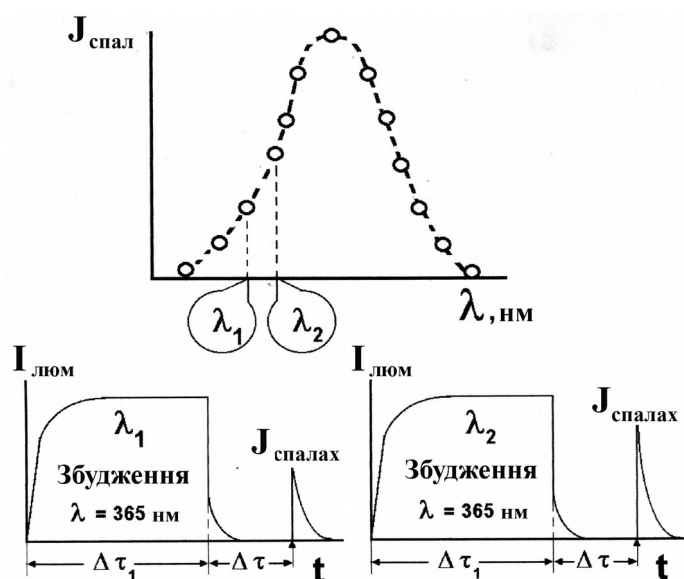


Рис. 3.4. Схема реєстрації спектру "спалаху" люмінесценції $T=77$ К, після того, як дія збуджуючого світла була припинена, λ_1 - і λ_2 довжини хвиль на яких спостерігається інтенсивність «спалаху» люмінесценції, $\Delta \tau_1$ - час збудження світлом ртутної лампи $\lambda=365$ нм, $\Delta \tau$ - час темного зберігання зразка.

На рис. 3.5 і рис. 3.6 приведені спектри стаціонарної люмінесценції і спектри «спалаху» для однорідного золю ЕМК AgBr(I) тип-Г і ЕМК AgBr(I) синтезованих на ПВС тип-Б як без, так і з додатково введеною желатиною різної концентрації. У обох випадках спостерігається стимульований ІЧ світлом «спалах» зеленого свічення з $\lambda_{\text{max}} = 540 - 560$ нм, який характерен для парних йодних центрів, та величина якого залежить від концентрації желатин в золі або емульсії на ПВС, і зменшується за мірою зростання концентрації

желатини у зразках. При концентрації желатини що дорівнює 5 моль % зразки вже не мають «спалюваних» властивостей.

Пояснити «спалах» зеленого свічення ЕМК AgBr(I), що спостерігається при $T = 77$ К, вивільненням під дією ІЧ світла електронів локалізованих на міжвузлових іонах срібла, розподілених по усьому об'єму МК AgBr(I) не є можливим, тому що вони практично усі термічно іонізовані. Енергія їх термічної іонізації складає $\approx 0,011$ еВ. Тому детальніше проаналізуємо отримані результати.

З даних по спектральному складу «спалаху» свічення ($J_{\text{спал}}$), представлених на рис. 3.5 і рис. 3.6, криві 1' знаходять підтвердження той факт, що смуга зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) має складну структуру і зумовлена перекриттям як мінімум двох смуг свічення з максимумами на $\lambda_{\text{max}} \approx 545$ нм і $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм.

Раніше в п. 3.1 нами вже відзначалося, що у разі ЕМК AgBr(I) люмінесценція в зеленій ділянці спектру зумовлена перекриттям двох смуг, причому короткохвильове свічення пов'язане з люмінесценцією локалізованого на молекулярному парному йодному центрі $(I_2^-)_{\text{aa}}$ екситону у відповідність з реакцією (3.2) (по припущенню це $\lambda_{\text{max}} \approx 545$ нм), а довгохвильове - з випромінювальним тунельним переходом в центр $\{(I_2^-)_{\text{aa}} Ag_i^0\}$ у відповідності до реакції (3.3) (по припущенню це $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм).

Можливо також що у ЕМК AgBr(I) короткохвильове свічення з $\lambda_{\text{max}} \approx 545$ нм пов'язане з випромінювальним тунельним переходом в центрі $\{(I_2^-)_{\text{aa}} Ag_i^0\}$, що знаходиться на гранях $\{100\}$, а довгохвильове з $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм - з випромінювальним тунельним переходом в центрі $\{(I_2^-)_{\text{aa}} Ag_i^0\}$, що знаходиться на грані $\{111\}$ [256].

Звертає на себе увагу те, що «спалах» стимульований ІЧ світлом рис. 3.5 і рис. 3.6, спостерігається не лише в області зеленого свічення $\lambda_{\text{max}} = 540 - 560$ нм, але і в довгохвильовій області спектру $\lambda_{\text{max}} = 750$ нм.

На наш погляд, «спалах» з $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм може визначатися рекомбінацією нерівноважних електронів і дірок на центрах молекулярно-

кластерної дисперсності $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ де $n = 2$, які виникають відповідно до фотохімічної реакції (3.15) і спостерігалися нами або при підвищених температурах рис. 3.4, або в емульсіях з великим змістом срібла.

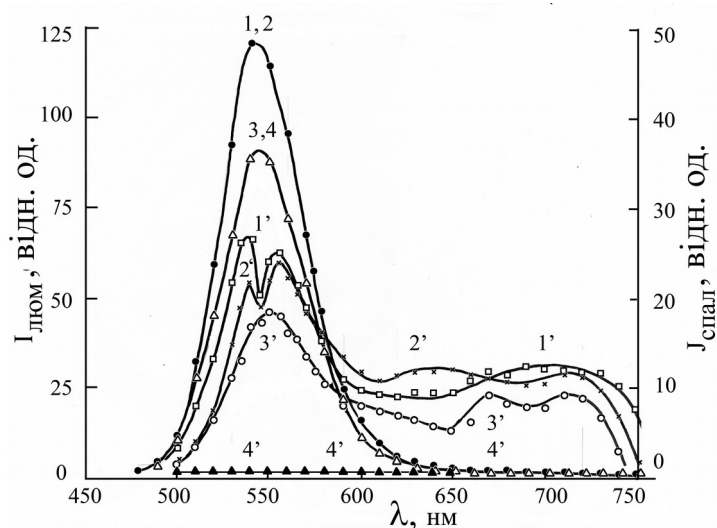


Рис. 3.5. Спектри низькотемпературної ($T = 77$ К) стаціонарної люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) однорідного золю ЕМК AgBr(I) тип-Г, що вимірювали при неперервному збудженні світлом ртутної лампи з $\lambda = 365$ нм (1 – 4) і спектри «спалаху» люмінесценції $J_{\text{спал}} = I_{\text{max}} - I_0$ (1' – 4') після припинення дії збуджуючого світла з додатково введеною желатиною мол%: 1,1' – 0; 2,2' – 0,05; 3,3' – 0,5; 4,4' – 5.

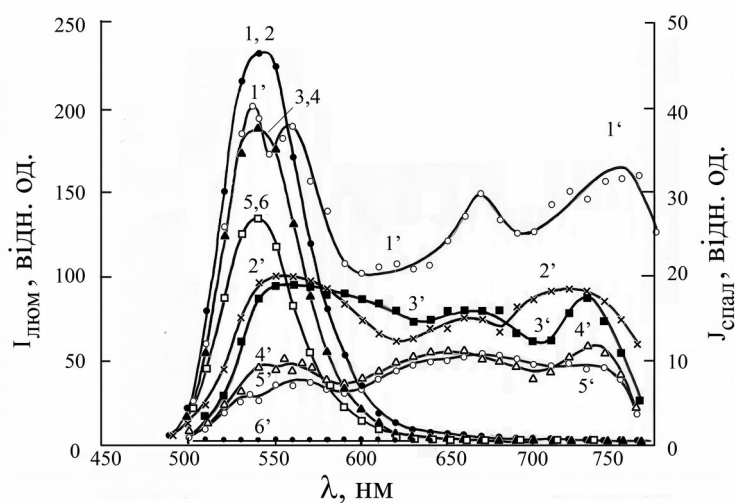


Рис. 3.6. Спектри низькотемпературної ($T = 77\text{ K}$) стаціонарної люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) ЕМК AgBr(I) тип-Б синтезованої на ПВС, що вимірювали при неперервному збудженні світлом ртутної лампи з $\lambda = 365\text{ нм}$ (1 – 6) і спектри «спалаху» люмінесценції ($J_{\text{спал}}$) (1' – 6') після припинення дії збуджуючого світла з додатково введеною желатиною мол%: 1,1' - 0; 2,2' - 0,05; 3,3' - 0,5; 4,4' - 3; 5,5' - 5; 6,6' - 10.

Введення желатини в зразки супроводжується зменшенням величини «спалаху» стимульованої ІЧ світлом в усьому спектральному діапазоні свічення. При концентрації желатини більше або рівною 5 мол. % «спалах» в усьому спектральному діапазоні не спостерігається (рис. 3.5, крива 4', рис. 3.6, крива 6'). Вказаний результат свідчить про те, що центри локалізації нерівноважних носіїв заряду, що відповідають за «спалах» люмінесценції при використанні ІЧ підсвічування, знаходяться на поверхні ЕМК AgBr(I) і при введенні желатини, взаємодіють з нею. Після взаємодії з желатиною енергетичні рівні локалізації нерівноважних носіїв заряду з енергією іонізації, яка потрібна для забезпечення «спалаху» люмінесценції при дії ІЧ опромінення ($\lambda_{\text{ІЧ}} \geq 1000\text{ нм}$), відсутні.

За існуючими уявленнями [259-261] адсорбція желатини на поверхні ЕМК AgBr(I) визначається електростатичною, гідрофобною і хімічною взаємодією [285, 286] причому, найміцніший зв'язок молекул желатин з галогенідом срібла обумовлюється взаємодією карбоксильної групи аспарагінової кислоти, або її амінних груп з поверхневими іонами Ag_i^+ [259-261, 287, 288]. Крім того, адсорбція желатини на поверхні ЕМК AgBr(I) приводить до витіснення з поверхні іонів броміду [40].

В силу вказаних причин ЕМК AgBr(I), що знаходяться у желатині, мають малу іонну провідність [40]. У роботі [289] за допомогою фотоелектричного і фотографічного методів також встановлено, що желатина сприяє руху електронів до поверхні ЕМК AgBr(I). Як відомо [290, 291], поверхня ЕМК AgBr(I), заряджена негативно. Розглянута специфіка

адсорбції молекул желатин на поверхні ЕМК AgBr(I) може привести до відновлення поверхневих катіонів срібла до атомів, які при взаємодії з міжвузловими іонами срібла Ag_i^+ утворюють більш глибокі Ag_{in}^+ ($n=2, 3, \dots$) центри локалізації нерівноважних електронів, принаймні з такою енергією іонізації, яка потрібна для забезпечення «спалаху» люмінесценції в результаті дії ІЧ опромінення. Це дає змогу припустити, що центрами локалізації нерівноважних електронів, що відповідають за «спалах» люмінесценції під дією ІЧ опромінення є поверхневі міжвузлові іони срібла Ag_{in}^+ . Слід припустити також, що енергетичні глибини ϵ залягання рівнів локалізації електронів від дна ЗП в ЕМК AgBr(I) на міжвузлових іонах срібла в об'ємі і на поверхні різняться. Дійсно, як виходить з літературних джерел [292] енергетичні глибини ϵ залягання рівнів локалізації електронів від дна ЗП в ЕМК AgBr(I) на міжвузлових іонах срібла в об'ємі і на поверхні розрізняються і складають відповідно до $\epsilon \approx 0,011$ eV і $\epsilon \approx 0,05$ eV.

Отже, на відміну від міжвузлових іонів срібла розподілених у об'ємі ЕМК AgBr(I), концентрація локалізованих нерівноважних електронів на поверхневих міжвузлових іонах срібла, є цілком достатньою для забезпечення при $T = 77$ К «спалаху» зеленої люмінесценції стимульованою використанням нами ІЧ світлом, а також можливо і для температурного «гасіння» зеленої смуги люмінесценції, яка викликана рекомбінацією на донорно-акцепторному центрі $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$. При адсорбції желатини на поверхні ЕМК AgBr(I) концентрація поверхневих міжвузлових іонів срібла на яких локалізуються нерівноважні електрони зменшується, за рахунок їх хімічного зв'язку з желатиною.

Можливо також, що цими поверхневими центрами локалізації електронів є міжвузлові молекули срібла Ag_{i2}^+ утворення яких на поверхні ЕМК AgBr (I) з великим змістом іонів срібла Ag^+ , на відміну від об'єму, полегшено за більшої рухливості міжвузлових іонів срібла на поверхні ніж в об'ємі [293]. Відомо також [26, 27], що молекули срібла Ag_{i2}^+ активно взаємодіють з желатиною.

Для підтвердження цього припущення нами проведені наступні експерименти. У ЕМК AgBr(I) синтезованих на ПВС тип-Б були введені антивуаленти – фенілмеркаптотетразол (рис. 3.7,а) і 5 метил-7 оксі-1,3,4-триазиоіндолізін (Ста-сіль) (рис. 3.7,б).

Антивуаленти утворюють з поверхневим сріблом атомно-молекулярної міри дисперсності ЕМК AgBr(I) важкорозчинні солі що не впливає на здатність міжвузлових іонів срібла локалізувати нерівноважні електрони, при цьому, в зеленій смузі «спалах» люмінесценції стимульований ІЧ світлом зберігається (рис. 3.7,а і б), як до, так і після проведення циклу температурного «гасіння».

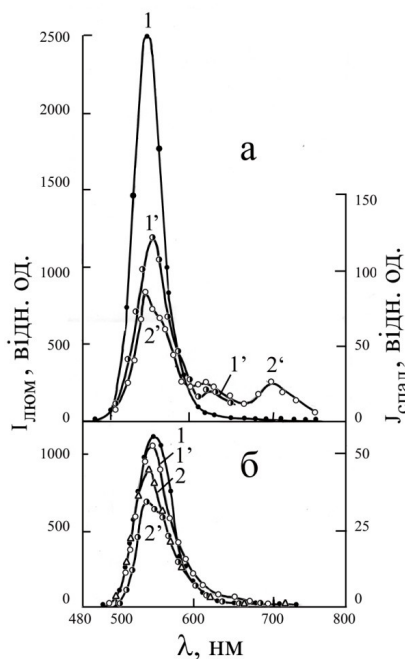


Рис. 3.7. Спектри низькотемпературного ($T = 77\text{ K}$) свічення ЕМК AgBr(I) синтезованої на ПВС тип-Б, при неперервному збудженні світлом ртутної лампи з $\lambda = 365\text{ нм}$:

а) Спектри люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) з введеним антивуалентом – фенілмеркаптотетразолом (ФМТ) в концентрації $5 \cdot 10^{-2}$ моль ФМТ/моль AgBr, і спектри «спалаху» люмінесценції коли збуджуючий світ вимкнено ($J_{\text{спал}}$) з додатково введеною в емульсію желатину 8 моль % (1', 2'). Відразу

ж після введення ФМТ (1, 1'), та після проведення циклу температурного «гасіння» (2'),

б) Спектри люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) з введеним стабілізатором 5 метил-7 оксі-1,3,4-триазоіндолізіном (Ста-сіль) в концентрації $5 \cdot 10^{-2}$ моль СС/моль AgBr (1, 2), і спектри "спалаху" коли збуджуючий світ вимкнено ($J_{\text{спал}}$) з додатково введеною в емульсію желатиною 8 моль % (1', 2'). Відразу ж після введення Ста-солі (1, 1'), і після проведення циклу температурного гасіння (2, 2').

Шар желатини на поверхні ЕМК AgBr(I) тип-А також може бути витіснений деякими барвниками, що призводить до окислення поверхневих атомно-молекулярних срібних центрів, які беруть участь в локалізації нерівноважних електронів, і при ІЧ підсвічування буде забезпечений «спалах» люмінесценції.

У наших дослідженнях були використані два катіонних карбоціанінових барвника 3,3'-діетіл-тіапентакарбоціанініодид і 3,3'-діетіл - 9, 11, 15, 17 - біс (β , β' - диметіл - триметілен)тіапентакарбоціанініодид які у діапазоні довжин хвиль люмінесценції що досліджується не люмінесціюють, і не приводять до гасіння зеленого свічення парних йодних центрів. Крім того, як показано в [294], процес адсорбції барвника на ЕМК AgBr(I) здійснюється за рахунок електростатичної взаємодії катіонів барвників з поверхневими іонами бромів. Тому концентрація поверхневих міжвузлових іонів срібла при адсорбції барвника на поверхні ЕМК AgBr(I) не змінюється.

Контрольна емульсія ЕМК AgBr(I) тип-А, що містить адсорбовану на її поверхні желатину «спалахових» властивостей не має (рис. 3.8,а, крива 1). Введення в емульсію барвника супроводжується появою «спалаху» в зеленій смузі люмінесценції (рис. 3.8,а, крива 4, рис. 3.8,б, крива 2). За мірою збільшення концентрації барвника до оптимальної спостерігається зростання

інтенсивності «спалаху» люмінесценції (рис. 3.8,а, крива 5, рис. 3,8,б крива 3).

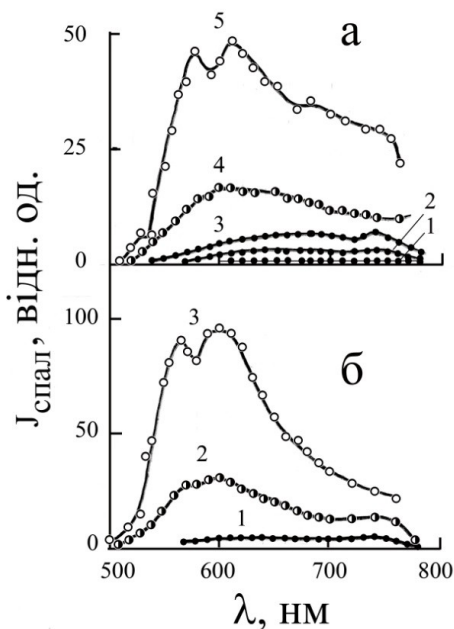


Рис. 3.8. Спектри низькотемпературного ($T = 77 \text{ K}$) «спалаху» люмінесценції ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині тип-А, коли збудження вимкнене:

а) Спектр «спалаху» ($J_{\text{спал}}$) з додатково введеним барвником 3, 3' – диетілтіапентакарбоцианінійодид при $pBr = 4$, в концентрації C_{Br} моль/моль AgBr : 1, 2, 3 - 0; 4 - 10^{-5} ; 5 - $5 \cdot 10^{-5}$.

Для ЕМК AgBr(I) що не містять барвник змінювали концентрацію іонів срібла на поверхні ЕМК (pBr): 1 - 0,5; 2 - 4; 3 - 6,

б) Спектральний розподіл «спалаху» люмінесценції ($J_{\text{спал}}$) під дією ІЧ світла, залежно від концентрації барвника C_{Br} моль/ моль AgBr : 1' - 10^{-5} , 2' - $2 \cdot 10^{-5}$; 3' - 10^{-4} .

Отримані результати свідчать про те, що, по-перше, барвник дійсно десорбує желатину, по-друге, - що барвник сам адсорбується на поверхні ЕМК.

Слід звернути увагу також на той факт, що як виходить з рис. 3.8, а криві 1 – 3 збільшення інтенсивності "спалаху" свічення ЕМК AgBr(I) з адсорбованою на їх поверхні желатиною відбувається не лише з введенням барвника, але і при збільшенні концентрації іонів срібла на їх поверхні. Це є додатковим експериментальним підтвердженням нашого припущення про те, що центри локалізації нерівноважних носіїв заряду, які відповідають за «спалах» люмінесценції знаходяться на поверхні ЕМК AgBr(I) і ними є міжвузлові іони Ag_i^+ та молекули Ag_{i2}^+ срібла.

Тут слід особливо зупинитися на тих барвниках, що поглинають світло в області яка спектрально близька до смуги зеленого свічення ЕМК AgBr(I). В цьому випадку спектральний склад «спалаху» люмінесценції зазнає істотних змін.

Згідно з отриманими результатами (рис. 3.9, а криві 1 – 3) спектри люмінесценції при збудженні ЕМК AgBr(I) тип-А світлом зона-зона ($\lambda_{\text{збудж}} = 365 \text{ нм}$) характеризуються наявністю смуг з $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}} \approx 600 \text{ нм}$ і $\lambda_{\text{max}} \approx 750 \text{ нм}$.

Максимуми свічення з $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ нм}$ і $\lambda_{\text{max}} \approx 750 \text{ нм}$ є предметом нашого дослідження та обумовлені рекомбінацією нерівноважних електронів і дірок на парних йодних $\text{I}_a^- \text{I}_a^-$ і донорно-акцепторних $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_{\text{in}}^+\}$, $n = 1, 2$ центрах. Максимум $\lambda \approx 600 \text{ нм}$ обумовлений свіченням молекулярного барвника. При підвищенні концентрації барвника інтенсивність люмінесценції емульсії в зеленій ділянці спектру з $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ нм}$ падає, а молекулярного барвника - $\lambda_{\text{max}} \approx 600 \text{ нм}$ трохи зростає.

Спектральний склад «спалаху» люмінесценції характеризується наявністю двох максимумів $\lambda \approx 600 \text{ нм}$ і $\lambda \approx 750 \text{ нм}$ (рис. 3.9, б криві 1' – 3'). У спектрі «спалаху» відсутня смуга з $\lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ нм}$, що зумовлена рекомбінацією нерівноважних електронів і дірок на парних йодних $\text{I}_a^- \text{I}_a^-$ і донорно-акцепторних $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_{\text{in}}^+\}$, $n = 1$ центрах.

При підвищенні концентрації барвника величина «спалаху» люмінесценції емульсії як з $\lambda_{\text{max}} \approx 600 \text{ нм}$, так і з $\lambda_{\text{max}} \approx 750 \text{ нм}$ збільшується.

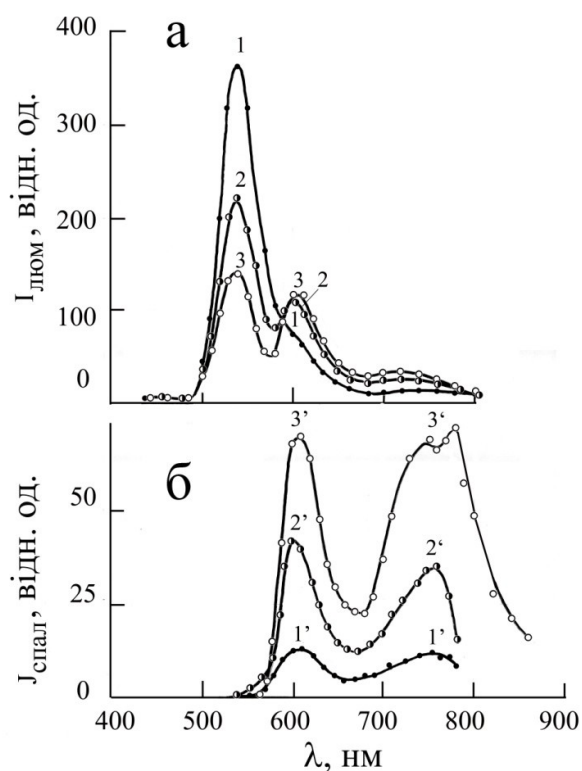


Рис. 3.9. Спектри низькотемпературного ($T=77$ К) свічення і «спалаху» ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині тип-А з введеним катіонним барвником 3, 3' - диетілтіакарбоцианініодидом:

а) Спектри люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) при неперервному збудженні світлом ртутної лампи $\lambda = 365$ нм залежно від концентрації барвника $C_{\text{бр}}$ моль/ моль AgBr : 1 – 10^{-5} , 2 – $2 \cdot 10^{-5}$; 3 – 10^{-4}

б) Спектральний розподіл «спалаху» люмінесценції ($J_{\text{спал}}$) під дією ІЧ світла, коли збуджуюче світло вимкнено залежно від концентрації барвника $C_{\text{бр}}$ моль/ моль AgBr : 1' – 10^{-5} , 2' – $2 \cdot 10^{-5}$; 3' – 10^{-4} .

Крім того смуга з $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм при підвищених концентраціях барвника характеризується наявністю подвійного максимуму, як це спостерігалось нами раніше (див. рис. 3.6)

Своєрідний вплив на спектральний склад «спалаху» люмінесценції ЕМК AgBr(I) з адсорбованою на їх поверхні желатиною мають додатково введені барвники десенсибілізатори (рис. 3.10).

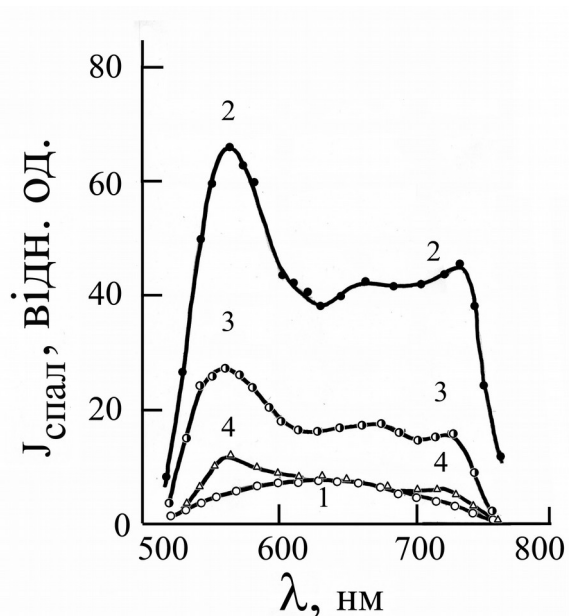


Рис. 3.10. Спектральний розподіл величини «спалаху» люмінесценції ($J_{\text{спал}}$) ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині тип-А, коли збуджуюче світло ($\lambda = 365$ нм) вимкнене (1) і з додатково введенням барвником пінакриптолом жовтим з концентрацією $C_{\text{Бр}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr і суперсенсibiliзатором (СС) феніл-ди- (п-анізіл) -метоксифенілфосфін з концентрацією $C_{\text{СС}}$ моль СС/моль AgBr): 2 – 0; 3 – 10^{-2} ; 4 – 10^{-1} .

На відміну від спектру «спалаху» ($J_{\text{спал}}$) ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині без барвника (рис. 3.10, крива 1), а також результатів представлених на рис. 3.9 в спектрі «спалаху» ЕМК AgBr(I) з барвником десенсибілізатором спостерігаються смуги з $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм і $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм (рис. 3.10, криві 2, 3, 4).

Приведені на рис. 3.8 - 3.10 результати вимірювань свідчать про різнобічний вплив різних барвників на генераційно-рекомбінаційні процеси в ЕМК AgBr(I). З'ясування причин і встановлення механізмів такого

різнобічного впливу вимагає додаткових досліджень, яким присвячені подальші розділи дисертаційної роботи.

3.4.2. Вплив кисню на механізм люмінесценції ЕМК AgBr(I)

Згідно з експериментальними даними і теоретичними розрахунками [295], відмінність енергій утворення на поверхні AgHal міжвузлового іона срібла і катіонної вакансії призводить до появи негативного заряду грані {100}. Виникнення такого ж заряду на грані {111} може визначатися надлишком поверхневих іонів Br⁻ [79]. Проте поширення теоретичних висновків на випадок ЕМК AgBr(I) вимагає додаткового обґрунтування, тому що адсорбція різних речовин (і зокрема, зв'язуючого) може істотно впливати на стан поверхні AgHal [296]. У [297] показано, що адсорбція желатини та деяких речовин позначається на люмінесцентних властивостях ЕМК AgBr(I).

Як відомо, опромінення AgBr(I) монокристала ІЧ світлом після виключення збуджуючого світла стимулює оптичний «спалах» зеленого свічення, що виникає в результаті рекомбінації звільнених з глибоких рівнів захоплення електронів із локалізованими на парному йодних центрах дірками [246]. Якщо ж ЕМК AgBr(I) розподілені в желатині, то «спалаху» вказаного свічення не буде [298, 299].

Зв'язування адсорбованою желатиною межвузлових іонів срібла може супроводжуватися «витягуванням» електронів до поверхні з локалізацією їх на дефектах приповерхневого шару [58]. Тому первинним актом, що визначає виникнення свічення парних йодних центрів у розподілених в желатині ЕМК AgBr(I), є рекомбінація дірок із локалізованими електронами [299]. Зроблений висновок підтверджується фотоелектричними вимірюваннями [257] і топографією свічення мікрочастин [289]. Таким чином, адсорбція желатини істотно впливає на механізм люмінесценції, що дозволяє, зокрема, використати

люмінесцентний метод для з'ясування особливостей адсорбції речовин на поверхні ЕМК AgBr(I).

Для перевірки, зроблених в [297] висновків нами були проведені експерименти по впливу газоподібного кисню на «спалохові» властивості ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині.

В якості об'єкту дослідження була вибрана емульсія ЕМК AgBr(I) тип-Д, що синтезована на желатині. В цьому випадку оптичний «спалах» низькотемпературної ($T=77\text{ K}$) зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) збуджених УФ-світлом ($\lambda=365\text{ нм}$) не спостерігається (опромінення, зразків, після вимкнення збуджуючого світла проводилося ІЧ випромінюванням з $\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000\text{ нм}$).

Емульсійні шари тип-Д розміщували у кріостаті спеціальної конструкції, в який після створення вакууму 10^{-5} Тор вводили кисень до тиску 59 Тор.

Впуск кисню призводить до різкого зниження інтенсивності зеленої люмінесценції, а витримка в кисні, навпаки, сприяє підвищенню інтенсивності стаціонарного свічення та виникненню оптичного «спалаху», рис. 3.11. При відкачуванні ж кисню з кріостату рівень люмінесценції і «спалаху» знижується.

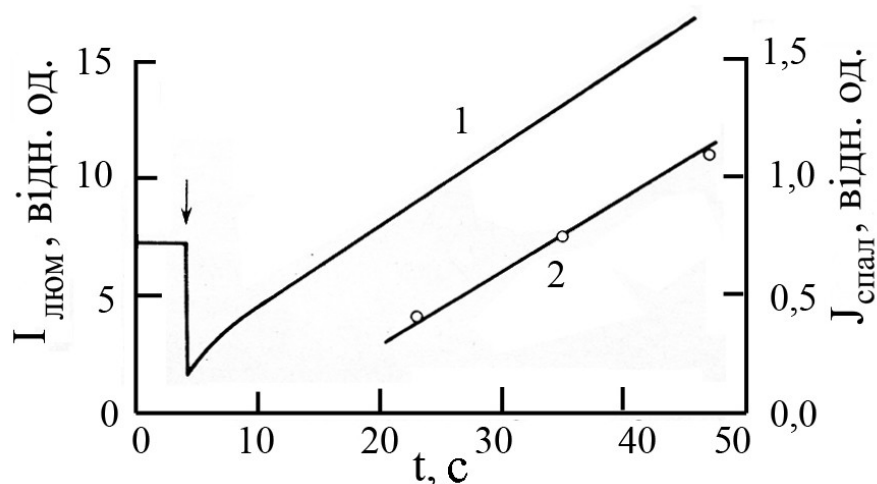


Рис. 3.11. Залежності інтенсивності стаціонарної зеленої люмінесценції на $\lambda_{\max}=560$ нм ЕМК AgBr(I) (3 мол. % AgI) в желатині ($I_{\text{люм}}$) тип-Д при неперервному збудженні світлом ртутної лампи ($\lambda=365$ нм) і оптичного «спалаху» ($J_{\text{спал}}$) (2, права вісь) під дією ІЧ ($\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм), коли збуджуюче світло вимкнено, від тривалості витримки емульсійного шару в атмосфері кисню. Початковий момент введення кисню позначено стрілкою.

Отримані люмінесцентні результати можуть бути пояснені таким чином. Первинне пониження інтенсивності свічення пов'язане з напуском неохолодженого кисню. При адсорбції на поверхні ЕМК молекул кисню відбувається оборотна фізико-хімічна реакція з сріблом атомно-молекулярної міри дисперсності (глибокої пастки фотоелектронів) утворення яких полегшується при адсорбції желатини на поверхні ЕМК.

Срібло атомно-молекулярної міри дисперсності під дією кисню перетворюється на окисносрібні центри Ag_2O , що призводить до збільшення інтенсивності люмінесценції в зеленій смузі свічення ЕМК AgBr(I).

Вилучення з рекомбінаційного процесу срібних центрів атомно-молекулярної міри дисперсності призводить до виникнення «спалаху» люмінесценції в зеленій смузі свічення ЕМК AgBr(I) тип-Д, і може бути інтерпретовано, як зміну механізму люмінесценції зеленої смуги свічення від Вільямса-Пренера до Шона-Клазенса.

Вплив адсорбції кисню на поверхні ЕМК AgBr(I), як і адсорбція різних речовин, включаючи зв'язуюче і барвники (п. 3.4.1) значним чином пов'язано не лише з питанням механізму низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції зеленої смуги свічення ЕМК AgBr(I) але і з мікроструктурою центрів, які обумовлюють люмінесценцію при низькій температурі, та світлочутливість ЕМК AgBr(I) при кімнатній.

3.4.3. Фотохімічні реакції що зумовлюють «втому» стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині

Дослідження зміни кінетики інтенсивності стоксової люмінесценції з $\lambda_{\max} = 560$ нм ЕМК AgBr(I) проводили при $T=77$ К і збудженні її світлом з $\lambda = 460$ нм. Також як і у випадку «спалаху» зеленої смуги свічення ЕМК AgBr(I) під дією ІЧ світла, після вимкнення збуджуючого світла, зміна інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) при фотозбудженні залежить від зв'язуючого в якому ЕМК AgBr(I) розташовані. Для монокристалів AgBr(I) і ЕМК AgBr(I), розташованих в ПВС емульсія тип-Б у водному середовищі (золь) емульсія тип-В, або кінетика зміни інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції при вмиканні збуджуючого світла характеризується монотонним зростанням інтенсивності від нуля до стаціонарного рівня (рис. 3.12,б, крива 1 і крива 4; рис. 3.13,в, крива 1).

Для ЕМК AgBr(I) розташованих в желатині, у водному середовищі з додаванням желатини, в ПВС з додаванням желатини, кінетика зміни інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції після вмикання збуджуючого світла характеризується повільним спадом максимального (квазістаціонарного) рівня інтенсивності (рис. 3.12,б, криві 2 і 5, рис. 3.13,в, крива 2).

Слід зазначити також, що при введенні в ЕМК AgBr(I) на желатині фенілмеркаптотетразола (10^{-3} моль ФМТ/моль AgBr) кінетика зміни інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції після вмикання збуджуючого світла стає монотонно зростаючою по інтенсивності до стаціонарного рівня (рис. 3.12,б крива 3).

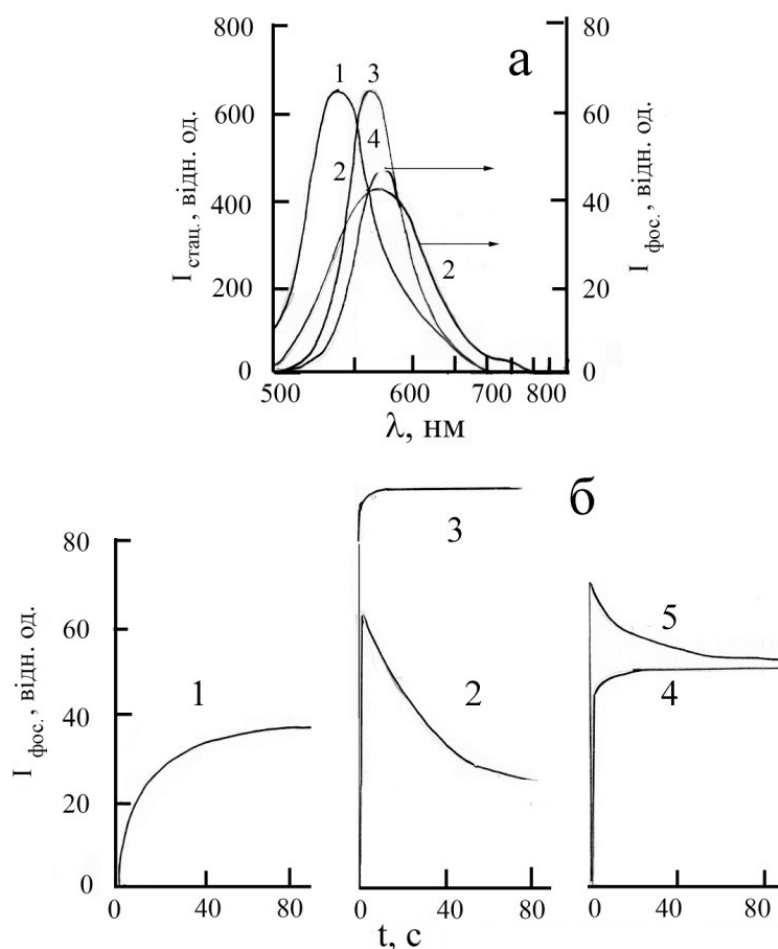


Рис. 3.12 а) Спектри низькотемпературної ($T = 77 \text{ K}$) люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) при збудженні світлом $\lambda = 460 \text{ nm}$ монокристала AgBr(I) (1, 2) і ЕМК AgBr(I) розташованих в желатині (3, 4), які вимірювали в «стаціонарному» (1, 3) і «фосфоресцентному» режимах (2, 4)

б) Кінетики зміни інтенсивності люмінесценції на $\lambda = 560 \text{ nm}$ при $T = 77 \text{ K}$ при збудженні світлом $\lambda = 450 \text{ nm}$ для AgBr(I) : 1 - монокристал; 2 - ЕМК в желатині; 3 - ЕМК в желатині з фенілмеркаптотетразолом (10^{-3} моль ФМТ/моль AgBr); 4 - ЕМК розташованих в ПВС; 5 - ЕМК розташованих в ПВС при додатковому введенні желатин до 5 мол. %.

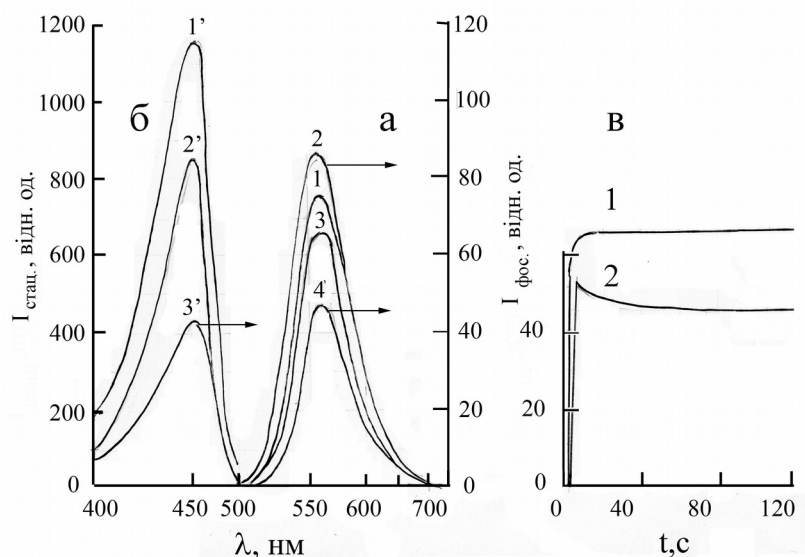


Рис. 3.13 а) Спектри низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) ЕМК AgBr(I) тип-В (золь) (1, 2) і з додатково введеним желатиновим розчином (6 мол. %) (3, 4), при збудженні світлом $\lambda = 460$ нм, які вимірювали в «стаціонарному» (1, 3) і «фосфоресцентному» (2, 4) режимах;

б) Спектри збудження люмінесценції для смуги з $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм ЕМК AgBr(I) тип-В (золь) (1) і ЕМК AgBr(I) золь з додатково введеною желатиною (6 мол. %) (2', 3'), при «стаціонарному» (1', 2') і «фосфоресцентному» (3') режимах вимірювання;

в) Кінетики зміни інтенсивності люмінесценції на $\lambda = 560$ нм ЕМК AgBr(I) тип-В (золь) (1) і ЕМК AgBr(I) золь з додатково введеною желатиною (6 мол. %) (2), при дії збудження світлом з $\lambda = 460$ нм.

Як виходить з рис. 3.12, а, спектри люмінесценції і спектри збудження люмінесценції рис. 3.13, б ЕМК AgBr(I), що зареєстровані при $T = 77$ К як в «стаціонарному», так і «фосфоресцентному» режимах, незалежно від того в якому зв'язуючому вони розташовані, характеризуються наявністю тільки одного максимуму як у свіченні, так і у збудженні, істотної зміни в спектральному положенні максимумів при цьому не спостерігається.

Для вивчення температурної активації процесу спаду квазістаціонарного рівня стоксової зеленої люмінесценції, а також встановлення зв'язку цього процесу з фотохімічною реакцією (3.15), нами проведені вимірювання спаду квазістаціонарного рівня зеленої люмінесценції – «втоми» при різних температурах з області температурного гасіння зеленої смуги люмінесценції.

Для характеристики ефекту спаду квазістаціонарного рівня зеленої люмінесценції ми використали величину $B = (I_0 - I) / I_0$ [300-302], де I_0 – максимальна інтенсивність свічення у момент досягнення квазістаціонарного рівня, I – інтенсивність свічення коли люмінесценція виходить на стаціонарний рівень ($I_0 > I$) і швидкість спаду квазістаціонарного рівня люмінесценції $V = (I_1 - I_2) / I_1 \Delta t$ [303], де I_1 і I_2 – інтенсивності люмінесценції на стадії зменшення свічення, виміряні через деякий часовий інтервал Δt .

Як показали дослідження [280] (рис. 3.14) зміни величини B і швидкості V ефекту спаду квазістаціонарного рівня зеленої люмінесценції з підвищенням температури відбувається в малому температурному інтервалі (всього 3 К) після повторного охолодження зразка до $T = 77$ К ефект «спалахового» розгоряння зеленої смуги люмінесценції відсутній.

Отримані результати по «спалаху» зеленого свічення в ЕМК AgBr(I) під дією ІЧ світла, коли збуджуюче світло вимкнене, і спаду квазістаціонарного рівня стоксової зеленої люмінесценції під дією збуджуючого світла, свідчать про те, що ці два процеси пов'язані і зумовлені присутністю желатини на поверхні ЕМК AgBr(I).

У відсутності желатини на поверхні ЕМК AgBr(I) спостерігається «спалах» люмінесценції, стимульований ІЧ світлом, але відсутній спад квазістаціонарного рівня стоксової зеленої люмінесценції «втома». У присутності желатини на поверхні ЕМК AgBr(I), навпаки - відсутній «спалах» люмінесценції стимульований ІЧ світлом, але спостерігається «втома» стоксової зеленої люмінесценції.

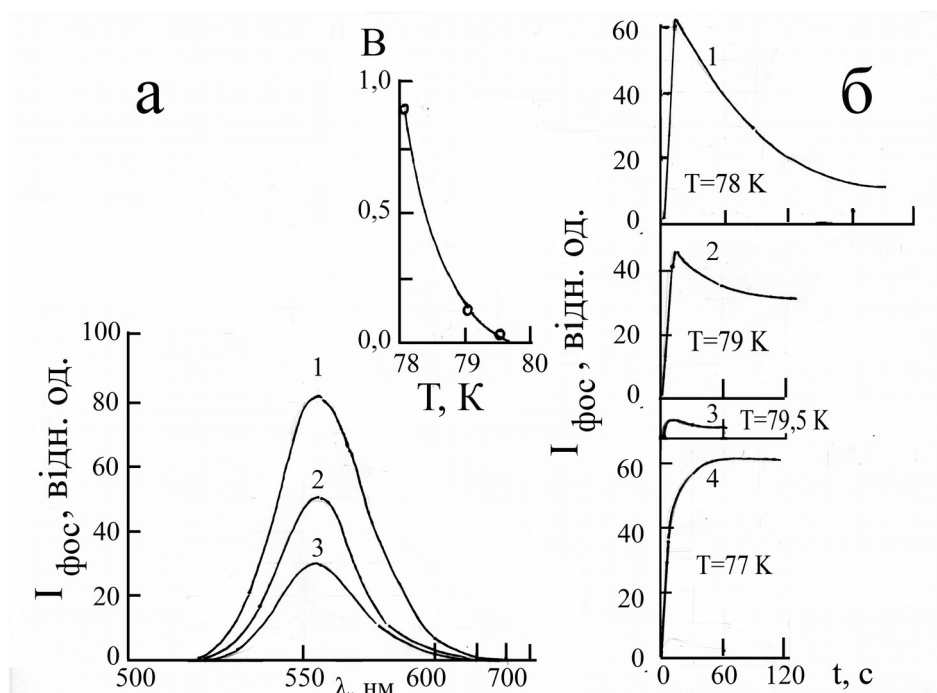


Рис. 3.14 а) Спектри свічення ЕМК AgBr(I) тип-А при збудженні світлом $\lambda = 460$ нм, які вимірювали в «фосфоресцентному» режимі в залежності від температури (T , К) : 1 - 78; 2 – 79; 3 - 79,5,

б) Кінетики зеленої смуги люмінесценції $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм при збудженні світлом $\lambda = 460$ нм в залежності від температури.

Вставка: Температурна залежність величини B , що характеризує відносний спад квазістаціонарного рівня зеленої люмінесценції.

Слід зауважити, що раніше для зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) «спалах» під дією ІЧ і «втома» розглядалися окремо.

Цілком природно припустити, що ці два явища обумовлені одним і тим же процесом, який відбувається на поверхні ЕМК AgBr(I) при взаємодії з желатиною. Раніше розглянута нами специфіка адсорбції молекул желатини на поверхні ЕМК AgBr(I) зводиться до відновлення поверхневих міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ (або міжвузлових молекул срібла Ag_{i2}^+) до атома Ag_i^0 (або до молекули Ag_{i2}^0), яка з желатиною утворює іонний хімічний зв'язок і більше не є центром локалізації

нерівноважного електрона, принаймні з такою енергією іонізації, яка потрібна для забезпечення "спалаху" люмінесценції при дії вживаного ІЧ опромінення. Це дає нам змогу припустити, що в результаті хімічного зв'язку іонів срібла Ag_i^+ (або молекул срібла Ag_{i2}^+) з желатиною виникли центри, які і відповідають за спад квазістаціонарного рівня стоксовою зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) , розташованих в желатині. Надалі ці центри будемо позначати як $\{\text{Ag}_{in}^0\text{Ж}^+\}$, де $n = 1, 2$, а Ж^+ – молекула желатини.

Підтвердженням вказаних припущень можуть служити результати роботи [282] яка присвячена вивченню «втоми» зеленої стоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I) . Реєстрацію низькотемпературної ($T = 77 \text{ K}$) люмінесценції і «втоми» люмінесценції проводили при неперервному збудженні світлом з $\lambda = 365 \text{ нм}$, об'єктами досліджень були зразки кубічних монодисперсних ЕМК AgBr(I) розміром $0,2 \text{ мкм}$, що містять різну кількість йодиду (2,0; 4,0; 6,0 і 8,0 мол %). Швидкість «втоми» зеленої стоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I) вимірювали на зразках емульсії до хімічного дозрівання, а світлочутливість на зразках тієї ж емульсії, для яких проведена оптимальна сірчисто-золота сенсibiliзація. Виявилось, що світлочутливість і швидкість «втоми» корелюють між собою і мають максимальне значення при концентрації йодиду 4 мол. %.

Методами люмінесцентної мікроскопії для модельних ЕМК AgBr(I) вимірювали інтенсивність свічення і обчислювали швидкість спаду квазістаціонарного рівня для різних точок поверхні: ребра, вершини і грані окремого модельного МК. Швидкість спаду квазістаціонарного рівня областей окремих МК обчислювали за формулою $V_0 = (I_0 - I) / (I_0 \cdot 1800) \text{ c}^{-1}$. Всього було досліджено біля 100 зразків, для яких були вираховані середні значення інтенсивності люмінесценції $\bar{I}_0$ і швидкості «втоми» V_0 , і середня квадратична похибка середнього арифметичного цих величин $\sigma(\bar{I}_0)$ і $\sigma(\bar{V}_0)$. Дослідження [282] дали наступні результати: адсорбція желатину збільшує середню швидкість

спаду квазістаціонарного рівня («втоми») в області вершини і ребра майже в 5 разів, а в області грані в 8 разів. Якщо до обробки желатиною ЕМК AgBr(I) мали нульову швидкість спаду квазістаціонарного рівня, то після обробки желатиною, всі модельні МК мали визначену, не рівну нулю швидкість спаду квазістаціонарного рівня люмінесценції.

Сказати що-небудь про механізм вплив желатини на спад квазістаціонарного рівня стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) виходячи з роботи [282] не можна бо ці питання в роботі не розглядали.

Звертає на себе увагу, що в роботі [282] було виявлено, що при переході від неперервного збудження до збудження П-подібними світловими імпульсами ефект «втоми» може зникати.

Тривалість темної паузи, при якій припиняється повільне зменшення інтенсивності люмінесценції, було названо критичним значенням темної паузи τ_k . Як показав експериментальний досвід, критичне значення темної паузи залежить від добутку інтенсивності збуджуючого світла E на тривалості П- подібного світлового імпульсу ($H=E \cdot t$). Для двох температур 77 К (рідкий азот) і 83 К (рідке повітря) показана однакова залежність $\ln \tau_k$ від експозиції H , що дає підставу авторам [282] вважати, що підвищення температури впливає тільки на процес, що йде під час темної паузи, - процес розпаду «центрів втоми». Для термічної енергії активації процесу розпаду «центрів втоми» в [282] отримано значення 0,05 еВ. Як і в нашому випадку, енергія активації процесу розпаду «центрів втоми» визначається по двох температурних точках, що є недостатнім.

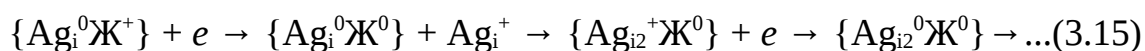
У роботі [282] була зроблена також спроба розглянути особливості протікання ефекту спаду квазістаціонарного рівня «втоми» не лише для зеленої стоксової, але і зеленої антистоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I) при збудженні світлом з області поглинання барвника, адсорбованого на їх поверхні. Експерименти проводили на ЕМК AgBr(I) (3 мол% AgI). В якості спектрального сенсibilізатора був використаний подвійний катіон-

аніонний барвник дибензотіакарбоціанінбетаїна і 1, 1' - диетіл - 2, 2' - хіноціаніна і сіль 3, 3' - ді- γ- сульфопропіл- 9 - етил- 4, 5, 4', 5' - у кількості $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль Бр/моль AgBr, який має два максимуми поглинання 560 і 675 нм. Збудження барвника з області його поглинання здійснювалося випромінюванням гелій-неонового лазера ($\lambda = 633$ нм). Виявилось, що досить тривале лазерним світлом ЕМК AgBr(I) при 77 К не призводить до появи ефекту спаду квазістаціонарного рівня зеленої антистоксової люмінесценції.

Цей результат добре узгоджується з нашим припущенням про те, що «спалах» і спад квазістаціонарного рівня зеленої люмінесценції, обумовлені одним і тим же процесом, який відбувається на поверхні ЕМК AgBr(I) при взаємодії з желатиною. Оскільки адсорбція барвника на поверхні ЕМК AgBr(I) десорбує желатину з поверхні ЕМК AgBr(I) і тим самим руйнує центри, що відповідають за спад квазістаціонарного рівня зеленої люмінесценції.

Отже, припущення про те, що в результаті хімічного зв'язку іонів срібла Ag_i^+ , або молекул срібла Ag_{i2}^+ з желатиною виникають центри $\{\text{Ag}_{in}^0\text{Ж}^+\}$, $n = 1, 2$ які відповідають за спад квазістаціонарного рівня стоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I), розподілених в желатині дає змогу запропонувати нам наступний робочий варіант механізму спаду квазістаціонарного рівня стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) для подальших досліджень.

Ймовірно цей ефект пов'язаний як з процесом локалізації нерівноважних електронів на центрах $\{\text{Ag}_{in}^0\text{Ж}^+\}$, $n = 1, 2$ з малим перерізом захоплення («спалахове розгоряння»), так і з «втомою» в результаті протіканням фотохімічних реакцій на поверхні ЕМК AgBr(I). Для ефекту «втоми» можна запропонувати наступну фотохімічну реакцію:



Виникнення центрів $\{Ag_{i2}^+J^0\}$ локалізації нерівноважних електронів в результаті фотохімічної реакції (3.15) визначається рухливістю в ЕМК AgBr(I) не об'ємних, а поверхневих міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ . Тому цілком ймовірно, що енергія активації для переміщення приповерхневих міжвузлових іонів срібла може бути дещо нижча, ніж енергія активації для переміщення об'ємних міжвузлових іонів срібла в ЕМК AgBr(I) ($\epsilon = 0,11 - 0,16$ еВ), та укладатися в енергетичний інтервал активації, для спаду квазістаціонарного рівня стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) ($\epsilon = 0,05 - 0,1$ еВ). Аналогічне припущення про рухливість приповерхневих міжвузлових іонів срібла робиться і в роботі [284].

Таким чином, оскільки питання, пов'язані з механізмом спаду квазістаціонарного рівня антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) залишаються відкритими, і вимагають детального і аргументованого експериментального вивчення, яке буде здійснено у розділі присвяченому антистоксовій зеленій люмінесценції ЕМК AgBr(I). Окрім цього, вимагає з'ясування також і питання про виникнення в результаті хімічного зв'язку поверхневих міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ з желатиною і фотохімічної реакції (3.15) центрів $\{Ag_{in}^0J^+\}$, $n = 1, 2$, які відповідають за спад квазістаціонарного рівня зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I), розподілених в желатині при додатковій адсорбції на поверхні ЕМК барвника. Для відповіді на це питання нами досліджено вплив ІЧ світла на рівень зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I), розподілених в желатині під час дії збуджуючого світла.

3.4.4. Вплив ІЧ світла на стоксову зелену люмінесценцію ЕМК AgBr(I) під час дії збуджуючого світла

Описані в розділі 3.4.1 експерименти відносяться до вимірювань спектрального розподілу "спалаху" стоксової люмінесценції в ЕМК AgBr(I) стимульованою дією ІЧ світла з $\lambda_{\text{ІЧ}} \geq 1000$ нм після вимкнення збуджуючого світла ртутної лампи $\lambda = 365$ нм (рис. 3.15,а). При накладенні ІЧ світла ($\lambda_{\text{ІЧ}} \geq 1000$ нм) на стоксову зелену люмінесценцію ЕМК AgBr(I) під час дії збуджуючого світла з області власного поглинання ЕМК AgBr(I), коли інтенсивність люмінесценції вийшла на стаціонарний, або на квазістаціонарний рівень, характеризується складною кінетикою, яка також залежить від того в якому середовищі розподілені ЕМК AgBr(I) (рис. 3.15,б).

Для ЕМК AgBr(I) в ПВС тип-Б, під впливом ІЧ світла спочатку спостерігається "спалах" інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції, а потім йде зниження інтенсивності, нижче стаціонарного рівня обумовленого дією збуджуючого світла - т. з. «гасіння» люмінесценції (рис. 3.15,б крива 1). Після припинення дії ІЧ світла для стаціонарного рівня інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції спостерігається короткочасне зниження рівня інтенсивності т. з. «обернений спалах» і потім інтенсивність люмінесценції відновлюється.

Для ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині (емульсія тип-А) "спалах" інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції не спостерігається і з моменту включення ІЧ підсвічування відбувається зменшення інтенсивності стоксового зеленого свічення на $\lambda = 560$ нм, саме «гасіння». Після припинення дії ІЧ світла стаціонарний рівень інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції також відновлюється (рис. 3.15,б кр. 2).

Для детальнішого вивчення впливу ІЧ світла на кінетику зміни інтенсивності стоксової люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм в ЕМК AgBr(I) в желатині тип-А при збудженні її світлом з $\lambda = 450$ нм нами проведені дослідження залежності кінетики від довжини хвилі ІЧ підсвічування в діапазоні від 800 до 1500 нм.

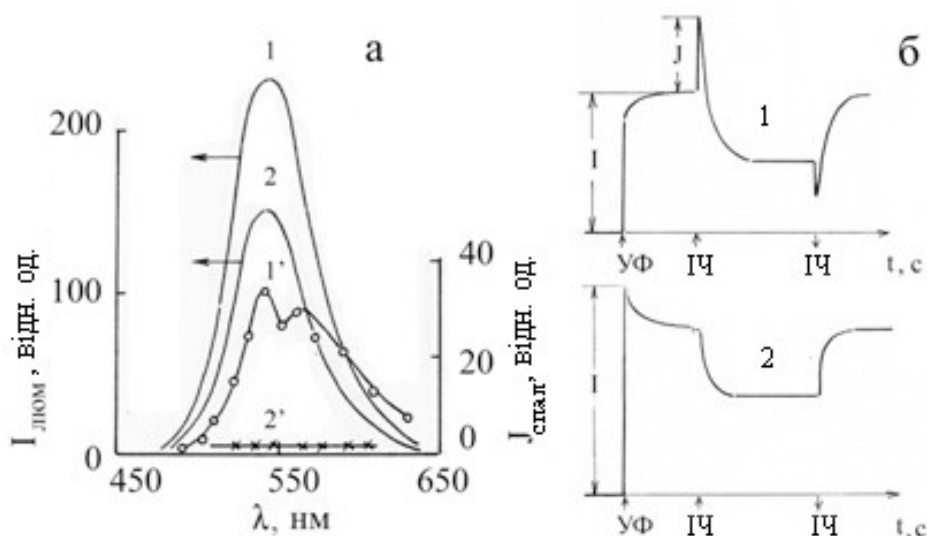


Рис. 3.15 а) Спектри низькотемпературної ($T = 77$ К) стоксової зеленої люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) ЕМК AgBr(I) при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм (1, 2) і спектральний розподіл величини «спалаху» люмінесценції у відсутності збуджуючого світла ($J_{\text{стал}}$) під впливом ІЧ вимномінювання ($\lambda_{\text{ІЧ}} \geq 1000$ нм) (1', 2') ЕМК AgBr(I) в ПВС тип-Б (1, 1') і ЕМК AgBr(I) в желатині тип-А (2, 2')

б) Кінетики зміни інтенсивності люмінесценції ЕМК AgBr(I) на $\lambda = 560$ нм при дії збуджуючого світла з $\lambda = 450$ нм та додаткового ІЧ підсвічування ($\lambda_{\text{ІЧ}} \geq 1000$ нм) в залежності від зв'язуючого: 1 - ПВС тип-Б; 2 - желатині тип-А.

Моменти вмикання збуджуючого світла і вмикання та вимикання ІЧ підсвічування вказані стрілками ($\uparrow \downarrow$)

У розділі 3.4.1 було встановлено, що відновити «спалах» стоксового зеленого свічення ЕМК AgBr(I) розташованих в желатині можливо введенням відповідних барвників. З цією метою нами в ЕМК AgBr(I) на желатині був введений катіонний барвник десенсибілізатор N, N, N', N' -тетраметілтіонінахлоридтригідрат, 3,7-бісдіметіламінофенотіоціаніт хлорид і аніонний барвник пірідіновая сіль 3,3' - ді-γ-сульфопропіл -

9-етіл- 4, 5, 4', 5, 5'- дібензотіакарбоціанінбетаїна в концентрації $C_{Br} = 10^{-6}$ моль Бр/моль AgBr.

В результаті кінетика зміни інтенсивності стоксової смуги люмінесценції з $\lambda_{max} = 560$ нм в ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині тип-А так як і для ЕМК AgBr(I) розподілених в ПВС тип-Б, супроводжується як «спалахом», так і «гасінням» в залежності від довжини хвилі $\lambda_{IЧ}$ підсвічування.

Вимірювання проводили на змінному струмі з частотою слідування П-імпульсів збуджуючого світла ≈ 800 Гц (п. 2.7).

Як показали дослідження максимальних значень «спалаху» і «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції стимулюються ІЧ світлом різного спектрального складу рис. 3.16.

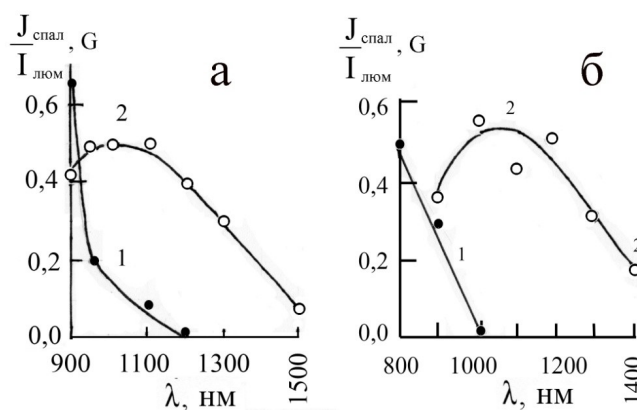


Рис. 3.16. Для низькотемпературного ($T=77$ К) стоксового зеленого свічення ЕМК $AgBr_{1-x}I_x$ ($x = 0,03$) ($\lambda_{max}=560$ нм) на желатині тип-А показана залежність величини відносного "спалаху" $J_{спал}/I_{люм}$ (1) і відносного "гасіння" $G = (I_0 - I_{min}) / I_0$ (2) від довжини хвилі стимулюючого ІЧ світла під час дії збуджуючого світла з $\lambda = 450$ нм :

а) В емульсію тип-А з додатково введений десенсибілізатором N, N, N',N'- тетраметілтїонінахлоридтригідрата, 3,7 – бісдіметіламіно фенотїоціаніт хлорид $C_{Br} = 10^{-6}$ моль Бр/ моль AgBr.

б) В емульсію тип-А додатково введений аніонний барвник сенсibilізатор пірідинова сіль 3,3'-ді- γ -сульфопропіл - 9-етіл- 4,5,4',5'-дібензотіакарбоціанінбетаїна $C_{Br} = 10^{-6}$ моль Br/ моль AgBr.

Максимальне значення відносної величини «спалаху» $J_{спал}/I_{люм}$, де $I_{люм}$ - інтенсивність свічення, коли люмінесценція виходить на стаціонарний рівень при дії додаткового ІЧ підсвічування спостерігається в діапазоні 800 – 900 нм, а максимальне "гасіння" $G = (I_0 - I_{min}) / I_0$, де I_0 – максимальна інтенсивність свічення у момент досягнення квазістаціонарного рівня, I_{min} - інтенсивність свічення, коли люмінесценція виходить на мінімальний стаціонарний рівень, в області 900 – 1100 нм.

На підставі отриманих результатів можна дійти висновку, що за "спалах" стоксової зеленої люмінесценції під дією ІЧ світла у ЕМК AgBr(I) розподілених в желатині, як у відсутності збуджуючого світла, так і при його дії відповідають срібні центри атомної молекулярної міри дисперсності, з глибоким рівнем залягання, які виникають на поверхні ЕМК в результаті взаємодії з адсорбованою желатиною.

Що до «гасіння» стаціонарного рівня інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) під дією ІЧ світла за наявності збуджуючого світла, то пояснити його виникнення, так як і «втому» стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I), наявністю комплексів поверхневих міжвузлових іонів срібла, що виникають при взаємодії з желатиною, не можливо, оскільки «гасіння» стаціонарного рівня інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) спостерігається і у відсутності желатини (рис. 3.15,б).

Якщо врахувати, що «втома» стоксової зеленої люмінесценції залежить від домішки іонів йоду в ЕМК AgBr(I) то, в результаті взаємодії поверхні ЕМК з желатиною виникає срібло атомно-молекулярної міри дисперсності поблизу парних йодних центрів $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ де $n = 2$, що зумовлює рекомбінацію локалізованих електронів і дірок, які визначають

свічення з $\lambda_{\max} = 750$ нм, а це, у свою чергу, викликає гасіння смуги люмінесценції $\lambda_{\max} = 560$ нм, яка виникає при рекомбінації в донорно-акцепторній парі $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$ при $n = 1$, так як в цих центрах рекомбінація відбувається з одними і тими ж дірками, локалізованими на парних йодних центрах, і все залежить від того, які центри у першу чергу локалізують вільні електрони із ЗП. Звертає на себе увагу виникнення зворотного спалаху в зеленій люмінесценції після зняття ІЧ підсвічування (рис. 3.15,б), це можливо лише у тому випадку, коли після зняття ІЧ електрони локалізуються в першу чергу на сріблі Ag_{in}^+ ($n=2$) що викликає швидке зниження рівня свічення «загашеної» люмінесценції т. з. – «обернений спалах».

Висновки до третього розділу

При розгляді результатів цього розділу, можна зробити висновок, що визначну роль в поведінці кінетики люмінесценції, температурному «гасінні» інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I), в структурі центрів люмінесценції і їх температурно-стимульованому перетворенні, грають міжвузлові іони срібла Ag_i^+ .

1. Взаємодія Ag_i^+ з парним йодним центром $I_a^- I_a^-$ в ЕМК AgBr(I) призводить до виникнення донорно-акцепторного центру $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$. Локалізація на цьому центрі нерівноважного електрона і дірки і подальша їх тунельна рекомбінація у збудженому центрі $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$ супроводжується виникненням кванта зеленої люмінесценції. Стоксова зелена люмінесценція ЕМК AgBr(I) має складну структуру і зумовлена перекриттям як мінімум двох смуг свічення з максимумами на $\lambda \approx 545$ нм і $\lambda \approx 560$ нм. Короткохвильове свічення з $\lambda_{\max} \approx 545$ нм пов'язане з люмінесценцією локалізованого на молекулярному парному йодному центрі $(I_2^-)_{aa}$ екситону, або тунельним переходом з випромінюванням у

$\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$ на грані $\{100\}$ а довгохвильове з $\lambda_{max} \approx 560$ нм - з тунельним переходом у $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$ на грані $\{111\}$.

2. Температурне «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції з енергією активації $\varepsilon \approx 0,05$ еВ що обумовлено або термічною іонізацією центрів локалізації нерівноважних електронів, у тому числі і локалізованого на парному йодному центрі $I_a^- I_a^-$ екситону, рекомбінація якого супроводжується зеленою люмінесценцією, або з енергією активації переміщення поверхневого міжвузлового іона срібла Ag_i^+ . Температурне «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції з енергією активації $\varepsilon \approx 0,14$ еВ визначається іонним механізмом і відбувається з енергією активації $\varepsilon \approx 0,14$ еВ, яка співпадає з енергією переміщення міжвузлового іона срібла $\varepsilon = 0,11 - 0,16$ еВ в об'ємі ЕМК.

3. Центри $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ в результаті фотохімічної реакції з Ag_i^+ забезпечують виникнення і еволюцію срібних центрів молекулярно-кластерної дисперсності в структурному дефекті $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ при $n = 2,3$. Ця фотохімічна реакція відповідає за «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) і може розглядатися як один з можливих механізмів утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I) а центри $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ є центрами світлочутливості. Центри $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ де $n = 2$ також є центрами тунельної рекомбінації нерівноважних електронів і дірок з максимумом свічення на $\lambda \approx 750$ нм інтенсивність якої значно нижча ніж для центрів $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$.

4. При $T = 77$ К поверхневі міжвузлові іони срібла Ag_i^+ у відмінності від міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ розташованих в об'ємі ЕМК AgBr(I) контролюють кінетику і інтенсивність стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I), активно взаємодіють з желатиною, та утворюють з нею хімічний зв'язок, який полягає у відновленні поверхневих міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ до атомів Ag_i^0 з утворенням центрів $\{Ag_i^0 J^+\}$. Утворення $\{Ag_i^0 J^+\}$ переважно відбувається поблизу парних йодних центрів ЕМК AgBr(I) і, в результаті фотохімічної реакції з міжвузловими Ag_i^+ , які

мають більшу поверхневу рухливість, ніж в об'ємі ЕМК AgBr(I), та забезпечують виникнення і еволюцію срібних центрів молекулярно-кластерної дисперсності в поверхневому структурному дефекті $\{Ag_{in}^0 J^{+}\}$ при $n = 2, 3$. Ця фотохімічна реакція відповідає за ефект «втоми» стоксові зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr (I).

5. Для інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) за наявності збуджуючого світла та під дією додаткового ІЧ світла виникає «гасіння» стаціонарного рівня, що пояснюється наявністю комплексів поверхневих міжвузлових іонів срібла, що зумовлено взаємодією, з желатиною. Якщо рекомбінація відбувається з дірками локалізованими на парних йодних центрах то, для смуги люмінесценції $\lambda_{max}=560$ нм рекомбінація в області $\lambda_{max}=750$ нм відбувається як «гасіння» стаціонарного рівня інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції $\lambda_{max}=560$ нм в ЕМК AgBr(I) в присутності желатини.

6. Спостереження за люмінесценцією ЕМК AgBr(I) показало також різнобічний вплив зв'язуючого, барвників, антивуалентів, суперсенсibiliзаторів і кисню на генераційно-рекомбінаційні процеси у ЕМК AgBr(I), що дозволяє впливати на протікання фізико-хімічних реакцій желатини з поверхнею ЕМК AgBr(I).

РОЗДІЛ 4

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ ФОТОЗБУДЖЕННЯ ЕМК AgBr(I) СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ БАРВНИКОМ

Добре відомо [1, 2, 3, 8, 58, 197], що власна світлочутливість ЕМК AgBr(I) лежить в ультрафіолетовій частині спектру і захоплює видиму область лише до 490 нм.

Найбільш ефективним способом розширення діапазону спектральної чутливості ЕМК AgBr(I) на видиму і ближню ІЧ частини спектру є адсорбція на їх поверхні барвників, які поглинають світло необхідних довжин хвиль [304]. Існує велика кількість барвників мінерального і органічного походження, які адсорбуються на поверхні ЕМК AgBr(I), та ефективно поглинають світло у видимому і ближньому інфрачервоному ділянках спектру (див. розділ 3.4.1). Слід зазначити також, що барвники адсорбуються на поверхні ЕМК AgBr(I) в різних станах, молекулярному, яке умовно позначають як М, і агрегованих (полімолекулярних формах) - Н, J і т. ін. [1, 58, 294].

Як було сказано в розділі 1.7, найважливішою проблемою спектральної сенсibilізації ЕМК AgBr(I) барвниками є існування «дефіциту енергії», яку можна сформулювати так: яким чином при поглинання світла барвником, з енергією фотона меншою ширини $33 \text{ AgBr(I)} \sim 2,6 \text{ eV}$ можуть бути створені ЦПЗ. Для цього, в першу чергу, необхідно з'ясувати яким чином при поглинанні світла барвником адсорбованим на поверхні ЕМК AgBr(I) (у молекулярному чи агрегованих станах), виникають нерівноважні електрони, які потрапляють на центри світлочутливості ЕМК AgBr(I). При цьому виникає потреба визначити релаксаційні і рекомбінаційні процеси в системі ЕМК AgBr(I) - барвник що впливають на виникнення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I).

4.1. Існуючі механізми антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) ($T = 77\text{ K}$) при поглинанні світла адсорбованим барвником

В розділі 3 нами висловлено припущення про те, що одним з можливих механізмів утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I) є механізм, в якому центри світлочутливості є донорно-акцепторні пари $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де n дорівнює 1 чи 2. Рекомбінація нерівноважних електронів і дірок, що виникли при збудженні ЕМК AgBr(I) світлом з області власного поглинання з $\lambda \leq 450\text{ нм}$ на центрах $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1$, супроводжується стоксовою люмінесценцією з $\lambda_{\max} \approx 560\text{ нм}$, а на центрах $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$ – стоксовою люмінесценцією з $\lambda_{\max} \approx 750\text{ нм}$.

У 1967 р. Овсянкін і Феофілов [305] встановили, що при поглинанні світла барвником, адсорбованим на поверхні ЕМК AgHal (енергія поглинутого кванта $h\nu_1$), можливо виникнення люмінесценції ЕМК AgHal (енергія кванта люмінесценції $h\nu_2$), причому $h\nu_2 > h\nu_1$. Це явище отримало назву антистоксової люмінесценції галогенідів срібла при поглинанні світла адсорбованим барвником. Особливості і механізми якого обговорювалися у ряді робіт [6 - 8, 30, 176, 246, 305-310]. Пропоновані в [7, 8, 30, 127, 212, 311] механізми виникнення антистоксової люмінесценції неоднозначні та носять загальний характер.

Так в [176, 312] антистоксова люмінесценція розглядається як вид кооперативної люмінесценції, коли один квант антистоксової люмінесценції виникає при поглинанні двох квантів світла, наприклад, J-агрегатів барвника, адсорбованих на різних дефектах поверхні ЕМК AgHal. Ці J- агрегати поглинають приблизно в одній і тій же частині спектру, але енергетичні рівні їх основного (S_0) і першого збудженого (S_1) станів, залежно від природи дефектів на яких вони адсорбовані на поверхні ЕМК AgHal, займають різне положення відносно енергетичних зон галогеніду срібла. Приблизне положення енергетичних рівнів J-

агрегатів залежно від природи дефектів, на яких вони адсорбовані на поверхні ЕМК AgHal, позначені умовно J_1 і J_2 і показані відносно енергетичних зон галогеніду срібла на рис. 4.1.

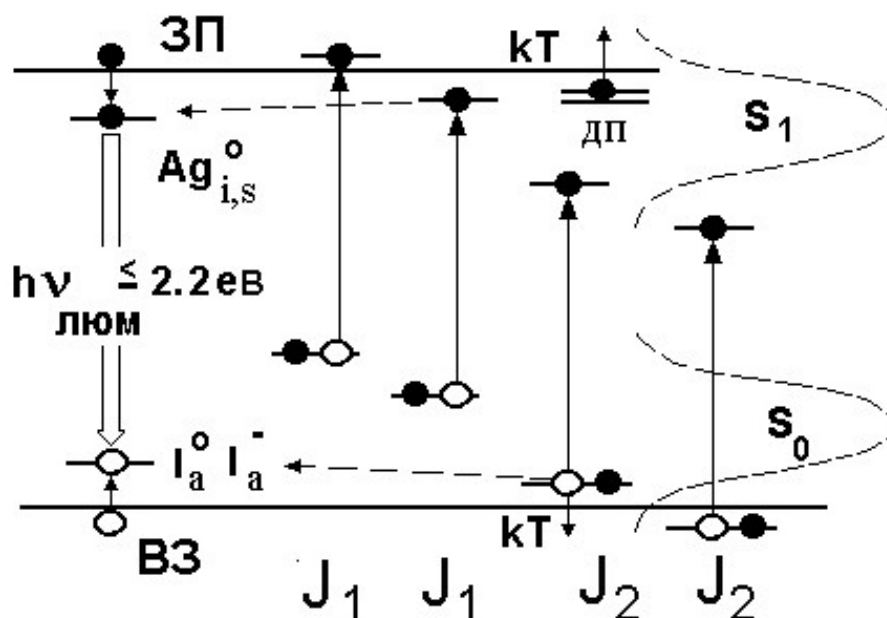


Рис. 4.1. Схематичне зображення виникнення антистоксової зеленої люмінесценції на центрі $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ у ЕМК AgBr(I) при збудженні енергетичних рівнів J_1 - і J_2 - агрегатів барвника адсорбованих на їх поверхні. Можливий розподіл енергетичних рівнів основного S_0 і збудженого S_1 станів показані штриховими лініями. Позначення kT відображає термічно стимульований перехід; ДП - дрібні пастки електронів; ЗП - зона провідності; ВЗ - валентна зона ЕМК AgBr(I).

У даному випадку рис. 4.1 поява електрона в ЗП ЕМК AgBr(I) буде пов'язана з поглинанням світла J_1 - агрегатом, а виникнення дірки у ВЗ з поглинанням світла J_2 - агрегатом. Після того, як електрон і дірка прорекомбінують на центрі $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n=1$, з випромінюванням зеленого кванта антистоксової люмінесценції на поверхні ЕМК AgBr(I) залишаються заряджені агрегати барвника J_1^+ і J_2^- подальша доля яких в роботі не обговорюється. Окрім цього такий запропонований механізм

виникнення антистоксової люмінесценції галогенідів срібла, пов'язаний з поглинанням світла J_1 - і J_2 - агрегатами барвника, не дозволяє пояснити можливість збудження антистоксової люмінесценції ЕМК γ - AgI, який ми спостерігали експериментально.

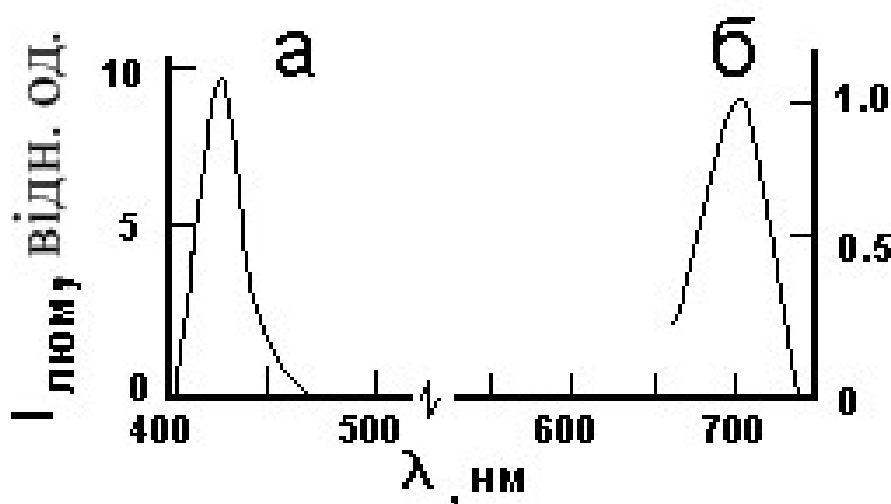


Рис. 4.2. Спектри низькотемпературної ($T=77$ К) антистоксової люмінесценції (а) і збудження антистоксової люмінесценції (б) ЕМК γ - AgI з адсорбованим на їх поверхні барвником пірідинова сіль 3,3'-ді γ -сульфопропіл - 9-етил- 4,5,4',5'-добензотіакарбоцианінбетаїна:

а) Спектр антистоксової люмінесценції при збудженні світлом з $\lambda = 700$ нм

б) Спектр збудження люмінесценції при $\lambda_{\max} = 425$ нм.

У випадку ЕМК γ -AgI при $T = 77$ К, антистоксова люмінесценція ЕМК γ -AgI (смуга з $\lambda_{\max} = 425$ нм [312]) може бути збуджена навіть при поглинанні кванта з енергією 1,6 еВ ($\lambda = 700$ нм) рис. 4.2.

Для виникнення вказаної антистоксової люмінесценції потрібне створення електрона в ЗП і дірки у ВЗ γ - AgI (при рекомбінації носіїв заряду утворюється екситон, випромінювальний розпад якого і визначає появу даної смуги).

Якщо, у цьому випадку припустити, що антистоксова люмінесценція виникає при поглинанні світла різними типами J- агрегатів барвника, то, виходячи зі схеми Пенера-Гілмана [176] рис. 4.1, слід прийняти, що ширина розподілу енергетичних рівнів цих J- агрегатів (ΔE) має бути не менше 1,3 еВ (ширина забороненої зони γ - AgI при 77 К дорівнює 2,9 еВ, тому $\Delta E = 2,9 \text{ еВ} - 1,6 \text{ еВ} = 1,3 \text{ еВ}$). Знайдена величина $\Delta E = 1,3 \text{ еВ}$ істотно перевищує значення $\Delta E \leq 0,6 \text{ еВ}$, яке приймається у багатьох роботах (див., наприклад [1, 56]).

Таким чином, приведені результати ставлять під сумнів можливість залучення схеми Пенера-Гілмана [181] рис. 4.1 для пояснення появи антистоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) при збудженні її світлом з області поглинання J-агрегату барвника, адсорбованого на його поверхні.

Автори робіт [7, 30, 308, 313] розвивають двухфотонно – ступіневий механізм антистоксової люмінесценції у AgHal, при якому, один фотозбуджений барвник відновлює іон срібла до атома, катіон-радикала барвника Br^+ , який при цьому утворюється, віддає дірку у ВЗ AgHal, а інший фотозбуджений барвник, що взаємодіє з раніше отриманим атомом срібла, передає йому свою енергію збудження що обумовлює перехід електрону в ЗП AgHal.

Проте, яким чином енергія збудження барвника передається атому срібла, в роботі не уточнюється і це питання залишається відкритим.

Відсутність єдиного підходу в поясненні механізму виникнення однієї і тієї ж смуги антистоксової люмінесценції при інтерпретації своїх експериментальних даних приводить авторів [7, 8, 30, 176, 308, 313] до суперечливих висновків, що не дає можливості оцінити роль і ефективність барвників при використанні їх для різних практичних застосувань і в першу чергу, як спектральних сенсibilізаторів ЕМК AgHal.

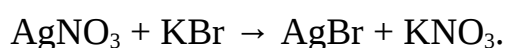
Усе вищенаведене і стало основою для проведення нашого дослідження, метою якого стало з'ясування механізму електронно-діркових процесів при виникненні антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I), що сенсibilізована барвником.

Усунення протиріч, що виникають при інтерпретації експериментальних результатів по антистоксовій люмінесценції у ЕМК AgBr(I), дозволить також пояснити яким чином, нерівноважні електрони і дірки, що виникли при поглинанні світла барвником, адсорбованим на поверхні ЕМК AgBr(I), потрапляють на центри світлочутливості ЕМК AgBr(I).

4.2. Пропоновані механізми антистоксової люмінесценції ЕМК AgHal (T= 4,2 і 77 K)

Для вивчення механізму антистоксової люмінесценції в ЕМК AgHal нами були вибрані два типи однорідних емульсій:

тип-А ЕМК AgBr, отримані в желатиновому розчині (7 мол. %) методом контрольованої двохструменевої емульсифікації по реакції подвійного обміну

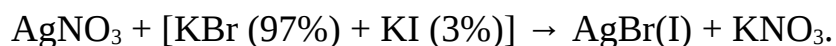


Середній розмір МК складає $\bar{d} \approx 0,24$ мкм.

Слід зазначити що, незважаючи на використання для емульсифікації реактивів марки о. с. ч., сіль KBr завжди містить неконтрольовані гомологічні домішки I^- і Cl^- перша з яких вносить істотний вклад в люмінесценцію ЕМК AgBr [306].

Щоб наочно уявити роль йодних центрів свічення в люмінесценції ЕМК AgBr, нами синтезована емульсія, що містить контрольований домішок йоду;

тип-Б ЕМК AgBr(I) отримані в желатиновому розчині (7 мол. %) методом контрольованої двохструменевої емульсифікації по реакції подвійного обміну при поданні 1 N розчинів AgNO₃ і KBr (3 мол % KI) із швидкістю 6,0 мл/хв при температурі 60° С і pAg=8,7



У готових емульсіях додаванням розчинів KBr або AgNO₃, pBr доводили до 2, по електронно-мікроскопічних дослідженнях, середній розмір кубічних МК $\bar{d} \approx 0,24$ мкм. Зміст галогеніду срібла в готовій емульсії складає 0,31 г-моль/л.

Спектральна сенсibiлізація емульсій тип-А і тип-Б проводилась аніонним панхроматичним J - агрегуючим Br – піридиною сіллю 3, 3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етіл- 4, 5, 4', 5' - дібензокарбоціанінбетаїна. Відомо [163, 187], що при концентрації барвника $C_{Br} \geq 10^{-4}$ моль Br/ моль AgBr в емульсії окрім молекул М виникають полімолекулярні форми барвника Н- і J- агрегати, що призводить до виникнення нових смуг поглинання і люмінесценції.

Дослідження антистоксової люмінесценції при $T \approx 4,2$ К були проведені в НДІ фізики АН України на спектрофлуориметрі MPF - 4 фірми "Hitachi".

На рис. 4.3, представлені спектри свічення емульсії тип-А при $T \approx 4,2$ К, виміряний при збудженні світлом з $\lambda \approx 360$ нм у флуоресцентному режимі. У спектрі емульсії тип-А без Br (рис. 4.3 крива 1) спостерігаються смуги свічення: $\lambda_{\max} \approx 465, 495$ та 595 нм. Як вже було сказано в розділі 3 найбільш інтенсивна смуга свічення з $\lambda_{\max} \approx 495$ нм, зумовлена неконтрольованою гомологічною домішкою іонів йоду I_a^- , що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки AgBr [60], смуга з $\lambda_{\max} \approx 595$ нм відноситься до свічення парних галоїдних центрів змішаного складу $\text{Br}_a^0 I_a^-$ [302]. Структура центру, що зумовлює свічення в області $\lambda_{\max} \approx 465$

нм остаточно не встановлена, передбачається, що це свічення парного центру типу $\text{Cl}_a^0\text{I}_a^-$, $\text{Cl}_a^0\text{Br}_a^-$ [314].

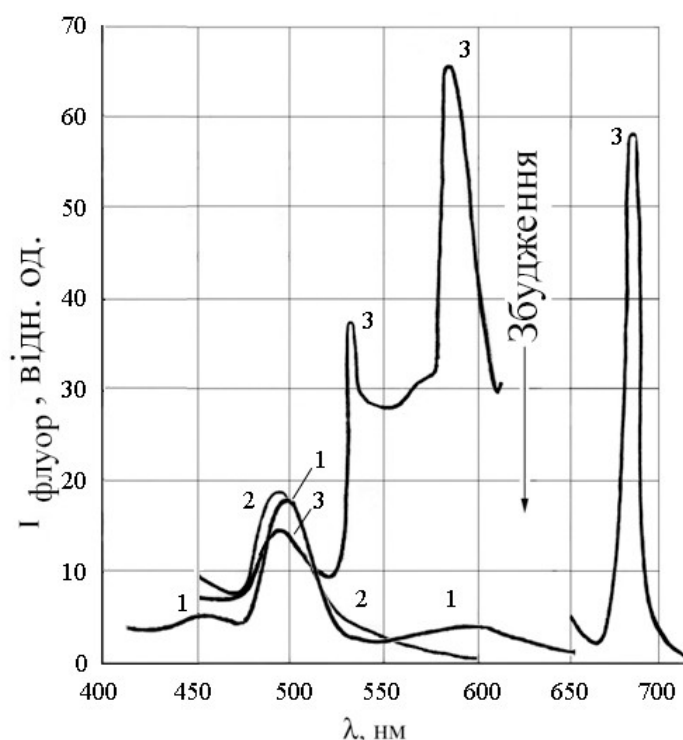


Рис. 4.3. Спектри флуоресценції емульсії тип-А при $T \approx 4,2$ К без барвника (1), та з Бр ($C_{\text{Br}} \approx 10^{-4}$ моль Бр/моль AgBr) (2, 3). Спектри флуоресценції, отримані при збудженні світлом довжини хвилі λ (нм) : 1, 2 - 360; 3 - 630.

Свічення емульсії тип-А що містить Бр ($C_{\text{Br}} \approx 10^{-4}$ моль Бр/моль AgBr) при $T \approx 4,2$ К, і збудженні її світлом $\lambda \approx 360$ нм, характеризується спектром подібним до спектру емульсії тип-А без Бр (рис. 4.3, крива 2), проте свічення парних (Br^0I^-) центрів в порівнянні з емульсією тип-А без Бр майже не реєструється (порівняй рис. 4.3 криві 1 і 2).

При збудженні світлом з області поглинання молекул Бр $\lambda \approx 630$ нм свічення характеризується наявністю чотирьох смуг флуоресценції (рис. 4.3, крива 3), за які відповідають наступні центри (див. розділ 3):

поодинокі іони йоду I_a^- у вузлах кристалічної ґратки ЕМК AgBr ($\lambda_{\max} \approx 495$ нм), Н-агрегати Br ($\lambda_{\max} \approx 545$ нм), $Br_a^0 I_a^-$ – центри ($\lambda_{\max} \approx 595$ нм) і, нарешті, J- агрегати Br ($\lambda_{\max} \approx 670$ нм) [18, 163].

Слід особливо відзначити, що свічення поодиноких іонів йоду I_a^- , Н-агрегатів Br, і інтенсивне свічення змішаних йодобромних центрів спостерігається у антистоксовому варіанті збудження. Якщо антистоксове свічення центрів I_a^- і $Br_a^0 I_a^-$ спостерігалось і раніше [90, 309], то антистоксове свічення Н-агрегатів Br при збудженні з області поглинання молекул Br спостерігається нами уперше.

Таким чином для емульсії тип-А, при $T \approx 4,2$ К з чотирьох смуг свічення при збудженні світлом з області поглинання молекул Br: дві смуги пов'язані з наявністю неконтрольованої домішки іонів йоду в ЕМК AgBr, а дві смуги свічення відносяться до агрегатів Br, які приймають участь у трансформації молекул Br до його Н- і J- агрегатів.

Подібної передачі фотозбудження від J- агрегату до молекул Br не спостерігається, так як свічення молекул Br при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів Br, при $T \approx 4,2$ К, відсутнє.

З вище приведених даних походить що, при передачі фотозбудження від барвника до ЕМК AgBr основну роль грає неконтрольована домішка йоду в ЕМК AgBr, для того, щоб цей процес зробити контрольованим подальші дослідження проводилися при $T = 77$ К на емульсії тип-Б.

Вимірювання спектрів як збудження так і люмінесценції емульсій при $T \geq 77$ К проводилися нами при збудженні П-подібними світловими імпульсами у «фосфоресцентному» режимі за методикою і на установці що описані у розділі 2.8.

На рис. 4.4 представлені спектри ($T = 77$ К) люмінесценції і збудження люмінесценції емульсії тип-Б як барвника, так і без нього.

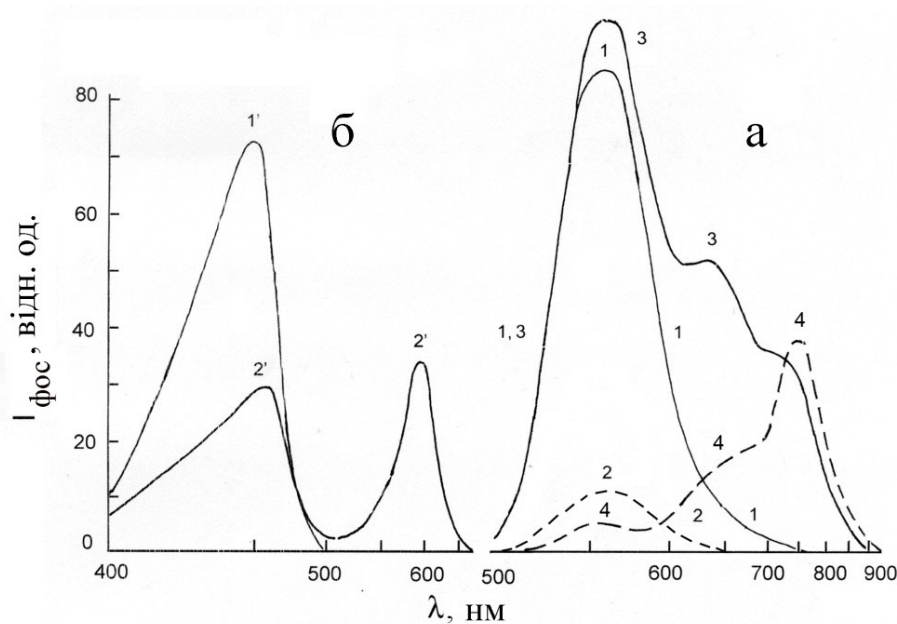


Рис. 4.4. Спектри низькотемпературної ($T=77\text{ K}$) люмінесценції (а) і збудження люмінесценції (б) емульсії тип-Б з концентрацією введенного барвника C_{Br} (моль Br/моль AgBr): 1, 2, 1' – 0; 3, 4, 2' – 10^{-5} :

а) Спектри люмінесценції 1 – 4 записані при збудженні світлом з $\lambda = 450\text{ нм}$ для спектрів 2, 4 додатково було використано ІЧ світло ($\lambda_{IЧ} > 1000\text{ нм}$),

б) Спектри збудження записані для люмінесценції на λ_{max} (нм) : 1' – 560; 2' – 750.

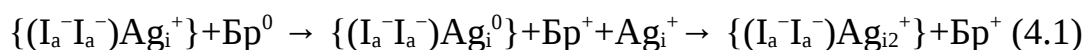
Для зразка без барвника (див. розділ 3) спостерігається одна смуга люмінесценції з $\lambda_{max} = 540 - 570\text{ нм}$, зумовлена наявністю центрів $\{I_a^- I_a^- Ag_i^+\}$ (рис. 4.4,а, крива 1), спектр збудження якої з краю області власного поглинання галогеніду срібла характеризується максимумом при $\lambda = 450 - 470\text{ нм}$ (рис. 4.4,б, крива 1').

Під дією додаткового ІЧ світла ($\lambda_{IЧ} > 1000\text{ нм}$) для стаціонарного рівня свічення в зеленій ділянці спектру з $\lambda_{max} = 540 - 570\text{ нм}$ спостерігається зниження інтенсивності – "гасіння" люмінесценції (рис. 4.4,а, крива 2 – пунктир).

У спектрі люмінесценції емульсії тип-Б з введеним барвником малої концентрації ($C_{Br} = 10^{-5}$ моль Br/моль AgBr при $pBr = 2$) при збудженні світлом з краю області власного поглинання ЕМК AgBr(I) ($\lambda = 450$ нм), окрім зеленої смуги свічення з $\lambda_{max} = 540 - 570$ нм, що зумовлена наявністю центрів $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ спостерігаються дві додаткові смуги з $\lambda_{max} \approx 640$ нм і $\lambda_{max} \approx 750$ нм (рис. 4.4,а, крива 3).

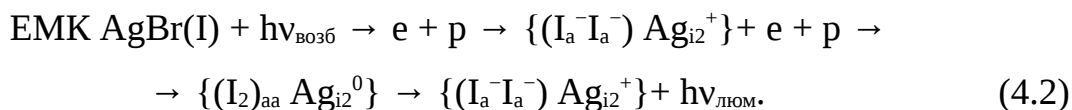
Згідно з роботами [21, 22, 175, 177], смуга люмінесценції з $\lambda_{max} \approx 640$ нм зумовлена аномально уповільненою флуоресценцією (АУФ) барвника адсорбованого на поверхні ЕМК AgBr(I) в молекулярному стані ($M_{АУФ}$).

За нашими даними [22 – 25, 301, 302, 315] смуга люмінесценції з $\lambda_{max} = 750$ нм пов'язана з наявністю в ЕМК AgBr(I) центрів $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$ (см розділ 3), утворення яких при адсорбції барвника на поверхні ЕМК AgBr(I) відбувається за схемою:



де Ag_i^+ - міжвузловий іон срібла.

В цьому випадку при збудженні з краю смуги власного поглинання ЕМК AgBr(I) люмінесценції з $\lambda_{max} \approx 750$ нм може бути описана наступною схемою:



У спектрах збудження люмінесценції смуг з $\lambda_{max} \approx 640$ і 750 нм з'являється додаткова смуга з $\lambda_{max} \approx 600$ нм (рис. 4.4,б крива 2'), яка відповідає поглинанню молекулярного барвника. Для зеленої смуги люмінесценції, при цій концентрації барвника, збудження характеризується як і раніше тільки одним максимумом в спектрі збудження $\lambda = 450 - 470$ нм. Антистоксового зеленого свічення при

збудженні світлом з області поглинання молекулярного барвника не спостерігається.

При збудженні зразка світлом $\lambda = 450$ нм і при дії додаткового ІЧ підсвічування ($\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм) смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} \approx 550$ і 640 нм зазнають зниження інтенсивності – «гасіння» люмінесценції, а смуга $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм - збільшення інтенсивності – «розгоряння» люмінесценції (рис. 4.4,а, крива 4 - пунктир).

При підвищенні концентрації введеного в емульсію тип-Б барвника на порядок ($C_{\text{Br}} = 10^{-4}$ моль Бр/моль AgBr рBr = 2) збудження зеленої люмінесценції парних йодних центрів $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570$ нм (рис. 4.5,б, крива 1') характеризується вже не одним а двома максимумами при $\lambda = 450 - 470$ нм, зумовленого власним поглинанням ЕМК AgBr(I) і при $\lambda = 670 - 690$ нм, що відповідає поглинанню об'єднання молекул барвника у J- агрегати [26, 316].

При збудженні ЕМК AgBr(I) монохроматичним світлом з області поглинання J- агрегатів барвника ($\lambda_{\text{max}} \approx 680$ нм), в спектрі люмінесценції (рис. 4.5,а крива 3) спостерігаються чотири смуги свічення: смуга $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрів $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570$ нм, аномально уповільнена флуоресценція молекулярного барвника $M_{\text{АУФ}}$ $\lambda_{\text{max}} = 610 - 640$ нм, смуга люмінесценції, зумовлена наявністю $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i2}^+\}$ центрів $\lambda_{\text{max}} \approx 750$ нм, а також смуга з $\lambda_{\text{max}} \approx 800$ нм.

Спектральне положення смуги з $\lambda_{\text{max}} \approx 800$ нм співпадає з максимумом фосфоресценції молекулярного барвника в желатині, при збудженні із області поглинання молекулярного барвника з $\lambda_{\text{max}} \approx 600$ нм.

З іншого боку відомо [18, 163], що барвник в J- агрегованому стані в желатині, а також молекулярний барвник у ЕМК AgBr(I), перший збуджений рівень (S_1) якого знаходиться в ЗП ЕМК, не фосфоресціюють. Це дає нам змогу вважати, що смуга пов'язана з фосфоресценцією молекулярного барвника ($M_{\text{Ф}}$), адсорбованого на поверхні його J- агрегату. В цьому випадку відбувається перехід електрона з першого синглетного

рівня (S_1') барвника в J- стані безпосередньо на триплетний рівень (T) молекулярного барвника а потім, завдяки перелокалізації дірки з основного рівня (S_0') J- агрегату барвника на основний рівень (S_0) молекулярного барвника, і подальша їх рекомбінація.

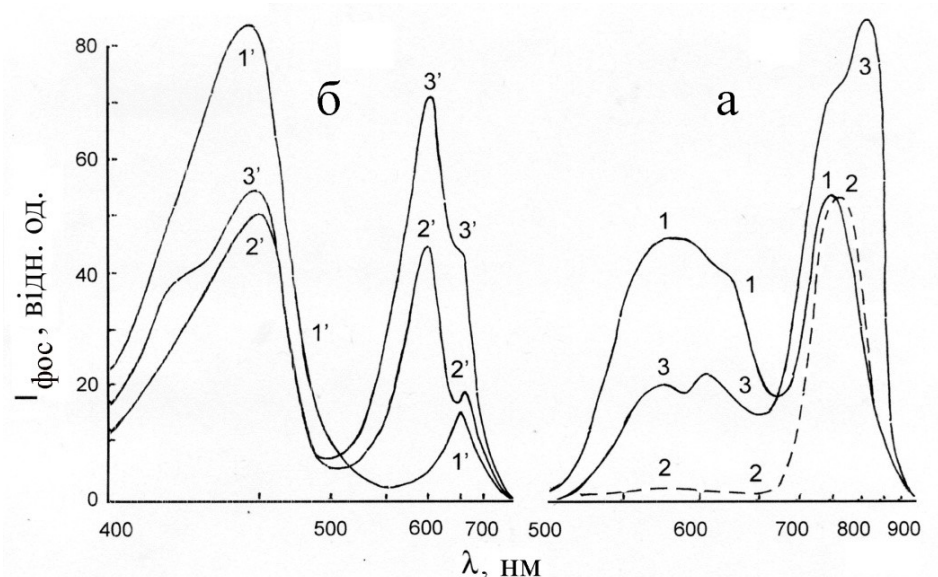


Рис. 4.5. Спектри низькотемпературної ($T=77\text{ K}$) люмінесценції (а) і збудження люмінесценції (б) емульсії тип-Б з концентрацією введеного Бр ($C_{\text{Br}} = 10^{-4}$ моль Бр/моль AgBr) (рBr 2):

а) Спектри люмінесценції записані при збудженні світлом довжини хвилі λ (нм): 1, 2 - 450; 3 - 680 для спектру 2 додатково використано ІЧ підсвічування ($\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000\text{ нм}$)

б) Спектри збудження записані для люмінесценції з λ_{max} (нм): 1' - 560; 2' - 750; 3' - 800.

Важливо відмітити, що в спектрі люмінесценції при збудженні з області поглинання J - агрегату барвника ($\lambda = 680\text{ нм}$) спостерігаються дві антистоксові смуги свічення: $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрів з $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570\text{ нм}$ і смуга $M_{\text{АУФ}}$ $\lambda_{\text{max}} = 610 - 640\text{ нм}$ (рис. 4.5,а, крива 3).

Якщо зелена люмінесценція $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрів при антистоксовому збудженні спостерігалася і раніше [176, 246], то антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного барвника ($M_{AAУФ}$) при збудженні світлом з області поглинання J-агрегованого барвника зареєстрована нами уперше.

При збудженні зразка монохроматичним світлом ($\lambda = 450$ нм) і при дії додаткового ІЧ підсвічування ($\lambda_{ІЧ} > 1000$ нм) смуги люмінесценції з $\lambda_{max} \approx 560$ і 620 нм випробовують зниження інтенсивності – «гасіння» люмінесценції, а інтенсивність смуги з $\lambda_{max} \approx 750$ нм при дії ІЧ світла не змінюється (рис. 4.5,а, крива 2 - пунктир).

На рис. 4.6 представлені спектри збудження і люмінесценції ($T = 77$ К) емульсії тип-Б, що містить барвник $C_{Br} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr), в який було змінено зміст іонів срібла до pBr 7,5.

При збудженні світлом з області поглинання галогеніду срібла ($\lambda = 450$ нм) в спектрі люмінесценції емульсії присутні: зелена смуга свічення $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрів з $\lambda_{max} \approx 560$ нм, смуга, що відповідає за люмінесценцію $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ центрів з $\lambda_{max} = 750$ нм (рис. 4.6,а, крива 1), свічення яких ефективно збуджується з області власного поглинання ЕМК ($\lambda = 450$ нм), і з області поглинання J-агрегованого Br $\lambda_{max} \approx 680$ нм (рис. 4.6,б, крива 1').

Під дією додаткового ІЧ світла $\lambda_{ІЧ} > 1000$ нм відбувається "гасіння" як стоксової зеленої люмінесценції при збудженні її з області власного поглинання галогеніду срібла, так і антистоксової зеленої люмінесценції при збудженні з області поглинання J-агрегату барвника, причому «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції відбувається більшою мірою (рис. 4.6,б, крива 2'-пунктир).

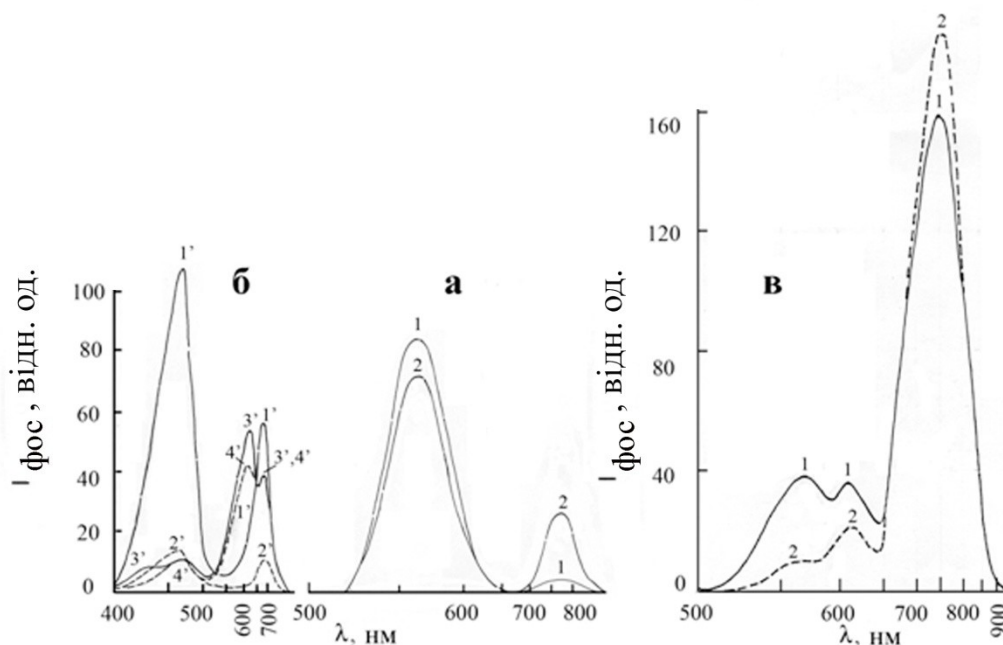


Рис. 4.6. Спектри низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції (а, в) і збудження люмінесценції (б) емульсії тип-Б з концентрацією введеного барвника $C_{\text{Br}} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Бр/моль AgBr) при $p_{\text{Br}}=7,5$ (а, б) і з додатково введеним суперсенсibilізатором ді (п-анізіл)-фенілфосфін $C_{\text{CC}} = 6 \cdot 10^{-3}$ (моль CC/моль AgBr $p_{\text{Br}}=4$) (в):

а) Спектри люмінесценції записані при збудженні монохроматичним світлом довжини хвилі λ (нм): 1 - 450; 2 - 680,

б) Спектри збудження записані для смуг люмінесценції λ (нм): 1', 2' - 560; 3', 4' - 800 нм. При запису спектрів збудження 2', 4' додатково використовували ІЧ світло з $\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм

в) Спектр люмінесценції записано при збудженні світлом довжини хвилі λ (нм): 1, 2 - 680. При запису спектру люмінесценції крива 2 (пунктир) додатково використовували ІЧ світло з $\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм.

При збудженні з області поглинання J-агрегованого барвника ($\lambda_{\text{max}} = 670 - 690$ нм), спектр люмінесценції емульсії складається із смуг свічення: $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрів з $\lambda_{\text{max}} = 560 - 570$ нм, $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ при $n = 2$ центрів з $\lambda_{\text{max}} = 750$ нм і перекритою з нею фосфоресценцією

молекулярного Br з $\lambda_{\max} = 800$ нм, завдяки перекриттю загальний максимум спостерігається на $\lambda = 780$ нм. Слід зазначити, що антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного барвника на $\lambda_{\max} = 620 - 640$ нм в цьому випадку не спостерігається.

Спектр збудження смуги фосфоресценції молекулярного Br ($\lambda_{\max} = 800$ нм) (рис. 4.6,б, крива 3') містить три смуги: перша – з області поглинання ЕМК ($\lambda_{\max} = 450 - 460$ нм), друга – співпадає з областю поглинання молекулярного, а третя – з областю поглинання J-агрегованого барвника на $\lambda_{\max} = 630$ і $\lambda_{\max} = 690$ нм відповідно.

Під дією додаткового інфрачервоного підсвічування ($\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм) відбувається сильне «гасіння» інтенсивності люмінесценції в області поглинання галогеніду срібла $\lambda_{\max} = 450 - 460$ нм, незначне «гасіння» в області поглинання молекулярного барвника $\lambda_{\max} = 630$ нм, в області ж поглинання J-агрегованого барвника $\lambda_{\max} = 690$ нм, «гасіння» люмінесценції не спостерігається (рис. 4.6,б, крива 4'-пунктир).

На рис. 4.6,в представлені спектри люмінесценції емульсії тип-Б при $r_{\text{Br}}=4$ з концентрацією введенного барвника $C_{\text{Br}} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr), і додатково введеним суперсенсibilізатором $C_{\text{СС}} = 6 \cdot 10^{-3}$ (моль СС/моль AgBr). В якості суперсенсibilізатора використовували незабарвлену органічну речовину ді (п-анізіл)-фенілфосфін. Як показано в [12, 300], суперсенсibilізатори створюють комплекси з міжвузловими іонами срібла.

Як і раніше, при збудженні такої емульсії світлом з області поглинання J-агрегату Br ($\lambda_{\max} = 690$ нм), в спектрі люмінесценції присутні смуги свічення: антистоксова люмінесценція парних йодних центрів ($\lambda_{\max} = 560 - 570$ нм), антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного барвника $\lambda_{\max} = 610 - 620$ нм і смуга люмінесценції $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$ центрів ($\lambda_{\max} = 750$ нм). Звертає на себе увагу, що смуга фосфоресценції молекулярного барвника ($\lambda_{\max} = 800$

нм) при збудженні J- агрегованого барвника, в цьому випадку відсутня (рис. 4.6,в, крива 1).

Зниження концентрації міжвузлових іонів за рахунок суперсенсibiliзатора призводить до зниження інтенсивності антистоксового зеленого свічення $\lambda_{\max} = 550 - 570$ нм і інтенсивності антистоксового свічення аномально уповільненої флуоресценції молекулярного барвника M_{AAUF} $\lambda_{\max} = 610 - 620$ нм, а інтенсивність свічення $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ при $n = 2$ центрів ($\lambda_{\max} = 750$ нм) значно зростає (рис. 4.6,в, крива 1).

При додатковій дії ІЧ світла ($\lambda_{IC} > 1000$ нм), як антистоксова зелена люмінесценція, так і антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного барвника мають «гасіння» люмінесценції, в то же час, інтенсивність свічення $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ при $n = 2$ центрів збільшується – «розгорається» (рис. 4.6,в, крива 2 пунктир).

При подальшому підвищенні концентрації введеного в емульсію барвника до $C_{Br} = 10^{-3}$ моль Br/моль AgBr ($pBr=2$) при збудженні люмінесценції світлом з краю смуги поглинання галогеніду срібла $\lambda = 450$ нм, в спектрі люмінесценції поряд з трьома смугами люмінесценції що спостерігалися раніше: смугою свічення $\lambda_{\max} = 540 - 570$ нм, смугою свічення $M_{AUФ}$ $\lambda_{\max} = 610 - 640$ нм і смугою свічення $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$ центрів з максимумом при $\lambda_{\max} = 750$ нм, виникає, смуга свічення з максимумом при $\lambda_{\max} = 710$ нм, що не спостерігалась раніше, (рис. 4.7,а, крива 1).

Смуга з $\lambda_{\max} = 710$ нм, з'явилася у люмінесценції емульсії тип-Б при підвищеній концентрації барвника, по своєму спектральному положенню відповідає флуоресценції J- агрегату барвника, тому її, подібно до люмінесценції $M_{AUФ}$, можна віднести до аномально уповільненої флуоресценцією J- агрегату барвника ($J_{AUФ}$).

У спектрі збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max} = 710$ нм, так само як і для смуги люмінесценції з $\lambda_{\max} = 750$ нм, реєструються три смуги: $\lambda =$

450, 600 і 690 нм, які мають відношення до галогеніду срібла, молекулярного і J- агрегованого барвника відповідно, проте звертає на себе увагу перерозподіл інтенсивностей двох довгохвильових смуг збудження $\lambda = 600$ і 690 нм на користь смуги J- агрегованого барвника (порівняй рис. 4.5,б, крива 2', рис. 4.6,б, крива 3' і рис. 4.7,б, крива 1').

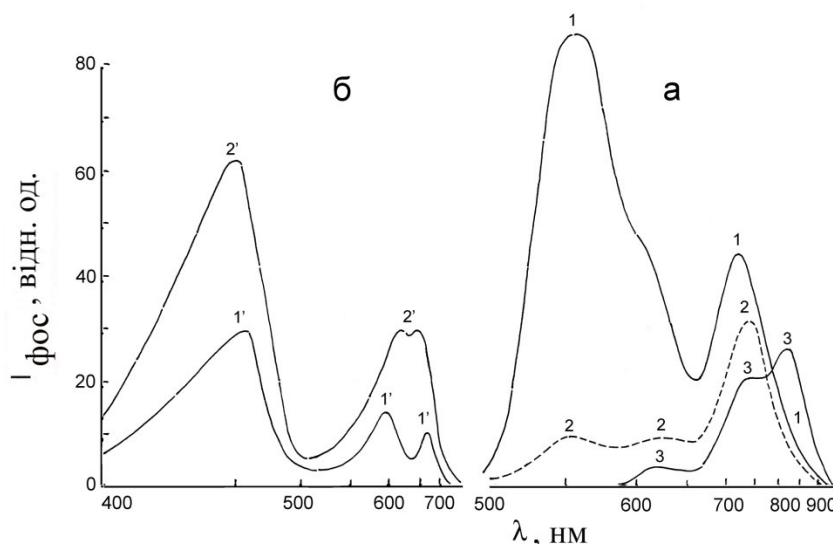


Рис. 4.7. Спектри люмінесценції (а) і збудження люмінесценції (б) при $T = 77$ К емульсії тип-Б при $r_{Br}=2$ з концентрацією введенного барвника ($C_{Br} = 10^{-3}$ моль Бр/моль AgBr) :

а) Спектри люмінесценції записані при збудженні світлом довжини хвилі λ (нм): 1, 2 - 450; 3 - 670. При записі спектру 2 додатково використовували інфрачервоне підсвічування з $\lambda_{пч} > 1000$ нм

б) Спектри збудження записані для люмінесценції з λ (нм): 1' - 750; 2' - 800.

Окрім появи люмінесценції з $\lambda_{max} = 710$ нм, для емульсії тип-Б з підвищеним змістом барвника ($C_{Br} = 10^{-3}$ моль Бр/моль AgBr), слід зазначити також наступне: при збудженні люмінесценції монохроматичним світлом з області поглинання J- агрегатів барвника $\lambda = 670 - 690$ нм, у спектрі люмінесценції вже не реєструється

антистоксова зелена смуга люмінесценції $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрів (рис. 4.7,а, крива 3), а спостерігається тільки антистоксова аномально уповільнена флуоресценція молекулярного барвника $M_{AAУФ}$ ($\lambda = 610 - 640$ нм), смуга $J_{AUФ}$ ($\lambda = 710$ нм) і перекрита з нею смуга з $\lambda_{max} = 750$ нм, а також смуга M_{Φ} з $\lambda_{max} = 800$ нм.

Під дією ІЧ світла ($\lambda_{IC} > 1000$ нм) (рис. 4.7,а крива 2 пунктир) усі смуги свічення підлягають "гасінню", але у різній мірі, понад усе «гасіння» спостерігається у смугах $\lambda = 540 - 570$ нм, та $M_{AUФ}$ $\lambda = 610 - 640$ нм.

У підсумку можна сказати що наші дослідження свідчать про те, що у механізмі антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК $AgBr(I)$ є присутніми процеси передачі фотозбудження на центри зеленого свічення відмінні від стоксової зеленої люмінесценції.

Дійсно, при одночасному збудженні монохроматичним світлом з $\lambda = 450$ нм і $\lambda = 670 - 690$ нм інтенсивності стоксової і антистоксової зеленої люмінесценції додаються (рисунок не приведено в силу своєї неінформативності), що свідчить про незалежність механізмів збудження стоксового і антистоксового зеленого свічення.

Найефективніше ця трансформація відбувається при збудженні J-агрегатів барвника. У меншій мірі передача нерівноважних електронів і дірок на центри $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$, $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$ та Ag_{i2}^+ світлочутливості ЕМК $AgBr(I)$ спостерігається при збудженні молекул барвника M і практично відсутня передача нерівноважних електронів і дірок на центри світлочутливості ЕМК $AgBr(I)$ при збудженні H-агрегатів барвника. У зв'язку з цим зупинимось детальніше на механізмі антистоксової зеленої люмінесценції в ЕМК $AgBr(I)$ при збудженні її світлом з області поглинання J- агрегатів барвника.

4.3. Вплив фізико-хімічних чинників на зелену антистоксовому люмінесценцію ЕМК AgBr(I) при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів барвника

Для отримання найбільш детальної і повної інформації про механізм антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) при збудженні її світлом з області поглинання J- агрегатів барвника нами разом з дослідженнями, отриманими у попередньому розділі для емульсії тип-Б, що сенсibilізована аніонним панхроматичним J - агрегуючим барвником – пірідиновою сіллю 3, 3' – ді -γ - сульфопропіл - 9 - етіл – 4, 5, 4', 5' – дібензокарбоціанінбетаїна з концентрацією $C_{Br} = 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr). Додаткові дослідження температурної залежності інтенсивності антистоксової зеленої люмінесценції у максимумі свічення в «фосфоресцентному» режимі, а також спектрів збудження зеленого смуги при фіксованій довжині хвилі свічення для різних температур. Результати цих досліджень представлені на рис. 4.8.

Як видно з рис. 4.8,в, хід температурної залежності інтенсивності зеленого свічення на $\lambda = 560$ нм як при стоксовому збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм (див. розділ 3), так і при антистоксовому збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів барвника з $\lambda = 680$ нм (рис. 4.8,в, криві 1" і 2" відповідно) абсолютно однаковий і характеризується двома ділянками.

Для температур $T = 80 - 90$ К енергія активації цього процесу складає $\epsilon \approx 0,14$ еВ, що співпадає з енергією переміщення міжвузлових іонів срібла.

Після проведення температурного нагріву і охолодження зразка до $T = 77$ К, при повторному вимірюванні при незмінності усіх інших умов експерименту, в люмінесценції спостерігаються наступні зміни:

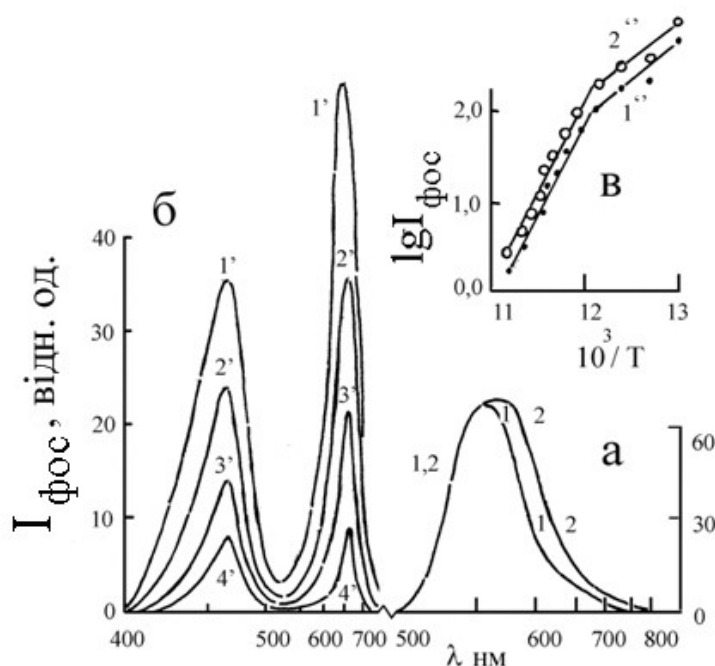


Рис. 4.8. Люмінесценція емульсії тип-Б при $rBr=7,0$ з концентрацією введеного барвника ($C_{Br} = 10^{-4}$ моль Бр/моль AgBr):

а) Спектри люмінесценції ($T = 77$ К) записані при збудженні світлом з λ (нм): 1 - 680; 2 - 450,

б) Спектри збудження записані для смуги люмінесценції з $\lambda_{max} = 560$ нм при різних температурах T (К): 1' - 82; 2' - 84; 3' - 85; 4' - 87,

в) Залежність логарифма інтенсивності зеленої люмінесценції на $\lambda_{max} = 560$ нм від оберненої температури при збудженні світлом з λ (нм): 1'' - 450 (стоксова люмінесценція); 2'' - 680 (антистоксова люмінесценція).

при збудженні монохроматичним світлом як з краю власного поглинання ЕМК AgBr(I) $\lambda = 450$ нм, так і смуги поглинання J- агрегату барвника $\lambda = 680$ нм, окрім смуги зеленої люмінесценції з $\lambda_{max} \approx 560$ нм з'являється свічення в довгохвильовій області з $\lambda_{max} \approx 750$ нм (рис. 4.9,а, криві 1 і 2), яке спочатку в люмінесценції емульсії було відсутнє або було слабо виражене.

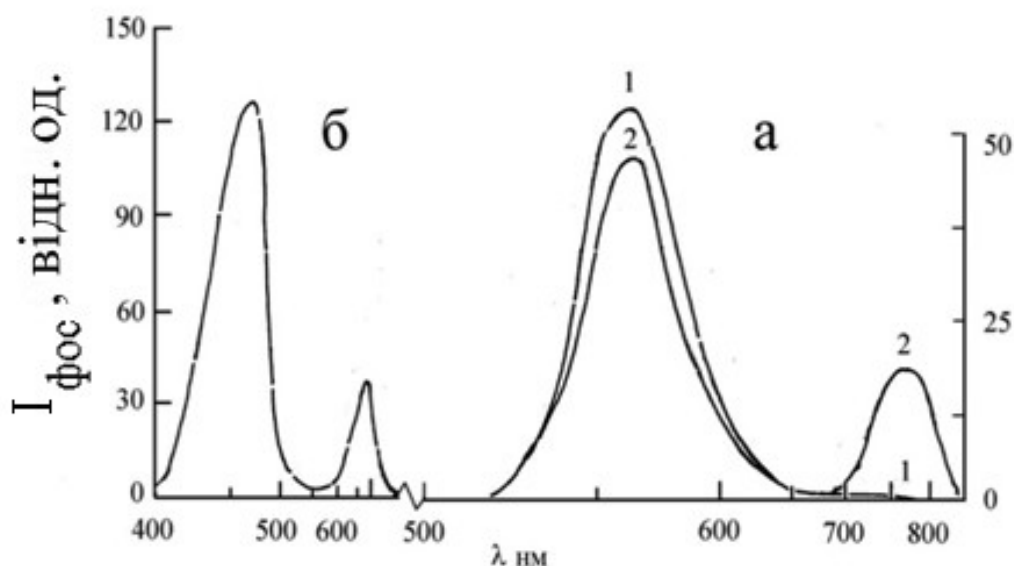


Рис. 4.9. Спектри люмінесценції (а) і збудження люмінесценції (б) емульсії тип-Б при $r_{Br}=7,0$ повторно охолодженого до $T = 77$ К після першого циклу температурного «гасіння», з концентрацією введеного барвника $C_{Br} = 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr):

а) Спектри люмінесценції записані при збудженні монохроматичним світлом з λ (нм): 1 – 450; 2 – 680,

б) Спектр збудження записаний для люмінесценції на $\lambda_{max} = 560$ нм.

Для детальнішого вивчення електронно-діркових процесів, що відповідають за стоксову і антистоксову люмінесценції в ЕМК AgBr(I), нами проводилася реєстрація кінетики зміни інтенсивності люмінесценції для різних довжин хвиль збудження і додаткового підсвічування монохроматичним ІЧ світлом від ксенонової лампи яке пройшло крізь подвійний монохроматор ПМР- 4.

Результати цих досліджень представлені на рис. 4.10.

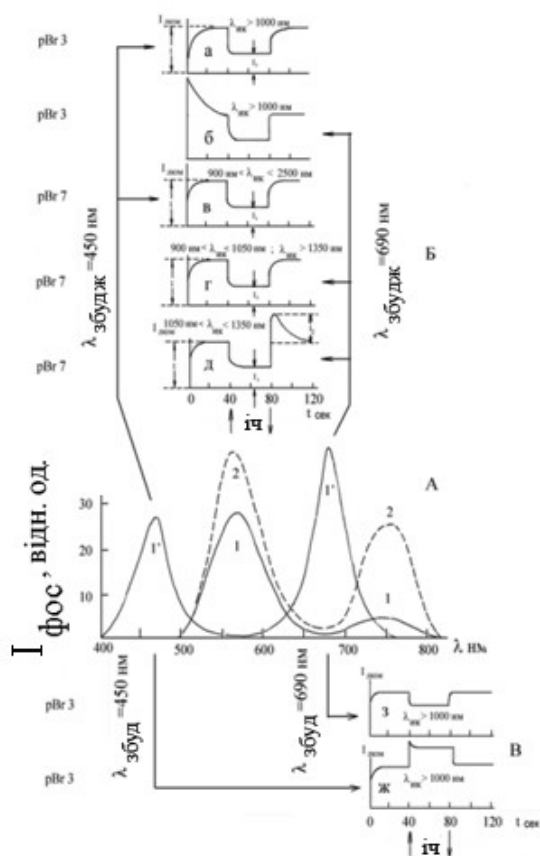


Рис. 4.10. Спектри низькотемпературної ($T = 77 \text{ K}$) люмінесценції і кінетики свічення для емульсії тип-Б з концентрацією введеного барвника $C_{\text{Br}} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Бр/моль AgBr):

А) Спектри люмінесценції (1, 2) при збудженні світлом з λ (нм): 1 - 450; 2 - 690 (пунктир). Крива 1' - спектр збудження для люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$,

Б) Кінетики зміни інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції на $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$ при збудженні світлом $\lambda = 450 \text{ нм}$ (а, в) і антистоксової – при збудженні світлом з $\lambda = 690 \text{ нм}$ (б, в, г, д) з різним змістом іонів срібла (pBr). Кінетики а, б - pBr=3, кінетики в, г, д - pBr=7,

В) Кінетики зміни інтенсивності люмінесценції на $\lambda = 750 \text{ нм}$ при pBr=3 при збудженні світлом з λ (нм): ж - 450; з - 690.

Моменти вмикання та вимикання додаткового ІЧ підсвічування вказані на рисунку стрілками.

Особливості поведінки кінетики зеленої люмінесценції на $\lambda = 560$ нм можуть бути зведені до наступних:

- при вмиканні збуджуючого світла для кінетик "а, в-д", зростання інтенсивності зеленої люмінесценції проходить монотонно від нуля до деякого стаціонарного рівня, який позначений на кривих як I ,
- для кінетики "б" після вмикання збуджуючого світла, виникнення антистоксової люмінесценції характеризується досягненням максимального рівня інтенсивності люмінесценції, який потім спадає, виходячи на стаціонарне значення, т. ч. спостерігається «спалахове розгоряння» або «втома» люмінесценції (див. розділ 3),
- у момент вмикання ІЧ світла для усіх типів кінетик "а-д" інтенсивність люмінесценції характеризується «гасінням» інтенсивності від I - до деякого стаціонарного значення, позначеного на кривих кінетик "а-д" як I_1 . Залежність величини відносного «гасіння» I_1/I від довжини хвилі ІЧ-підсвітки показана на рис. 4.11, криві 1, 2. Звідки витікає, що хід відносного «гасіння» люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм (I_1/I) незалежно від довжини хвилі збудження однаковий для усіх довжин хвиль ІЧ світла ($\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм) і характеризується монотонним спадом свого значення,
- вимкнення ІЧ світла для кінетик "а-г" призводить до монотонного повернення рівня люмінесценції від I_1 до стаціонарного рівня I ,
- для кінетики "д" вимкнення ІЧ-підсвітки призводить до виникнення «спалогового розгоряння» антистоксової зеленої люмінесценції, в якій максимальна інтенсивність люмінесценції після вимкнення ІЧ на кінетиці "д" що позначена як I_2 , а стаціонарний рівень позначений як I .

Таким чином, у антистоксовій зеленій люмінесценції у порівнянні зі стоксовою люмінесценцією мають місце наступні відмінності. Для кінетики інтенсивності люмінесценції емульсії тип-Б з концентрацією введеного барвника $C_{\text{Бр}} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Бр/моль AgBr) при рВг=3 має місце

«спалахове розгоряння», яке зі збільшенням змісту іонів срібла від $pBr=3$ до $pBr=7$ зникає.

Для емульсії з $pBr=7$ в досить вузькому спектральному діапазоні додаткового ІЧ опромінення від 1050 нм до 1350 нм після його вимкнення спостерігається «спалахове розгоряння» («втома») антистоксової зеленої люмінесценції, в результаті якої інтенсивність антистоксової зеленої люмінесценції I_2 після вимкнення ІЧ-підсвітки перевищує її стаціонарний рівень I .

Залежність відносної величини I_2/I антистоксової зеленої люмінесценції від довжини хвилі ІЧ-підсвітки показана на рис. 4.11, крива 3 - пунктир.

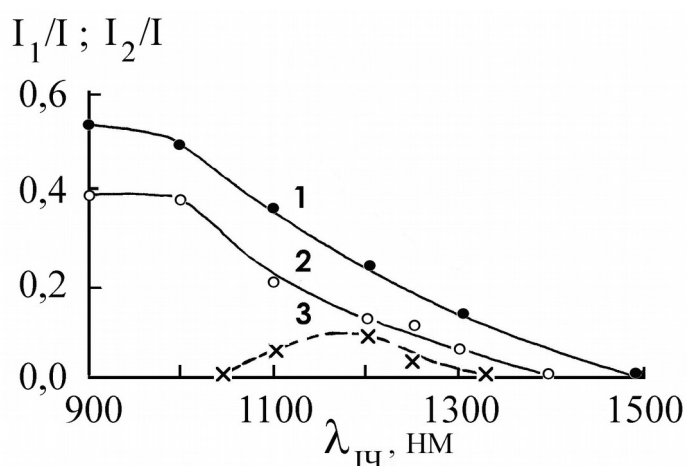


Рис. 4.11. Залежності I_1/I (1) і I_2/I (2, 3) для зеленої люмінесценції на $\lambda = 560$ нм емульсії тип-Б при $pBr=7$ спектрально сенсibilізованою барвником $C_{Br} = 5 \cdot 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr).

Для збудження люмінесценції використали монохроматичне світло довжиною хвилі λ (нм): 1 - 450; 2, 3 - 690.

Умовні позначення I , I_1 , I_2 - вказані на кінетичних кривих зеленої люмінесценції рис. 4.10, Б, кінетики "в", "г" і "д".

Кінетики інтенсивності люмінесценції з $\lambda_{\max} = 750$ нм представлені на рис. 4.10, В, кривими "ж, з" хід яких характеризується наступними особливостями:

- для випадку збудження монохроматичним світлом краю смуги поглинання ЕМК AgBr(I) у момент вмикання ІЧ-підсвітки спостерігається підвищення рівня інтенсивності люмінесценції до стаціонарного значення $I > I_0$ з незначним «спалахом». Наявність «спалаху» при підвищенні рівня $\lambda_{\max} = 750$ нм під дією ІЧ світла ($\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм), узгоджується з появою «оберненого спалаху» при вимкненні ІЧ ($\lambda_{\text{ІЧ}} > 1000$ нм) для ЕМК AgBr(I) розподілених в ПВС (рис. 3.15,б). При вимкненні ІЧ світла інтенсивність люмінесценції повертається до початкового рівня I_0 ,

- при збудженні монохроматичним світлом з області поглинання J-агрегату барвника і під дією ІЧ світла для інтенсивності люмінесценції з $\lambda_{\max} = 750$ нм спостерігається тільки зниження інтенсивності – «гасіння».

4.4. Представлення електронно-діркових переходів на зонній схемі ЕМК AgBr(I), що зумовлюють стоксову і антистоксову люмінесценцію за участю барвника (T=77 K)

Порівняння двох основних механізмів виникнення антистоксової люмінесценції: кооперативного або двофотонно-ступеневого, які розглянути нами в пункті 4.1, для випадку зеленої смуги свічення ЕМК AgBr(I), що зумовлена збудженням J-агрегату барвника, з урахуванням отриманих експериментальних даних привело нас до висновку про те, що переважним, являється двофотонно-ступеневий механізм антистоксової люмінесценції. У своїх міркуваннях ми виходили з наступного:

- інтенсивність антистоксової люмінесценції ЕМК AgBr(I) з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм при $T = 77$ K, зростає з підвищенням змісту іонів срібла. У

той же час інтенсивність стоксової люмінесценції $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, за цих же умов – зменшується.

Якщо виходити з кооперативної механізму антистоксовій люмінесценції, то електрони і дірки, що збуджуються у барвнику, безпосередньо передаються відповідно до ЗП і ВЗ ЕМК AgBr(I) і навряд, в цьому випадку, слід було б чекати відмінності в стоксовому і антистоксовому свіщенні зеленої люмінесценції при зміні змісту іонів срібла в ЕМК AgBr(I),

- температурне «гасіння» стоксової і антистоксової зеленої люмінесценції відбувається абсолютно однаково (рис. 4.8,в), що зумовлено переміщенням міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ . Виходячи з двофотонно-ступеневого механізму антистоксової люмінесценції така поведінка температурного «гасіння» стоксової і антистоксової люмінесценції цілком очевидна.

Спочатку електрон локалізується на проміжному центрі, розташованому в ЗЗ ЕМК AgBr (I), найімовірніше срібної природи, а потім оптично дозбуджується до ЗП ЕМК AgBr(I). Дірки ж від фотозбудженого J- агрегату барвника безпосередньо надходять до ВЗ ЕМК AgBr(I) або тунелюють на близько розташований парний йодний центр $\text{I}_a^- \text{I}_a^-$.

Якщо ж при поясненні антистоксової люмінесценції виходити з того, що електрони і дірки відразу потрапляють відповідно в ЗП і ВЗ ЕМК AgBr(I) від різних J- агрегатів барвника з утворенням в адсорбованому барвнику просторово розділених пар Br^- і Br^+ , для нейтралізації яких $\text{Br}^- + \text{Br}^+ \rightarrow 2\text{Br}^0$, цілком природно що ця енергію відмінна від енергії активації переміщення міжвузлових іонів срібла. Тому, в цьому випадку, температурне «гасіння» стоксової і антистоксової люмінесценції повинні були б характеризуватися різними енергіями активації,

- після проведення циклу температурного «гасіння» в спектрі люмінесценції ($T=77$ K) при збудженні світлом як з краю власного

поглинання ЕМК AgBr(I), так і із смуги поглинання J- агрегатів барвника, з'являється смуга свічення з максимумом на $\lambda = 750$ нм. Цей факт, також, безумовно, свідчить на користь двофотонно-ступеневого механізму антистоксової люмінесценції, по якому фотозбудження від J- агрегату барвника передається ЕМК AgBr(I) через проміжні центри срібної природи, що розташовані в 33 ЕМК AgBr(I), та здатні до еволюції під дією температури, і утворюють стійкі центри тунельної рекомбінації.

Якщо антистоксова зелена люмінесценція реалізується по двофотонно-ступеневому механізму, згідно з яким фотозбудження від J- агрегату барвника передається ЕМК AgBr(I) через проміжні центри, розташовані в приповерхневій області ЕМК AgBr(I). Вплив цих центрів на процес передачі фотозбудження від барвника ЕМК AgBr(I) залежить від змісту срібла. У зв'язку з цим природно припустити, що цими центрами є центри срібної природи, енергетичний рівень яких розташований в 33 ЕМК AgBr (I).

Енергетична глибина залягання цього рівня від дна ЗП ЕМК AgBr(I) повинна перевищувати енергію переміщення міжвузлового іона срібла Ag_i^+ в ЕМК AgBr(I) $\epsilon \approx 0,11$ еВ, оскільки температурне «гасіння» стоксової і антистоксової зеленої люмінесценції однакові і контролюється рухливістю міжвузлового іона срібла Ag_i^+ . В якості цих центрів можуть бути розглянуті кластери Ag_{in}^+ ($n \geq 2$), а також центри $\{(\text{I}_a^- \text{I}_a^-) \text{Ag}_{in}^+\}$, $n = 1, 2$, які здатні перетворюватися при підвищених температурах, коли міжвузлові іони Ag_i^+ досить рухливі. На підставі цього припущення електронно-діркові процеси, які відповідають за антистоксову зелену люмінесценцію з максимумом на $\lambda \approx 560$ нм і стоксову люмінесценцію з максимумом на $\lambda \approx 750$ нм можуть бути описані наступними електронно-дірковими переходами для двох випадків збудження люмінесценції світлом: з краю смуги поглинання галогеніду срібла ($\lambda = 450$ нм) рис. 4.12,а, та при збудженні з області поглинання J- агрегованого барвника ($\lambda = 670 - 690$ нм) рис. 4.12,б.

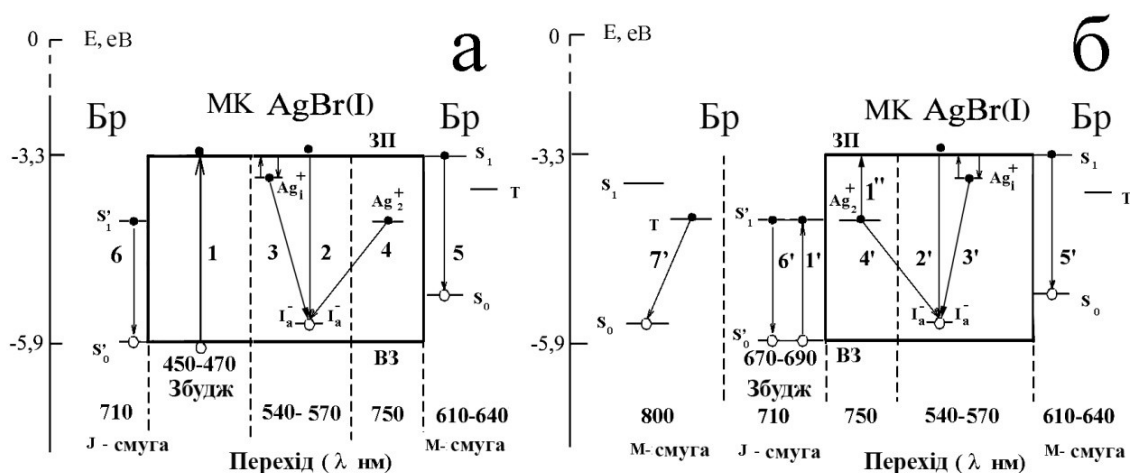


Рис. 4.12. Зона схема електронно-діркових переходів у ЕМК AgBr(I):

а) При збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм (перехід 1)

б) При збудженні світлом з області поглинання J- агрегату барвника $\lambda = 670 - 690$ нм (перехід 1').

Під переходами вказані довжини хвиль максимумів смуг люмінесценції, що виникають при рекомбінації носіїв.

ЗП і ВЗ - зона провідності і валентна зони ЕМК AgBr(I), енергетичне положення яких вказано по відношенню до нульового енергетичного рівня електрона у вакуумі.

При збудженні ЕМК AgBr(I) світлом з $\lambda = 450$ нм (на рис. 4.12,а перехід 1) нерівноважні дірки з ВЗ ЕМК AgBr(I) локалізуються на енергетичних рівнях парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$, $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ і $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ центрів, розташованих у ЗП ЕМК AgBr(I), а також на основному енергетичному рівні молекулярного барвника (S_0), розташованого в ЗП ЕМК AgBr(I) і в J-агрегату барвника (S_0'), розташованого у ВЗ ЕМК AgBr(I).

Нерівноважні електрони, що виникли в ЗП при збудженні ЕМК AgBr(I) світлом з $\lambda = 450$ нм локалізуються на енергетичних рівнях вільних міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ , $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$, $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$

центрів, а також на першому збудженому синглетному рівні молекулярного барвника (S_1) що знаходиться в ЗП або безпосередньо під дном ЗП (внаслідок чого триплетний (Т) рівень молекулярного барвника, розташований в ЗЗ ЕМК AgBr(I), залишається вільним і ми не спостерігаємо фосфоресценції молекулярного барвника) і, нарешті, – на перший збуджений синглетний рівень J- агрегату барвника (S_1').

Рекомбінація нерівноважних електронів і дірок, що спостерігалась нами експериментально пов'язана з переходами 2 – 6 (перехід 3 відповідає тунельній рекомбінації в $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрі. Переходи 2, 3 відповідають за зелену люмінесценцію (механізм люмінесценції Шена-Клазенса і Вільямса-Пренера відповідно), перехід 5 – за флуоресценцію молекулярного барвника, перехід 4 – за тунельну рекомбінацію в $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ центрі (реалізація переходу 4 рис. 4.12,а призводить до зменшення кількості дірок локалізованих на центрах $I_a^- I_a^-$ і $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$, $n = 1$ знижуючи тим самим темп рекомбінації в області $\lambda_{max} \approx 560$ нм), перехід 6 – за флуоресценцію J- агрегату барвника. Рекомбінація вільних нерівноважних електронів із ЗП і вільних дірок з ВЗ нами не розглядається.

При збудженні ЕМК AgBr(I) світлом з $\lambda = 670 - 690$ нм (рис. 4.12,б перехід 1') нерівноважні дірки з основного енергетичного рівня S_0' J- агрегату барвника безпосередньо переходять до ВЗ ЕМК AgBr(I) і локалізуються на енергетичних рівнях парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$, $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$ центрів і на основному енергетичному рівні молекулярного барвника (S_0), а нерівноважні електрони з першого збудженого синглетного рівня J- агрегату барвника S_1' тунелюють на триплетний (Т) рівень молекулярного барвника і енергетичні рівні центрів Ag_{i2}^+ або $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$. Поява нерівноважних електронів в ЗП ЕМК AgBr(I) при збудженні світлом з $\lambda = 670 - 690$ нм, на нашу думку, пов'язано з оптичним збудженням електронів, які тунелювали з першого збудженого синглетного рівня J- агрегату барвника S_1' на енергетичні рівні центрів

$\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ при $n = 2$, а також на центри Ag_{i2}^+ , які присутні у ЕМК AgBr(I) з великим змістом срібла (рис. 4.12,б перехід 1''), з утворенням нейтральних молекул Ag_{i2}^0 . Потім, при поглинанні світла з $\lambda = 670 - 690$ нм самим срібним кластером Ag_{i2}^0 або центром $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$ [31, 271, 317], відбувається збудження електрона у ЗП ЕМК AgBr(I) (перехід 1'', рис. 4.12,б). J- агрегати барвника відновлюються при переході дірки з основного рівня J- агрегату барвника (S_0') до ВЗ ЕМК AgBr(I).

Тунельна рекомбінація нерівноважних електронів і дірок, що спостерігалась нами експериментально, пов'язана з переходами 2' – 7' (перехід 3' відповідає рекомбінації у центрі $\{(I_a^- I_a^0) Ag_i^0\}$. Переходи 2' (механізм люмінесценції Шена-Клазенса) і 3' (механізм тунельної люмінесценції Вільямса-Пренера) відповідають за антистоксову зелену люмінесценцію, перехід 5' – за антистоксову флуоресценцію молекулярного барвника або антистоксову аномально уповільнену флуоресценцію молекулярного барвника $M_{AAУФ}$, перехід 4' – за тунельну рекомбінацію в центрі $\{(I_a^- I_a^0) Ag_{in}^0\}$ де $n = 2$ (механізм тунельної люмінесценції Вільямса-Пренера), перехід 7' – за фосфоресценцію молекулярного барвника $M_{Ф}$, перехід 6' – за флуоресценцію або аномально уповільнену флуоресценцію J- агрегату $J_{АУФ}$.

При розгляді експериментальних результатів кінетики і впливу додаткового ІЧ-світла на інтенсивність люмінесценцію вказаних смуг при збудженні світлом як з краю власного поглинання ЕМК AgBr(I), так і з області поглинання J- агрегатів барвника слід врахувати той факт, що при збудженні світлом з краю власного поглинання дія ІЧ випромінення призводить до «гасіння» інтенсивності стоксової зеленої люмінесценції і зростанню інтенсивності стоксової люмінесценції на $\lambda = 750$ нм свідчить, що ІЧ світло ($\lambda_{ІЧ} > 1000$ нм), звільнює електрони з дрібних пасток Ag^0 і Ag_2^0 та забезпечує перелокалізацію їх на більш глибокі, у тому числі і на центри $\{(I_a^- I_a^0) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$, а це, у свою чергу, збільшує інтенсивність люмінесценції смуги з $\lambda_{max} \approx 750$ нм. Окрім цього перелокалізація

електронів з дрібних пасток на більш глибокі призводить до зменшення концентрації електронів у ЗП ЕМК AgBr(I) і, відповідно, до зменшення інтенсивності зеленої люмінесценції по механізму Шена-Клазенса. На користь цього свідчить також наступне:

- при збудженні J- агрегатів барвника розташованих на поверхні ЕМК AgBr(I) кінетика зміни інтенсивності антистоксової зеленої люмінесценції характеризується «спалаховим розгорянням» («втомою») рис. 4.10,Б, кінетика "б". Це свідчить, що існує «повільний» рекомбінаційний процес, якій відповідає за «втому» антистоксової зеленої люмінесценції. Природно припустити, що таким процесом при збудженні J- агрегату барвника рис. 4.12,б є перехід 4', час релаксації якого для встановлення стаціонарного значення більше ніж переходу 3' рис. 4.12,б. Перехід же фотозбудженого електрона з рівня (S_1') J- агрегату барвника на Ag_2^+ -центр, поряд з яким розташований $I_a^-I_a^0$ - центр, імовірно вимагає інших часових характеристик. Дійсно, як показали наші дослідження, час зростання антистоксової зеленої люмінесценції до квазістаціонарного рівня рис. 4.12,б перехід 3' і люмінесценції на $\lambda = 750$ нм рис. 4.12,б перехід 4' практично співпадають.

Якщо збудження люмінесценції походить з краю власного поглинання ЕМК AgBr(I), то дія додаткового ІЧ світла призводить до «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції і зростання стоксової люмінесценції на $\lambda = 750$ нм. Якщо ж збудження здійснюється із смуги поглинання J- агрегатів барвника, то дія ІЧ світла призводить до «гасіння» як антистоксової зеленої люмінесценції, так і стоксової люмінесценції на $\lambda = 750$ нм (рис. 4.10 кінетики "б, г, д" і "з"). Можливою причиною такої поведінки може бути додатковий канал рекомбінації, який виникає у самому барвнику, під впливом ІЧ світла, наприклад, в результаті взаємодії молекулярних і полімолекулярних форм барвника [26, 316], на користь чого свідчить виникнення «спалахового розгоряння» після зняття ІЧ світла ($1000 \leq \lambda_{IЧ} \leq 1300$ нм) рис. 4.10,Б кінетика "д".

4.5. Пропоновані механізми самодесенсибілізації та утворення ЦПЗ в ЕМК AgBr(I) за участю барвника

Як вже було наголошено на початку цього розділу найважливішим питанням спектральної сенсибілізації ЕМК AgBr(I) на які доки немає відповіді є питання "дефіциту енергії", яким чином енергія фотона $\sim 1,5$ еВ, що поглинається спектральним барвником-сенсибілізатором, передається для відновної реакції іонів Ag^+ при утворенні ЦПЗ в ЕМК AgBr(I) за умови, що 33 ЕМК AgBr(I) складає $\sim 2,6$ еВ. Проведені дослідження показали, що процеси трансформації фотозбудження від барвника до центрів світлочутливості ЕМК AgBr(I), а також процеси взаємодії фотозбуджених молекулярних і полімолекулярних форм барвника, які відповідають за сенсибілізацію і самодесенсибілізацію барвником I-го і II-го роду (див. розділ 1.9), досить детально контролюються пропонованою люмінесцентною методикою, і вона цілком може бути використана не лише для керування процесами сенсибілізації, але і для встановлення характеру адсорбції Br на поверхні ЕМК AgBr(I), що і стало предметом нашого подальшого дослідження.

Так при $T = 4,2$ К, відсутність флуоресцентного свічення парних $\text{I}_a^-\text{Br}_a^0$ центрів ЕМК AgBr тип-А при збудженні світлом з області власного поглинання з $\lambda = 365$ нм (рис. 4.3, крива 2), і інтенсивне свічення цих смуг у «флуоресцентному» режимі при збудженні з області поглинання молекул Br (рис. 4.3, крива 3), говорить про те, що вони адсорбуються у безпосередньому «оптичному» контакті з цими центрами, що забезпечує ефективну передачу фотозбудження від молекул Br цим центрам у флуоресцентному режимі. Потім, в такому ж «оптичному» контакті адсорбовані молекули Br знаходяться з його Н- і J- агрегатами, досить інтенсивне свічення яких забезпечується збудженням молекул Br. Слід

зазначити також, що смуга свічення Н-агрегатів дуже вузька. Це, на нашу думку, свідчить про те, що свічення зумовлене локалізованим на Н-агрегаті екситоном.

Отже, барвник адсорбується на поверхні ЕМК AgBr(I) як в молекулярному М, так і полімолекулярних формах Н і J, які знаходяться у безпосередньому «оптичному» контакті між собою.

Передача фотозбудження від барвника на центри світлочутливості ЕМК AgBr(I) зумовлено передачею нерівноважних електронів і дірок і відбувається за різними механізмами. При $T=77$ К найефективніше ця передача відбувається при збудженні J- агрегатів Br. Згідно з нашими даними це зумовлено тим, що нерівноважні електрони, що виникли при фотозбудженні J- агрегатів Br безпосередньо тунелюванням переходять на центри $\{(I_a^- I_a^0) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ і Ag_{i2}^+ центр світлочутливості ЕМК AgBr(I), а нерівноважні дірки до ВЗ ЕМК AgBr(I) або тунелюванням локалізуються на парних йодних центрах $I_a^- I_a^-$. У меншій мірі передача нерівноважних електронів і дірок на центри $\{(I_a^- I_a^0) Ag_i^+\}$, $\{(I_a^- I_a^0) Ag_{in}^+\}$, $n = 2$ і Ag_{i2}^+ у ЕМК AgBr(I) спостерігається при збудженні молекул барвника і практично відсутня передача нерівноважних електронів і дірок на центри світлочутливості ЕМК AgBr(I) при збудженні Н-агрегатів барвника.

Далі розглянемо процеси передачі фотозбудження між різними агрегатними формами барвника, які відповідають за самодесенсибілізацію.

Так як фотозбудження молекул, що передається до Н-агрегатів Br далі до ЕМК AgBr(I) не потрапляє [252] то, таким чином, передача фотозбудження від молекул до Н-агрегатів Br характеризує процес самодесенсибілізації. Механізм самодесенсибілізації Н-агрегатами цілком залежить від механізму антистоксового свічення Н-агрегатів при збудженні його світлом з області поглинання молекул Br. Оскільки це свічення при $T=4,2$ К виявлено нами уперше, то встановлення його механізму вимагає окремого дослідження. Що стосується J- агрегатів Br,

то їм фотозбудження передається від молекул Бр в стоксовом режимі і, отже при $T=4,2$ К, вони виступають як самодесенсибілізатори I-го роду.

При детальнішому вивченні процесів релаксації фотозбудження Бр при $T=77$ К, люмінесцентний метод дозволяє самодесенсибілізації Бр поставити у відповідність електронно-діркові процеси, які обумовлені взаємодією полімолекулярних і молекулярних форм Бр.

Виходячи із запропонованої зоної схеми електронно-діркових переходів, представлених на рис. 4.12,б, можна зробити висновок, що фотозбудження J- агрегату барвника (рис. 4.12,б, перехід $1'+1''$), супроводжується виникненням антистоксової аномально уповільненої флуоресценції молекулярного барвника (M_{AAUF} рис. 4.12,б перехід 5'), відповідає самодесенсибілізації барвником II-го роду, а виникнення фосфоресценції молекулярного барвника, адсорбованого безпосередньо на J- агрегаті (M_F - рис.4.12,б, перехід 7'), - самодесенсибілізації I-го роду.

Таким чином у разі $T = 77$ К при збудженні J- агрегатів Бр, самодесенсибілізація відбувається завдяки молекулярному Бр і залежить від особливостей його адсорбції.

Процеси самодесенсибілізації не пов'язані, як передбачалося в [15, 317], з виникненням інтеркомбінаційної рекомбінації між молекулярними і полімолекулярними формами барвника.

Для того, щоб перевірити запропоновані схеми самодесенсибілізації і через них керувати цими процесами нами, за допомогою люмінесцентної методики, проведено вивчення впливу поверхневих іонів срібла і бромиду на спектральну сенсибілізацію ЕМК AgBr(I).

Зміну концентрації іонів срібла і іонів бромиду, досягали шляхом додавання у емульсію розчинів KBr або AgNO₃ і контролювали величиною pBr [1, 58].

На рис. 4.13 представлені спектри люмінесценції і спектри збудження люмінесценції емульсії тип-Б з введенням барвником $C_{Br}=10^{-4}$ (моль Бр/ моль AgBr) при двох $pBr=1,5$ і 7.

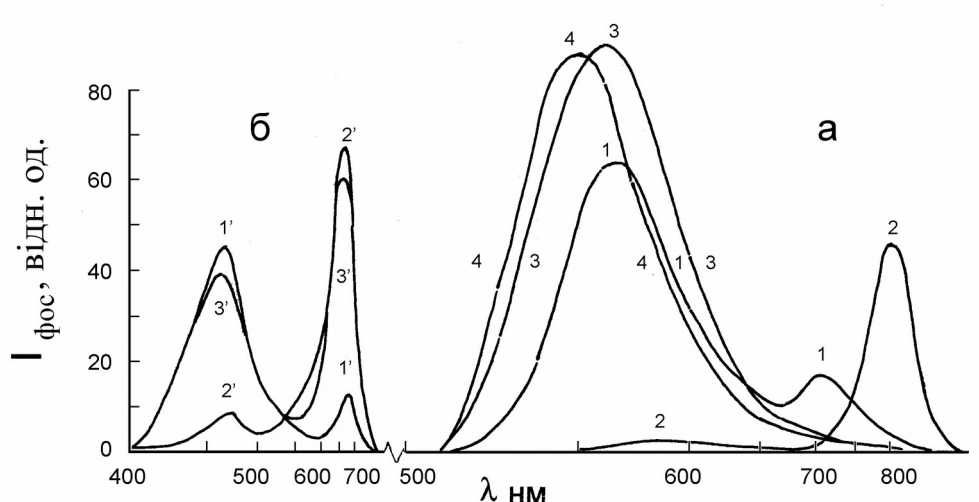


Рис. 4.13. Спектри люмінесценції (а) і збудження люмінесценції (б) емульсії тип-Б при $T = 77$ К з концентрацією введеного барвника $C_{Br} = 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr), при різних рBr: 1, 2, 1', 2' - 1,5; 3, 3', 4 - 7:

а) Спектри люмінесценції записані при збудженні світлом довжини хвилі λ (нм): 1, 3 - 450; 2, 4 - 680,

б) Спектри збудження записані для люмінесценції з λ_{max} (нм): 1', 3' - 560; 2' - 800.

При низькій концентрації іонів срібла ($pBr = 1,5$) в спектрі люмінесценції при збудженні світлом з краю поглинання галогеніду срібла з $\lambda = 450$ нм (рис. 4.13,а, крива 1) реєструються наступні смуги свічення: $I_a^- I_a^-$ і $\{(I_a^- I_a^0) Ag^+\}$ центрів з $\lambda_{max} \approx 560$ нм, перекрита з нею низькоінтенсивна M_{AuF} $\lambda_{max} \approx 630$ нм, що не спостерігалася раніше при цій концентрації барвника і $pBr=2$ (дивись рис. 4.5,б, крива 1), аномально уповільнена флуоресценція J- агрегатів барвника (J_{AuF}) $\lambda_{max} \approx 710$ нм і слабоінтенсивна перекрита смуга свічення $\{(I_a^- I_a^0) Ag_{in}^+\}$ де $n = 2$ центрів з $\lambda_{max} \approx 750$ нм.

У спектрі збудження люмінесценції з $\lambda_{max} = 540 - 570$ нм, як і для емульсії тип-Б при $pBr=2$ (рис. 4.5,б, крива 1'), спостерігаються дві смуги

збудження з максимумами при $\lambda = 450 - 470$ і $670 - 690$ нм (рис. 4.13,б, крива 1'), що відповідає краю власного поглинання ЕМК AgBr(I) і поглинанню J- агрегату барвника, відповідно.

При збудженні світлом з $\lambda = 690$ нм, як і раніше, в спектрі люмінесценції реєструються смуги: низькоінтенсивні, перекриті, I_a^-I_a^- і $\{(\text{I}_a^-\text{I}_a^0) \text{Ag}^+\}$ центрів і $\text{M}_{\text{АУФ}}$ барвника, а також збільшена за інтенсивністю смуга фосфоресценції молекулярного барвника M_Φ з $\lambda_{\text{max}} = 800$ нм (рис. 4.13,а, крива 2).

У спектрі збудження смуги M_Φ ($\lambda_{\text{max}} = 800$ нм) реєструється не три як у емульсії тип-Б з барвником при рBr 2 (рис. 4.5,б, крива 3'), а тільки дві смуги з максимумами при $\lambda \approx 460$ і 690 нм (рис. 4.13,б, крива 2'), що відповідає краю поглинання галогеніду срібла і J- агрегату барвника, відповідно.

Підвищення концентрації іонів срібла в емульсії до рBr = 7 призводить до того, що в спектрі люмінесценції при збудженні з краю власного поглинання галогеніду срібла $\lambda = 450$ нм реєструється тільки одна смуга зеленого свічення I_a^-I_a^- і $\{(\text{I}_a^-\text{I}_a^0) \text{Ag}^+\}$ центрів з $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм (рис. 4.13,а, крива 3). У спектрі збудження зеленого свічення спостерігаються два максимуми $\lambda = 450 - 470$ нм і $\lambda = 670 - 690$ нм (рис. 4.13,б, крива.3').

При збудженні з J- смуги поглинання барвника $\lambda \approx 680$ нм, максимум антистоксової зеленої люмінесценції в порівнянні з тим самим максимумом при збудженні з краю смуги поглинання галогеніду срібла $\lambda = 450$ нм, має зсув у короткохвильову область (рис. 4.13,а порівняй криві 3 і 4), таку ж поведінку антистоксової люмінесценції при $T = 4,2$ К спостерігали у [27, 56, 313].

Виходячи з наведених вище експериментальних даних, ми приходимо до висновку, що зниження змісту іонів срібла в емульсії при збудженні світлом з області поглинання J- агрегату барвника призводить до значного збільшення фосфоресценції молекулярного барвника M_Φ з

$\lambda_{\max} = 800$ нм (рис. 4.12,б перехід 5'), за рахунок зменшення антистоксової зеленої люмінесценції $I_a^-I_a^-$ і $\{(I_a^-I_a^0) Ag^+\}$ центрів (рис. 4.12,б переходи 2' і 3') і антистоксової аномально уповільненій флуоресценції молекулярного барвника M_{AAUF} (рис. 4.12,б перехід 5'). Це свідчить про перевагу самодесенсибілізації I-го роду над сенсибілізацією, тобто над процесом передачі фотонів від J- агрегату Br до ЕМК AgBr(I).

Ще одним підтвердженням цього механізму самодесенсибілізації може бути відмінність в поведінці смуг збудження фосфоресценції молекулярного барвника $\lambda_{\max} = 800$ нм під дією додаткового ІЧ світла. Так, при збудженні з області поглинання молекулярного барвника $\lambda = 630$ нм фосфоресценція $\lambda_{\max} = 800$ нм під дією ІЧ світла, випробовує «гасіння», на фосфоресценцію ж молекулярного барвника при збудженні її світлом з області поглинання J- агрегованого барвника $\lambda = 690$ нм, ІЧ ($\lambda_{IЧ} \geq 1000$ нм) світло не має впливу (рис. 4.6,б, крива 4' пунктир).

Отже, для фосфоресценції молекулярного барвника на поверхні ЕМК AgBr(I) реалізується канал передачі фотозбудження від J- агрегату молекулярному барвнику, в якому не беруть участі поверхневі срібні центри атомно-молекулярної міри дисперсності. Це дає змогу припустити, що цей канал рекомбінації відповідає за самодесенсибілізацію I-го роду.

Підвищення змісту іонів срібла в емульсії, при збудженні J- агрегату, усуває фосфоресценцію M_{Φ} з $\lambda_{\max} = 800$ нм (рис. 4.12,б перехід 5') а, отже, і самодесенсибілізацію I-го роду, і сприяє ефективній передачі електронів і дірок від J- агрегату барвника галогеніду срібла, що призводить до істотного підвищення інтенсивності антистоксової люмінесценції $I_a^-I_a^-$ і $\{(I_a^-I_a^0) Ag^+\}$ центрів з $\lambda_{\max} = 540 - 570$ нм (рис. 4.12,б переходи 2' і 3').

У разі високої концентрації введеного барвника саме цим зумовлено підвищення спектральної світлочутливості при підвищенні змісту іонів срібла в ЕМК AgBr(I) при кімнатній температурі [18, 163]. Вплив такого роду електронно-діркових процесів особливо істотний у випадку спектральної сенсибілізації дрібнодисперсних галогеносрібних емульсій

які застосовуються у голографії. Таким чином, як показали проведені дослідження, процеси взаємодії молекулярних і полімолекулярних форм барвника, відповідають за самодесенсибілізацію барвником I-го і II-го роду, досить детально контролюються пропонованою люмінесцентною методикою, і вона цілком може бути використана для керування процесами самодесенсибілізації.

У розглянутих нами експериментах представлено механізми самодесенсибілізації барвника при збудженні його молекулярних і агрегованих форм, при різних температурах експериментально отримано антистоксову люмінесценцію H-агрегатів при збудженні молекул барвника і антистоксову люмінесценції молекулярного барвника при збудженні J- агрегатів. Разом з цим при різних температурах отримана антистоксова люмінесценція ЕМК AgHal при збудженні як молекул так і J- агрегатів барвника.

Що ж до пропонованого нами механізму передачі енергії фотозбудження від барвника-сенсibilізатора до ЕМК AgBr(I), шляхом передачі нерівноважних електронів і дірок від барвника на центри світлочутливості ЕМК AgBr(I), то він ще не може претендувати на вичерпне пояснення усієї сукупності експериментальних фактів, але уточненню механізму спектральної сенсibilізації з урахуванням досі невирішених питань буде присвячена шоста частина нашої роботи.

Нарешті, завершальним етапом досліджень цієї частини роботи є встановлення механізму впливу кисню на сенсibilізуючу дію барвника у випадку ЕМК AgBr(I).

Оскільки механізм впливу кисню на процес сенсibilізації, десенсибілізації і самодесенсибилизации остаточно не з'ясований і відносно нього висловлюються різні припущення.

4.6. Вплив кисню на світлочутливі і люмінесцентні властивості ЕМК AgBr(I) що містять аніонний J-агрегуючий барвник

Як було сказано в розділі 1.7, ряд барвників при сенсibilізації розширює власну спектральну чутливість ЕМК AgHal ($\lambda < 490$ нм) в довгохвильову, аж до ІЧ області спектру, захоплюючи і ближню ІЧ, а деякі, призводять лише до зменшення власної чутливості ЕМК AgHal. Такі барвники дістали назву відповідно барвників сенсibilізаторів і десенсibilізаторів.

У роботах [214, 215] було встановлено, що десенсibilізуюча дія барвників проявляється тільки у присутності кисню. Значна увага ролі O_2 і H_2O в процесах десенсibilізації приділена в роботах [178-180]. Крім того, в [180] було встановлено, що кисень впливає на власну чутливість ЕМК AgHal і у відсутності барвника. Видалення кисню за допомогою вакуумування призводить до зростання власної чутливості ЕМК AgHal ($\lambda < 490$ нм), а деякі барвники десенсibilізатори, у високому вакуумі, стають ефективними сенсibilізаторами [178-180].

Вплив кисню на процес десенсibilізації остаточно не з'ясований і відносно механізму взаємодії висловлюються різні припущення. При інтерпретації наших експериментальних даних, ми будемо дотримуватися припущення, висловленого Гамільтоном у [186], яке пояснює вплив O_2 тим, що кисень впливає на заселеність і звільнення поверхневих рівнів ЕМК AgHal.

Для барвників сенсibilізаторів процес десенсibilізації (зменшення чутливості) ЕМК AgHal як в області власної чутливості, так і в області спектральної сенсibilізації [178, 200, 318], є маловивченим. У роботах [58, 119, 184] цей процес десенсibilізації барвниками сенсibilізаторами визначили як самодесенсibilізацію (автодесенсibilізацію) барвниками. У цих роботах також було відзначено, що в процесі самодесенсibilізації активну участь беруть кисень і волога. У [184] був запропонований

механізм самодесенсибілізації, в якому виникає аніон-радикал кисню в результаті передачі нерівноважного електрона від барвника кисню, проте, на наш погляд, утворення аніон радикала кисню не отримала достатнього експериментального підтвердження.

Таким чином, в питанні механізмів спектральної сенсibilізації, десенсибілізації і самодесенсибілізації барвниками ЕМК AgHal істотну роль грає участь кисню, яка до нашого часу мало вивчена і до кінця не з'ясована. Встановлення механізмів спектральної сенсibilізації, десенсибілізації і самодесенсибілізації барвниками ЕМК AgHal у присутності кисню, які несуперечливо описували б, як низькотемпературні люмінесцентні, так і спектросенситометричні властивості ЕМК AgHal, є актуальним завданням, рішення якого і присвячений цей розділ.

У експериментах використовували ЕМК AgBr(I) тип-Б при $p_{Ag}=4,0$ спектральну сенсibilізацію проводили аніонним J- агрегуючим панхроматичним барвником – пірідінова сіль 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етіл- 4, 5, 4', 5' - дібензотіакарбоцианін бетаїну надалі BrI, спиртові розчини якого вводилися в готову емульсію, не адсорбований на поверхні ЕМК AgBr(I) барвник відділяли центрифугуванням.

У наших дослідженнях спектральна сенсibilізація емульсії, ЕМК AgBr(I), що містить, барвником проводилася в концентрації 10^{-4} (моль Br / моль AgBr). Ця концентрація барвника вибрана з тим, щоб окрім взаємодії молекул барвника з поверхнею ЕМК AgBr(I) було забезпечено утворення агрегованих форм барвника, яке залежало, в першу чергу, від взаємодії молекул барвника між собою [311].

Готові зразки емульсій поливали на скляні пластинки розміром 9х12 сантиметрів. Висушені пластинки експонували світлом, розкладеним в спектр уздовж довжини пластинки у діапазоні від 400 нм до 1100 нм у світлосильному спектрографі ІСП- 73. В результаті такого експонування в ЕМК AgBr(I) виникали ЦПЗ - відновлені нейтральні срібні центри

атомно-молекулярної міри дисперсності [58]. Для візуалізації ЦПЗ, що виникли після експонування пластинки проявляли УП- 2 8 хвилин при 20^0 С [64]. Спектральний розподіл оптичної густини D уздовж довжини експонованої пластинки (400 - 1100 нм), яка пропорційна концентрації проявлених ЦПЗ, вимірювали на мікрофотометрі МФ- 4 за стандартною методикою [197], що дозволяє простежити за розподілом концентрації відновлених срібних центрів у ЕМК AgBr(I) від довжини хвилі експонуючого світла.

Виміри люмінесценції ЕМК AgBr(I) сенсibilізованих BrI при температурі $T = 77$ К були проведені у «фосфоресцентному» режимі.

Люмінесценція емульсії, яка ще не оброблена киснем, показала, що на поверхні ЕМК AgBr(I) BrI адсорбується як в молекулярному, так і J-агрегованому стані. При цьому спектри люмінесценції і збудження характеризуються наступними смугами свічення.

При збудженні світлом з області власного поглинання ЕМК AgBr(I) з $\lambda = 450$ нм в спектрі люмінесценції ми спостерігали свічення на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм і на $\lambda_{\max} \approx 750$ нм (рис. 4.14,а крива 1). При збудженні світлом з області поглинання J- агрегату BrI ($\lambda = 690$ нм) спектр характеризується смугою антистоксового свічення з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, і довгохвильовим стоксовим свіченням з $\lambda_{\max} \approx 790$ нм (рис. 4.14,а крива 2).

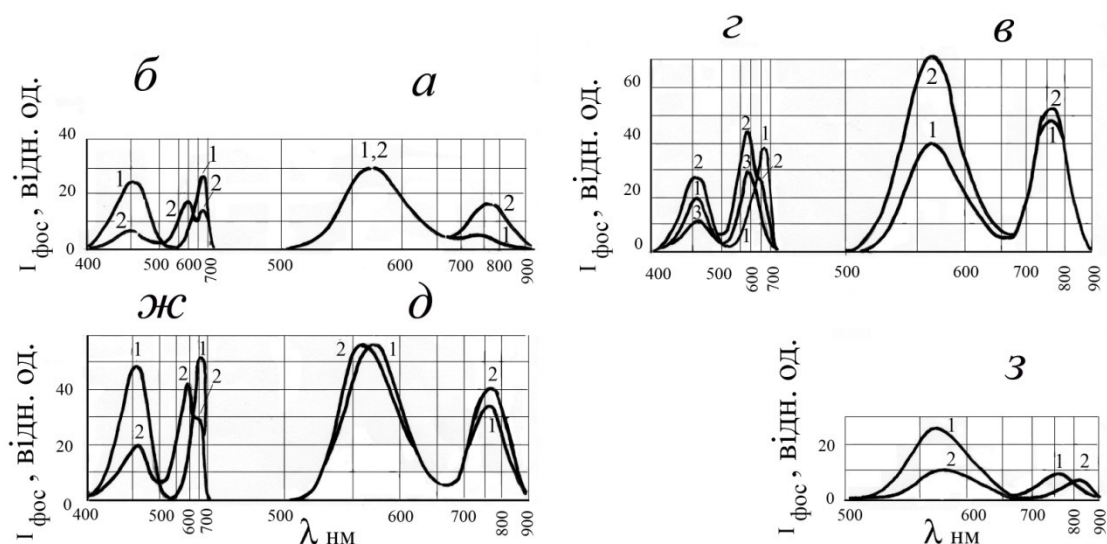


Рис. 4.14. Спектри люмінесценції (а, в, д, з) і збудження люмінесценції (б, г, ж) ЕМК AgBr(I) тип-Б сенсibiliзованих BrI при витримуванні емульсії в атмосфері газоподібного кисню t (хвилин): а, б - 0; в, г - 1; д, ж - 2; з - 4:

а) Спектри люмінесценції при збудженні світлом λ (нм): 1 - 450; 2 - 690,
 б) Спектр збудження люмінесценції з $\lambda_{\max}$ (нм): 1 - 560; 2 - 790,
 в) Спектри люмінесценції при збудженні світлом λ (нм): 1 - 450; 2 - 690,
 г) Спектр збудження люмінесценції з $\lambda_{\max}$ (нм): 1 - 560; 2 - 750; 3 - 800,
 д) Спектри люмінесценції при збудженні світлом λ (нм): 1 - 450; 2 - 690,
 ж) Спектри збудження люмінесценції з $\lambda_{\max}$ (нм): 1 - 560; 2 - 800,
 з) Спектри люмінесценції при збудженні світлом λ (нм): 1 - 450; 2 - 690.

Спектр збудження люмінесценції з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм характеризується двома максимумами на $\lambda \approx 450$ нм - що відповідає краю поглинання ЕМК AgBr(I) і на $\lambda \approx 690$ нм - що відповідає області поглинання J- агрегатів BrI (рис. рис. 4.14,б крива 1). Спектр збудження люмінесценції на $\lambda_{\max} \approx 790$ нм характеризується наявністю трьох максимумів $\lambda_{\max} \approx 450, 600$ і 690 нм, які співвідносяться з поглинанням: ЕМК AgBr(I), молекулярного і J- агрегованого BrI, відповідно (рис. 4.14,б, крива 2).

Витримка емульсії в атмосфері кисню від 1 до 2 хвилин призводить до збільшення, приблизно в два рази, інтенсивності люмінесценції усіх смуг свічення для різних довжин хвиль збудження, при цьому спектральне положення максимумів люмінесценції, і збудження люмінесценції не змінюються (рис. 4.14,в, г, д, ж).

Подальша витримка емульсії в атмосфері кисню більше 2 хвилин призводить до наступних змін в інтенсивності люмінесценції: інтенсивності свічення на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм і $\lambda_{\max} \approx 790$ нм при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм знижуються, при подальшій витримці до 4 хвилин, інтенсивності свічення досягають рівня, що і до обробки зразка у атмосфері кисню (рис. 4.14,з крива 1). При збудженні ж світлом з $\lambda = 690$

нм інтенсивність антистоксового свічення на $\lambda_{\max} \approx 560$ нм падає нижче рівня, який спостерігався до обробки зразка в атмосфері кисню, а максимум свічення в довгохвильовій області спектру при цьому зміщується від $\lambda_{\max} \approx 790$ нм до $\lambda_{\max} \approx 810$ нм (рис. 4.14,з крива 2).

Дослідження залежності оптичної густини $D - D_0$ проявленої емульсії тип-Б ($T=300$ К) від довжини хвилі експонуючого світла і часу (t хвилин) витримки в атмосфері газоподібного кисню, призводять до наступного: для емульсії з $t = 0$ максимумами оптичної густини затемнення, спостерігаються при $\lambda \approx 450, 600$ і 690 нм (рис. 4.15,а), які відповідають області поглинання ЕМК AgBr(I), молекулярному і J- агрегованому BrI відповідно. Оптична густина затемнення в області поглинання молекулярного BrI максимальна, і перевершує таку для J- агрегованого BrI в 7 – 8 разів. Витримка емульсії в атмосфері кисню $t = 10$ хвилин, як і слід було чекати, не призводить до зміни оптичної густини у області поглинання ЕМК AgBr(I). У області поглинання молекулярного BrI оптична густини знижується, а в області поглинання J - агрегату BrI зростає (рис. 4.15,б) і при $t = 20$ хвилин оптична густина в області поглинання J- агрегованого BrI досягає значення граничної оптичної густини, як і для емульсії що необроблена киснем у області поглинання молекулярного BrI (рис. 4.15,в).

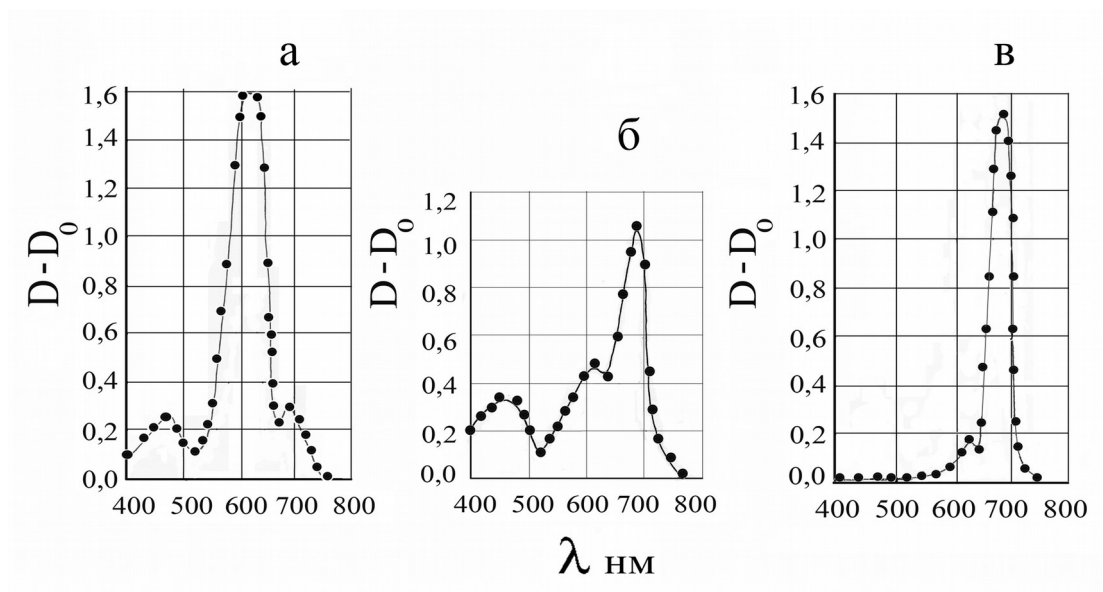


Рис. 4.15. Залежності оптичної густини $D - D_0$ ЕМК AgBr(I) тип-Б ($T=300$ К), що містить BrI від довжини хвилі експонуючого світла і часу витримки в атмосфері газоподібного кисню t (хвилин) : а - 0; б - 10; в - 20.

При сенситометричних дослідженнях час дії кисня на емульсію перевищує таке при люмінесцентних дослідженнях. Це пов'язано з тим, що для люмінесцентних досліджень досить, щоб кисень впливав на електронну підсистему, яка відгукується на дію досить швидко. При сенситометричних дослідженнях дія кисню пов'язана з протіканням топомічних реакцій з утворенням срібних кластерів, які обумовлені змінами в іонній підсистемі, яка визначає тривалість процесу.

Як показали наші дослідження дії кисню на спектральну сенсibiliзацію ЕМК AgBr(I) аніонним BrI, не може бути зведено, як це затверджують літературні джерела, лише до десенсибилізації чутливості ЕМК AgBr(I), і його вплив на спектральну сенсibiliзацію ЕМК AgBr(I) аніонним BrI не такий однозначний. При витримці в атмосфері газоподібного кисню до 2 хвилин ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні BrI інтенсивність люмінесценції в усіх смугах люмінесценції

зростає, а зниження інтенсивності люмінесценції в усіх смугах свічення відбувається, коли час витримки ЕМК AgBr(I) – перевищує 2 хвилини. Відмінності у впливі кисню на ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні BrI спостерігаються і в спектросенситометричних дослідженнях. До витримки ЕМК AgBr(I) в атмосфері газоподібного кисню найбільша концентрація проявленого срібла спостерігається при дії світла з області поглинання молекулярного BrI. Витримка ЕМК AgBr(I) в атмосфері газоподібного кисню супроводжується зменшенням концентрації проявленого срібла при освітленні з області поглинання молекулярного BrI, і зростанням D при дії світла з області поглинання J-агрегатів BrI.

Для порівняння люмінесцентних і сенситометричних даних, від часу витримки емульсії в атмосфері кисню приведені на одному рис. 4.16.

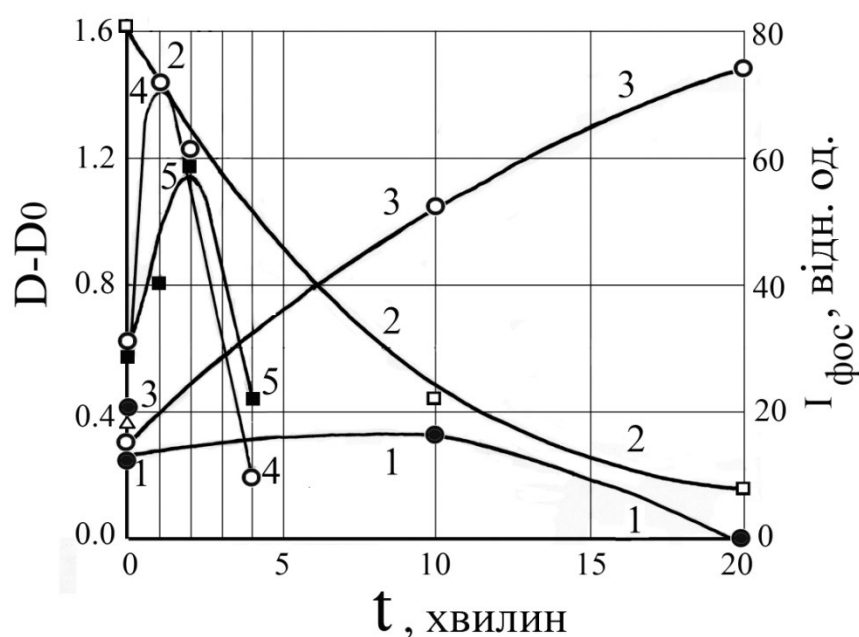


Рис. 4.16. Залежність оптичної густини затемнення $D - D_0$ (криві 1, 2, 3) і інтенсивності низькотемпературного ($T = 77$ К) люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм (криві 4, 5) ЕМК AgBr(I) тип-Б, що містить BrI, від часу витримки в атмосфері газоподібного кисню ($t_{\text{хв}}$). Довжина хвилі експонуючого і збуджуючого світла λ (нм): 1, 4 - 450, 2 - 590; 3, 5 - 690.

Для з'ясування фізико-хімічних процесів що зумовлюють вплив кисню на спектральну сенсibiлізацію ЕМК AgBr(I) аніонним BrI, які дадуть пояснення залежностям, представленим на рис. 4.16, скористаємося висловленим нами раніше припущенням про те, що передача фотозбудження від ЕМК AgBr(I) до BrI, та від BrI – ЕМК AgBr(I) відбувається за участю срібних центрів по механізму, описаному у пункті 4.4.

Синтезовані нами ЕМК AgBr(I) містять у порівнянні із стехіометрією надмірну концентрацію іонів срібла Ag^+ . Частина іонів срібла Ag_i^+ знаходиться, в міжвузловому просторі кристалічної ґратки ЕМК AgBr(I) в рухливому стані. Частину міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ утворюють з регулярними іонами срібла Ag^+ кристалічної ґратки ЕМК AgBr(I) центри атомно-молекулярної міри дисперсності Ag_{i2}^+ .

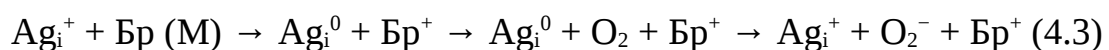
Передача фотозбудження, а саме нерівноважних зарядів, генерованих світлом з області власного поглинання ЕМК AgBr(I), молекулам і J- агрегатам BrI, адсорбованих на їх поверхні, а також передача нерівноважних носіїв заряду генерованих світлом з області поглинання J- агрегатів BrI до ЕМК AgBr(I) і молекулам BrI, відбувається за участю міжвузлових іонів срібла Ag_i^+ і срібних центрів атомно-молекулярної міри дисперсності Ag_{i2}^+ . Таким чином, при збудженні світлом з області власного поглинання ЕМК AgBr(I) $\lambda = 450$ нм, срібні центри Ag_i^+ і Ag_{i2}^+ є активними пастками для нерівноважних електронів, а BrI та парні йодні центри $I_a^- I_a^-$, розташовані в сусідніх аніонних вузлах кристалічної ґратки – для нерівноважних дірок. Енергетичні електронні стани цих центрів по відношенню до положення ВЗ та ЗП ЕМК AgBr(I) і випромінювальні і термічні переходи, які цікавлять нас, при такому збудженні, схематично представлені на рис. 4.12,а.

У рамках запропонованої моделі люмінесцентні і сенситометричні властивості ЕМК AgBr(I) з аніонним BrI, до взаємодії з киснем,

представляються нам таким чином: адсорбований на поверхні ЕМК AgBr(I) тип-Б молекулярний BrI переважно взаємодіє з міжвузловими іонами срібла Ag_i^+ , на що вказує найбільша концентрація проявленого срібла, яка спостерігається при освітленні з області поглинання молекулярного BrI.

Ця взаємодія не призводить до зміни ролі Ag_i^+ в генераційно-рекомбінаційних процесах, і вони залишаються активними пастками для нерівноважних електронів. При адсорбції на поверхні ЕМК AgBr(I) J-агрегати BrI переважно взаємодіють з срібними центрами атомно-молекулярної міри дисперсності Ag_{i2}^+ , та утворюють на поверхні ЕМК AgBr(I) комплекси (Ag_{i2}^+J) , які також активно беруть участь в генераційно-рекомбінаційних процесах при збудженні світлом як з області поглинання ЕМК AgBr(I) так і J- агрегатів BrI.

При нетривалій (до 2 хвилин) витримці ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні BrI у атмосфері газоподібного кисню, в першу чергу, він впливає на Ag_i^+ , розташовані поряд з молекулярним BrI. Присутність кисню призводить до зміни ролі Ag_i^+ в генераційно-рекомбінаційних процесах, і вони вже не є пастками для нерівноважних електронів тим самим концентрація пасток Ag_i^+ для нерівноважних електронів при збудженні світлом як з області поглинання ЕМК AgBr(I) так і J- агрегатів BrI зменшується, можливо з утворенням O_2^- на поверхні ЕМК за реакцією:

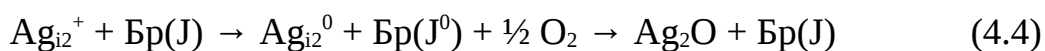


Як наслідок, відбувається зростання інтенсивності свічення парних йодних центрів як при стоксовій (збудження галогеніду срібла) так і при антистоксовій (збудження J- агрегатів BrI) люмінесценції.

При тривалій витримці у атмосфері газоподібного кисню відбувається взаємодія з Ag_{i2}^+ та утворюються молекули Ag_2O . Це, у свою чергу, призводить до виходу з генераційно-рекомбінаційних процесів Ag_{i2}^+

центрів і, як наслідок, до зменшення антистоксової люмінесценції з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм і люмінесценції з $\lambda_{\max} \approx 750$ нм (рис. 4.12,б переходи 3' і 4', відповідно). З цим припущенням узгоджується і той факт, що в цьому випадку концентрація проявленого срібла максимальна при експонуванні світлом з області поглинання J- агрегатів BrI.

Дійсно, електрон, що потрапив з S_0' на перший збуджений рівень S_1' J- агрегата BrI тепер вже не переходить до Ag_{i2}^+ з подальшим збудженням в ЗП ЕМК AgBr(I) (рис. 4.12,б перехід 2'), а закріплюється на розташований поряд з J- агрегатам BrI молекулою Ag_2O , яка є додатковим центром хімічної сенсibilізації, що забезпечує зростання проявленого срібла за реакцією:



Висновки до четвертої частини

1. Виникнення антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) і антистоксової аномально уповільненої флуоресценції молекулярного барвника, інтенсивність яких залежить від концентрації поверхневих іонів срібла (pAg), доводить існування в 33 AgHal енергетичних рівнів срібла атомно-молекулярної міри дисперсності, які взаємодіють з J-агрегатами барвника при виникненні кванта антистоксової люмінесценції ($T=77$ K), або грають роль центрів світлочутливості при кімнатній температурі.

2. Антистоксова люмінесценція ЕМК AgBr(I) і антистоксова аномально уповільнена флуоресценції молекулярного барвника збуджуються світлом з області поглинання J- агрегатів адсорбованого барвника. Спектральна сенсibilізація і люмінесценція ЕМК AgBr(I) за участю J - агрегатів Br не дозволяє пояснити ці процеси значенням окислювально-відновних потенціалів характерних тільки для молекул Br.

3. Аналіз отриманих спектрів як стоксової, так і антистоксової люмінесценції дозволив встановити, що один і той же J- агрегат барвника

при поглинанні світла генерує як електрон, так і дірку до ЕМК AgBr(I). Це у свою чергу означає, що залежно від умов, барвник може бути як сенсibilізатором, так і десенсибілізатором. Вказані результати розширюють наші уявлення про фотохімічні реакції при спектральній сенсibilізації та «само десенсибілізації» барвником, а запропонована люмінесцентна методика дозволяє контролювати процеси передачі фотозбудження від барвника до ЕМК AgBr(I), а також між молекулярними і полімолекулярними формами барвника, адсорбованими на поверхні ЕМК AgBr(I), що відповідають за самодесенсибілізацію I-го і II-го роду.

4. Антистоксова люмінесценція ЕМК AgBr(I) при збудженні J-агрегатів барвника виникає по двофотонному механізму, згідно з яким, при поглинанні світла J-агрегатом барвника відбувається передача електрона на атомно-молекулярні срібні центри, а барвник Br^+ відновлюється при перелокалізації дірки на парний йодний центр через ВЗ ЕМК AgBr(I) або тунельно. Надалі, при поглинанні світла кластером срібла, електрон потрапляє до ЗП і при рекомбінації з дірками, локалізованими на парних йодних центрах, виникає квант антистоксової, зеленої люмінесценції.

5. При концентраціях барвника $C_{\text{Br}} \geq 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr) уперше виявлена як низькотемпературна антистоксова аномально уповільнена флуоресценція барвника в молекулярному стані при збудженні J-агрегатів барвника ($T \approx 77 \text{ K}$), що призводить до самодесенсибілізації барвником II-го роду, так і – антистоксова флуоресценція H-агрегатів Br при збудженні молекул Br ($T \approx 4,2 \text{ K}$).

6. Запропонований механізм виникнення самодесенсибілізації барвником I-го роду, який пов'язано із взаємодією J-агрегатів барвника з адсорбованими на їх поверхні молекулами барвника, про що свідчить поява фосфоресценції молекулярного барвника при збудженні світлом з області поглинання J-агрегату барвника.

7. Показано, що антистоксова аномально уповільнена флуоресценція та фосфоресценція молекулярного барвника при збудженні J- агрегатів барвника визначаються різними не пов'язаними між собою електронно-дірковими процесами, та мають відношення до різних молекул барвника які взаємодіють з його J- агрегатами.

8. Показано, що підвищення змісту іонів срібла в ЕМК AgBr(I) сприяє переходу фотонісів від J- агрегатів барвника до ЕМК AgBr(I) і істотно знижує рівень самодесенсибілізації I-го роду, що є непрямим підтвердженням двофотонного механізму антистоксової люмінесценції.

9. Встановлено механізм дії кисню на люмінесцентні і спектросенситометричні властивості ЕМК AgBr(I), з адсорбованим на їх поверхні аніонним барвником. При малому часі взаємодії кисню, інтенсивність люмінесценції в усіх смугах свічення ЕМК AgBr(I), зростає, що пов'язано зі взаємодією кисню з межузовими іонами срібла Ag_i^+ з адсорбованим на їх поверхні аніонним барвником. При подальшій взаємодії кисню інтенсивність люмінесценції значно знижується, а антистоксова смуга зеленого свічення з $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм практично зникає. Найбільша концентрація проявленого срібла при цьому в емульсії ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні аніонним барвником, спостерігається в області поглинання J- агрегатів барвника, що пов'язано зі взаємодією кисню з сріблом молекулярної дисперсності Ag_{i2}^0 на якому адсорбовані J- агрегати аніонного барвника. Для емульсії, що не піддавалася дії кисню, найбільша концентрація проявленого срібла спостерігається при освітленні з області поглинання молекулярного барвника.

РОЗДІЛ 5

ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТ ХІМІЧНО ТА СПЕКТРАЛЬНО СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕМК AgHal

Створення високочутливих фотоматеріалів на основі галогенідів срібла стало можливим завдяки відкриттю хімічної і спектральної сенсibilізації.

Метою хімічної сенсibilізації є створення в ЕМК AgHal додаткових центрів світлочутливості. В залежності від типу хімічної сенсibilізації, ця мета досягається створенням на їх поверхні $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів, при сірчистій, або – $(\text{Ag}_2\text{O})_m$, при відновній сенсibilізації (розділи 1.6, 2.1, 2.6). Мета спектральної сенсibilізації полягає у розширенні спектральної чутливості ЕМК AgHal, що досягається адсорбцією на їх поверхні барвників (розділи 1.7, 2.2, 2.6, 4.4).

Важко собі уявити, щоб хімічна сенсibilізація, така важлива для формування світлочутливості галогенідів срібла, немала б впливу на спектральну сенсibilізацію і навпаки. Проте, в літературі цьому питанню взаємного впливу хімічної і спектральної сенсibilізацій не надається належної уваги. Більше того, існує стійка думка, що хімічна сенсibilізація AgHal не може впливати на спектральну сенсibilізацію барвником [58]. Це зумовлено ще і тим, що підхід до питання встановлення взаємодії хімічної і спектральної сенсibilізацій розглядалось науковими школами, основним напрямом дослідження яких були, або хімічна, або спектральна сенсibilізація. Розгляду цього питання у ЕМК AgHal і присвячена цей розділ.

5.1. Існуючі механізми взаємовпливу хімічної і спектральної сенсibiliзації ЕМК AgHal

При розгляді питань пов'язаних зі взаємовпливом хімічної і спектральної сенсibiliзації при створенні ЦПЗ у ЕМК AgHal, слід враховувати послідовність сенсibiliзації. Ми розглянемо традиційну послідовність: спочатку іде хімічна сенсibiliзація і тільки потім – спектральна.

Для з'ясування механізму спектральної сенсibiliзації та встановлення залежності її від хімічної сенсibiliзації, слід розглянути питання про вплив останньої на довгохвильову світлочутливість ЕМК AgHal. Перша вказівка на зміну спектральної світлочутливості ЕМК AgBr(I) за рахунок хімічної сенсibiliзації є в роботі Шеппарда [318]. Він звернув увагу, що хімічне дозрівання повинно мати характер не лише хімічної сенсibiliзації, яка збільшує рівень загальної світлочутливості, але і оптичної, – що викликає зміщення порогу спектральної світлочутливості (S_λ) ЕМК AgBr(I) у довгохвильову область спектру. Експериментальні дані про вплив дозрівання деяких видів сенсibiliзації на S_λ опубліковані у роботі [319]. Інтенсивність та спектральна область додаткової довгохвильової світлочутливості S_λ залежить від природи желатини, умов хімічного дозрівання і дисперсності ЕМК AgBr(I). Експериментальні дані про довгохвильову світлочутливість оптично несенсибилізованих ЕМК AgBr(I), отримані спектросенситометричним методом, представлені Еггертом із співробітниками у [320].

У цій роботі було встановлено, що ЕМК AgBr(I) в присутності желатини мають спектральну світлочутливість, що простягається за межі його власної смуги поглинання (власній світлочутливості). У [321] було підтверджено, що введення в емульсію високодисперсного колоїдного срібла, викликало посилення довгохвильової світлочутливості ЕМК AgBr(I). Це дає змогу припустити, що ефект, який спостерігається є свого

роду оптичною сенсibilізацією без барвника і вона пов'язана з електронодонорною функцією адсорбованих на ЕМК AgBr(I) мікроскопічних часток срібла.

Додаткова довгохвильова світлочутливість S_{λ} ЕМК AgBr(I) викликана хімічною сенсibilізацією [322] пояснюється фотохімічною поведінкою домішкових центрів $(Ag_2S)_n$ і $(Ag_2O)_m$, що виникають на поверхні ЕМК AgBr(I) при хімічному дозріванні. У цьому і полягає ефект оптичної сенсibilізації під дією хімічної за відсутності барвників.

Очевидно, що спектральна сенсibilізація барвниками ЕМК AgBr(I) може взаємодіяти з довгохвильовим ефектом хімічної оптичної сенсibilізації, яка викликана домішковими центрами при хімічному дозріванні. Оскільки на одній і тій же поверхні ЕМК AgHal адсорбуються молекули спектральних сенсibilізаторів, які можуть, в залежності від концентрації, самопоєднуватися у J- агрегати, які забезпечують найбільш ефективну спектральну сенсibilізацію, так і домішкові центри хімічної сенсibilізації. Тому, взаємне розташування домішкових центрів і J- агрегатів є важливим чинником, який визначає ефективність сенсibilізації ЕМК AgHal.

У роботі [163] усі спектральні сенсibilізатори, розподілили на групи, по їх дії на світлочутливість ЕМК AgHal:

першу групу складають барвники, що мають темнову електроннодонорну здатність (відновники, що утворюють вуаль);

до другої групи відносяться барвники, які при збудженні світлом, є донорами електронів (інжектують електрони);

до третьої групи входять барвники, які при збудженні світлом, передають енергію ЕМК AgHal;

четверта група включає барвники, що мають електроноакцепторну властивість (десенсибілізатори).

Ймовірно, ці групи складають неперервний ряд. З них власне спектральними сенсibilізаторами є барвники другої і третьої групи.

Можна припустити, що усім барвникам сенсibilізаторам властива двояка функція, яка виражена різною мірою, залежно від їх структури, здатності до полімеризації, умов адсорбції та інших чинників. Тоді при експонуванні відбуватиметься поєднання двох механізмів спектральної сенсibilізації, на співвідношення яких впливають конкретні умови.

Труднощі, з якими стикаються дослідники при спробах знайти взаємозв'язок між ефективністю спектральної сенсibilізації конкретних ЕМК AgHal і будовою J- барвників, породжені, в першу чергу, однобічністю підходу до проблеми спектральної сенсibilізації. Це або розгляд структури і енергетики рівнів барвників, що входять у J- агрегат, без взаємозв'язку з емульсійною системою (і передусім з домішковими центрами хімічної сенсibilізації) або, навпаки, результат перебільшення ролі субстрату без урахування структурних особливостей барвників. Природно, що не той, а ні інший підходи, в силу своєї обмеженості, не в змозі розв'язати проблему. Лише розгляд процесів в їх взаємозв'язку, що включає барвник, поверхню ЕМК AgHal, її дефекти і, в першу чергу, продукти хімічної сенсibilізації, може допомогти знайти відповідь на питання, чому той або інший барвник в тій або іншій емульсії або високоефективний, або – фотохімічно не є ефективним.

5.2. Фізико-хімічна взаємодія барвників з нанокластерами $(Ag_2S)_n$ і $(Ag_2O)_m$, які адсорбовані на поверхні ЕМК AgHal

Як було вже сказано сірчиста сенсibilізація, призводить до утворення на поверхні ЕМК AgHal нанокластерів $(Ag_2S)_n$, відновна – нанокластерів $(Ag_2O)_m$, а при спектральній сенсibilізації на поверхні ЕМК AgHal додатково адсорбується барвник. Ефективне використання такої світлочутливої мікросистеми в практичних цілях вимагає детального і ретельного дослідження, як структурних особливостей, так і механізму

трансформації фотозбудження від Бр як до ЕМК AgHal, так і до нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, або $(\text{Ag}_2\text{O})_m$.

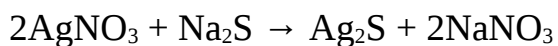
Як це було встановлено в [293], при спектральній сенсibilізації сірчисто-сенсibilізованих ЕМК AgHal, адсорбція барвників, як в молекулярному, так і агрегованому станах, відбувається не лише на поверхні ЕМК AgHal, але і на поверхні нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, що і визначає специфіку релаксації фотозбудження в такій мікросистемі. При відновній сенсibilізації, як сама адсорбція барвника, так і механізми передачі фотозбудження від барвника до ЕМК AgHal і нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ досі ретельно не вивчали.

Актуальність такого дослідження зумовлена тим, що для випадку дрібнодисперсної голографічної емульсії ЕМК AgHal, відновна сенсibilізація протікає більш ефективно, ніж сірчиста [322] і такі емульсії, є найбільш перспективним середовищем для реєстрації тривимірних амплітудно-фазових пропускаючих голограм (див. розділ 2.8).

Розглянуті обставини призводять до того, що спектральна сенсibilізація барвниками хімічно сенсibilізованих ЕМК AgHal має свою специфіку і вимагає окремого дослідження у зв'язку з можливістю виникнення нових механізмів взаємодії фотозбуджених станів барвників з ЕМК AgHal і нанокластерами. Роль цих процесів в релаксації фотозбудження у системі нанокластер-барвник, а також дослідження характеру адсорбції барвника на поверхні нанокластера розглядається нижче.

Для дослідження взаємодії барвників з нанокластерами $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ і $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ були приготовані наступні типи емульсій:

тип - А: шляхом дозованого додавання AgNO_3 в желатиновий розчин, що містить Na_2S , по реакції подвійного обміну:



отримали нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, розмір, яких складав ~ 50 нм і максимум їх низькотемпературної $T=77$ К люмінесценції при збудженні світлом із спектрального діапазону 550 – 650 нм спостерігався на довжині хвилі $\lambda \approx 920$ нм,

тип-Б: методом контрольованої двострум'євої емульсифікації у желатиновому розчині (300 мл 5% желатин) що містить 0,012 г-моль NH_4OH /л, при 55°C із швидкістю 6 мл/хв вводили 1 N розчини AgNO_3 і KBr марки ч. д. а., при сталому $p_{\text{Ag}} = 8,7$. Тривалість кристалізації твердої фази складала 40 хв. Після 20 хвилин перекристалізації проводилася центрифугування емульсії і подвійне промивання 10^{-3} молярним розчином KBr . Після промивання осаду AgBr диспергували у 7% желатині. Готова емульсія містила 0,31 г-моль AgBr /л. В результаті синтезу була отримана дрібнозерниста емульсія, яка, за результатами електронної мікроскопії, містила кубічні ЕМК AgBr з середнім розміром $\bar{d} \approx 0,05$ мкм .

Після промивання і фізичного дозрівання, була проведена хімічна сенсibiliзація шляхом введення в емульсію розчину тіосульфату натрію у концентрації $2 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /моль AgBr і витримці її при температурі 47°C впродовж 2 годин.

В результаті хімічної сенсibiliзації на поверхні ЕМК AgBr виникає велика кількість нанокластерів сірчистого срібла $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, розміри яких $d < 30$ Å [323] і максимум їх люмінесценції ($T=77$ К) при збудженні із спектрального діапазону 550 – 650 нм спостерігався на $\lambda \approx 780$ нм,

тип-В: методом контрольованої двострум'євої емульсифікації в желатиновому розчині (300 мл 5% желатин), при 55°C із швидкістю 1 мл/хв вводили 1 N розчини AgNO_3 і KBr марки ч. д. а. при сталому $p_{\text{Ag}} = 8,7$. Тривалість кристалізації твердої фази складала 40 хв. Після 20 хвилин перекристалізації проводилося центрифугування емульсії і подвійне промивання 10^{-3} молярним розчином KBr . Після промивання осаду AgBr

диспергували в 7% желатині. Готова емульсія містила 0,31 г-моль AgBr/л. За результатами електронної мікроскопії, отримані кубічні МК AgBr з середнім розміром $\bar{d} \approx 0,15$ мкм.

Сірчиста сенсibilізація емульсії проводилася за температурою 47,5° С у присутності 10^{-3} моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /моль AgBr. В процесі сенсibilізації рН і рAg підтримувалися при 6,8 і 8,7 відповідно, в результаті, на поверхні мікрокристалів AgBr виникає велика кількість нанокластерів сірчистого срібла $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, розміри яких $\bar{d} < 30$ Å [323] і максимум їх люмінесценції при збудженні із спектрального діапазону 550 – 650 нм спостерігався на $\lambda \approx 820$ нм.

Відновна сенсibilізація емульсії тип-В проводилася при 47° С і рН=11, яка створювалася 1 молярним розчином КОН. Сенсibilізація проводилося більше 2 годин із застосуванням інертної желатини що не містить сірчистих складових.

Зразки емульсій тип-Б і тип-В, які піддавали хімічній сенсibilізації, пройшли сенситометричні випробування за стандартною методикою. Зразки емульсій поливали на скляні пластинки розміром 9x12 см, нанос срібла складав 15 г/см². Прояв в УП- 2 проводився при температурі 20° С 8 хвилин.

На рис. 5.1 представлені криві світлочутливості ($S_{0,85}$) і вуалі (D_0) зразків емульсії тип-В від часу хімічної сенсibilізації (t_2).

За результатами хімічної сенсibilізації емульсії тип-В, на поверхні ЕМК AgBr виникають нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ і $(\text{Ag}_2\text{O})_m$, максимумами низькотемпературної ($T=77$ К) люмінесценції які, при збудженні світлом із спектрального діапазону 550 – 650 нм, по своєму спектральному положенню, співпадають і знаходяться на $\lambda \approx 820$ нм.

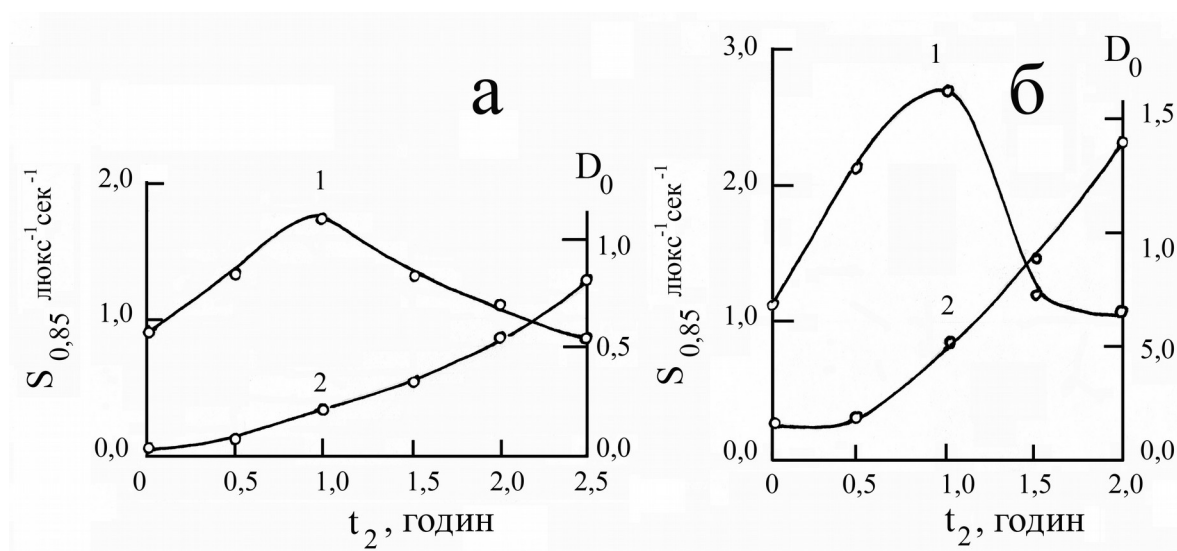


Рис. 5.1. Залежність світлочутливості S (1) і вуалі D_0 (2) емульсії тип-В від тривалості хімічної сенсibiliзації t_2 (годин): а - сірчиста; б - відновна.

На рис. 5.2 приведені спектри люмінесценції ($T = 77\text{ K}$), а також збудження люмінесценції, $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ і $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів, що отримані в результаті двох типів хімічної сенсibiliзації, адсорбованих на поверхні ЕМК AgBr тип-В.

Наступним етапом приготування цих емульсії є їх спектральна сенсibiliзація, яку проводили при введенні барвника в ЕМК AgBr тип-В і витримці при температурі 47°C при інтенсивному перемішуванні. Для спектральної сенсibiliзації застосовували аніонні і катіонні барвників подані у таблицях 5.1 і 5.2 відповідно.

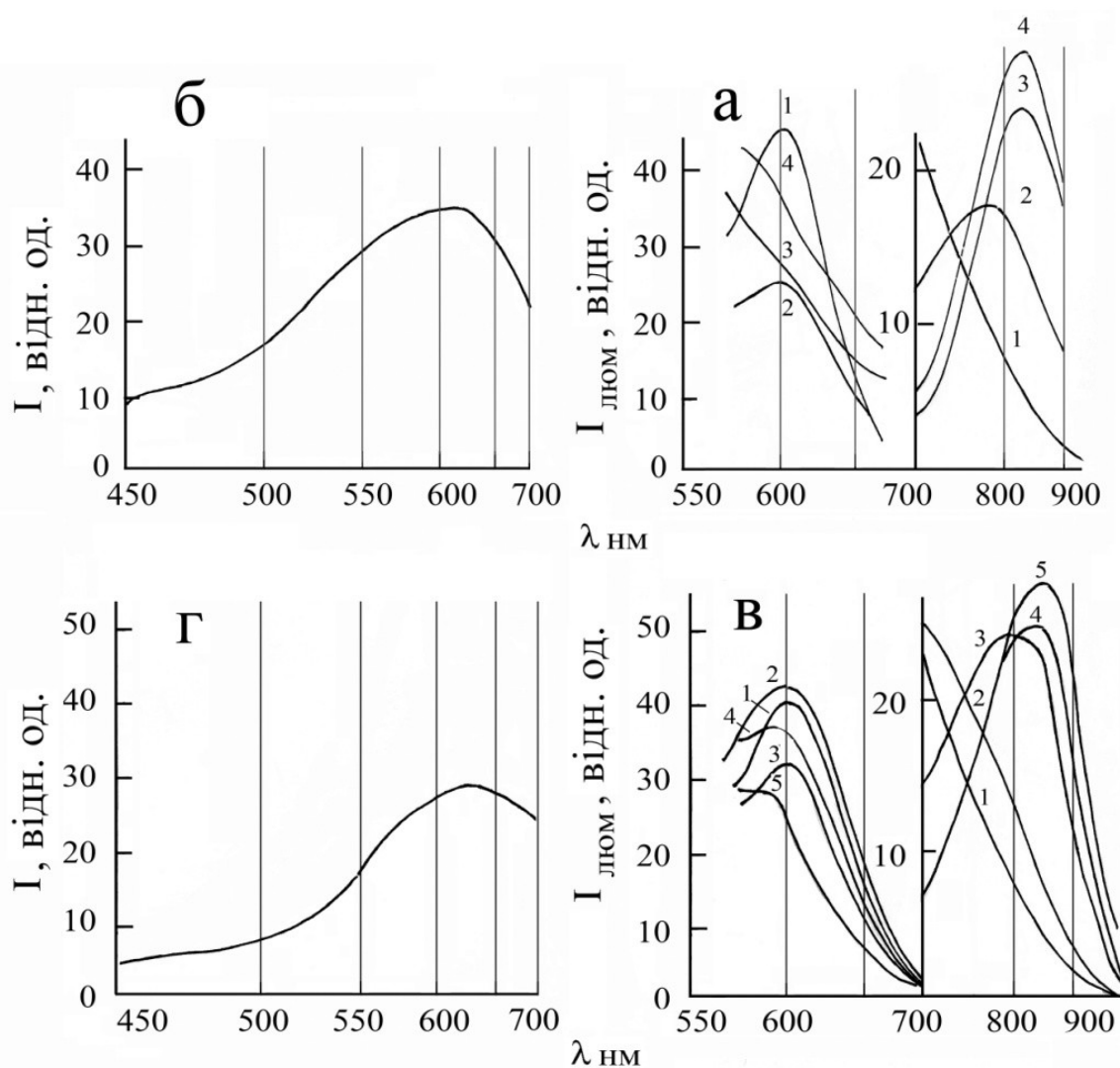


Рис. 5.2. Спектри люмінесценції (а і в) (записані при збудженні світлом $\lambda = 400$ нм) і спектри збудження люмінесценції (б і г) (для смуги з $\lambda_{\max} \approx 820$ нм) ЕМК AgBr тип-В що містить нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (а, б) і $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ (в, г) від часу хімічної сенсibilізації t (годин): 1 - 0 (контроль); 2 - 0,5; 3, б - 1,5; 4, г - 3; 5 - 4.

Максимуми поглинання, фосфоресценції і флуоресценції відповідного молекулярного (М) і J- агрегованого станів BrI і BrIV у желатині узяті з [324-326], вказані в Таблиці 5.2.

Таблиця 5.1.

Барвники

Бр	Найменування	Зарядовий стан	Структурна формула
I	пирідінова сіль 3,3'-ді-γ-сульфопропіл-9-етіл-4,5,4',5'-дібензотіакарбоцианін бетаїна	аніонний	
II	пирідінова сіль 3 – γ –сульфопропіл – 1,1',3 – триетіл – 5,5' – дікарбоетоксікарбоцианін	аніонний	
III	натрієва сіль 3,3' – ді – γ –сульфопропіл – 1,1' – диетіл – 5,5' – дікарбоетоксімідакарбоцианін бетаїна	аніонний	
IV	1,1'-діетіл-2,2' – цианін йодід	катіонний	
V	3,3'-триетіл-5,5' – діфенілоксакарбоцианін нітрат	катіонний	
VI	1,1',3,3' – тетраетіл – 5,5' – дикарбоетоксімідакарбоцианін йодід	катіонний	
VII	– 1,1',3,3' – тетраетіл – 5,5',6,6' – тетрахлорімідакарбоцианін йодід	катіонний	

Таблиця 5.2.

Спектральні характеристики станів барвників

Барвники	Поглинання М-стану $\lambda_{\max}$ (нм)	Поглинання J-стану $\lambda_{\max}$ (нм)	Фос. М-стану $\lambda_{\max}$ (нм)	Флуор. J-стану $\lambda_{\max}$ (нм)
BrI (аніонний)	590-630	650-690	820	700
BrIV (катіонний)	500-520	550-570	680-690	580

Основні характеристики люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, що містяться у емульсії тип-А, як з барвником, так і без нього вивчені у [327].

На рис. 5.3,а представлені отримані в [327] спектри збудження низькотемпературної ($T = 77 \text{ K}$) люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, що містяться в емульсії тип-А, в яку додатково був введений BrIV у різних концентраціях, та спектри поглинання (рис. 5.3,б), що відповідають цим зразкам при кімнатній температурі.

На спектрах «неперервного» збудження люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (рис. 5.3,а криві 1 – 6), видно, що при підвищенні концентрації BrIV відбувається перехід від антирезонансу (рис. 5.3,а криві 2 – 4) до різкого резонансного підвищення інтенсивності збудження люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ в спектральній області, яка відповідає поглинанню BrIV (рис. 5.3,а, криві 5, 6).

Слід зауважити, що резонансне підвищення інтенсивності люмінесценції нанокластера $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ більшою мірою відбувається в області поглинання J- агрегату BrIV ($\lambda \approx 560 \text{ нм}$, див. таблицю 5.2). Різкого підвищення інтенсивності збудження люмінесценції нанокластера $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ в області поглинання молекулярного BrIV ($\lambda \approx 510 \text{ нм}$) не відбувається, або відбувається в значно меншій мірі, ніж у J- агрегаті BrIV.

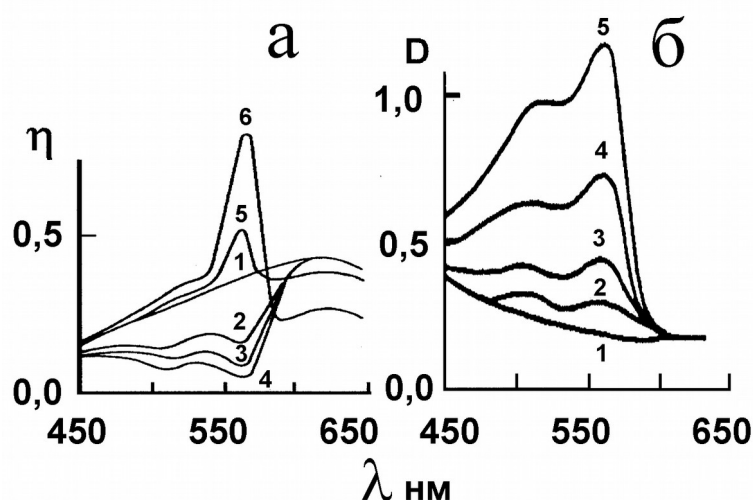


Рис. 5.3. Залежність інтенсивності люмінесценції η нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ на $\lambda_{\text{max}} \approx 920$ нм при $T=77$ К, від довжини хвилі неперервного збуджуючого світла (а) і спектральний розподіл оптичної густини поглинання D (б) ($T=300$ К), емульсії тип-А з різною концентрацією BrIV (10^{-4} г-моль/л): 1- 0,0; 2 - 0,25; 3 - 0,5; 4 - 1,0; 5 - 5,0; 6 - 10,0. (Данні отримані у [327])

Для дослідження механізму люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ адсорбованих на ЕМК AgBr , нами проведені вимірювання спектрів люмінесценції (рис. 5.4,а, в) і спектрів збудження люмінесценції (рис. 5.4,б, г) емульсії тип-Б без введення барвника, як при «неперервному» (рис. 5.4,а, б) так і «модульованому» (рис. 5.4,в, г) збудженні. Як виходить з рис. 5.4,а люмінесценція нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, адсорбованих на ЕМК AgBr при «неперервному» збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм характеризується максимумом на $\lambda \approx 780$ нм. Максимум збудження такої люмінесценції спостерігається на $\lambda \approx 600$ нм (рис. 5.4,б).

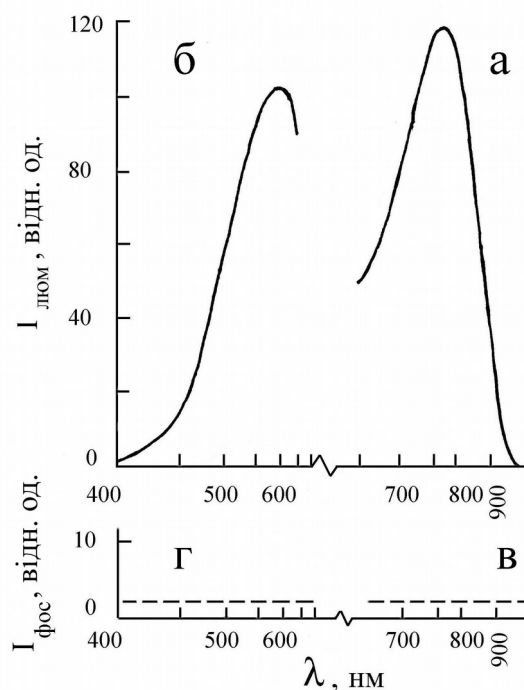


Рис. 5.4. Спектри люмінесценції (а, в) ($T=77$ K) при збудженні світлом з $\lambda = 450$ нм, та спектри збудження люмінесценції на $\lambda = 780$ нм (б, г) емульсії ЕМК AgBr тип-Б, що містить $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластери без введенного барвника при «неперервному» збудженні (а, б) і «модульованому» збудженні П- подібними світловими імпульсами (в, г).

Вимірювання люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, адсорбованих на ЕМК AgBr при збудженні її «модульованим» світлом із спектрального діапазону 400 – 700 нм, показало, що фосфоресценція нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, при цьому відсутня (рис. 5.4, в, г). Таким чином, люмінесценція нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, що зображена на рис. 5.4, а, є флуоресцентним свіченням.

Наступним етапом досліджень було вивчення резонансного збудження люмінесценції наносистем « $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластер – барвник» адсорбованих на поверхні ЕМК AgBr. Для цього в емульсію тип-Б, що містить $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, вводився барвник BrIV в концентрації ($5 \cdot 10^{-4}$ моль Br/л емульсії) яка, у випадку емульсії тип-А, забезпечувала резонансне

збудження люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (див. рис. 5.3,а, криві 5, 6).

При збудженні такої емульсії «неперервним» світлом з $\lambda = 500$ нм в спектрі люмінесценції спостерігається три перекриті між собою смуги з максимумами на $\lambda \approx 580$ нм, 680 нм і 780 нм (рис. 5.5,а), які можуть бути віднесені до флуоресценції J- агрегатів BrIV, фосфоресценції молекулярного BrIV (див. таблицю 5.2) та люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, відповідно.

У спектрі «неперервного» збудження люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 780$ нм) спостерігається тільки одна смуга з максимумом на $\lambda_{\text{max}} \approx 560$ нм (рис. 5.5,б), яка відповідає поглинанню J- агрегованого BrIV (див. таблицю 5.2).

Для уточнення механізму люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ у емульсії тип-Б з BrIV нами проводилися вимірювання при збудженні П- подібними світловими імпульсами з частотою слідування ≈ 800 Гц (п. 2.7).

На відміну від ЕМК AgBr тип-Б, що не містить барвника, де фосфоресценція нанокластерів відсутня (рис. 5.4,в) в спектрі люмінесценції ЕМК AgBr тип-Б з BrIV при «модульованому» збудженні світлом із спектрального діапазону 500 – 600 нм спостерігаються дві смуги свічення: з максимумами на $\lambda \approx 680$ нм та сильно перекрита з нею – $\lambda \approx 780$ нм (рис. 5.5,в), які можуть бути віднесені до фосфоресценції молекулярного BrIV (див. таблицю 5.2) і фосфоресценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, відповідно, яке не спостерігалось раніше.

У спектрі збудження фосфоресценції на $\lambda_{\text{max}} = 780$ нм ЕМК AgBr тип-Б з BrIV спостерігаються два максимуми на $\lambda \approx 500$ нм і $\lambda \approx 560$ нм (рис. 5.5,г), що відповідають поглинанню молекулярного і J- агрегованого BrIV (див. таблицю 5.2). Тому, природно припустити, що фосфоресценція нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ зумовлена передачею фотозбудження як від молекулярного, так і J- агрегованого барвника. Як виходить з рис. 5.5,г,

найбільш інтенсивна фосфоресценція нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ спостерігається при збудженні із смуги поглинання J- агрегатів BrIV.

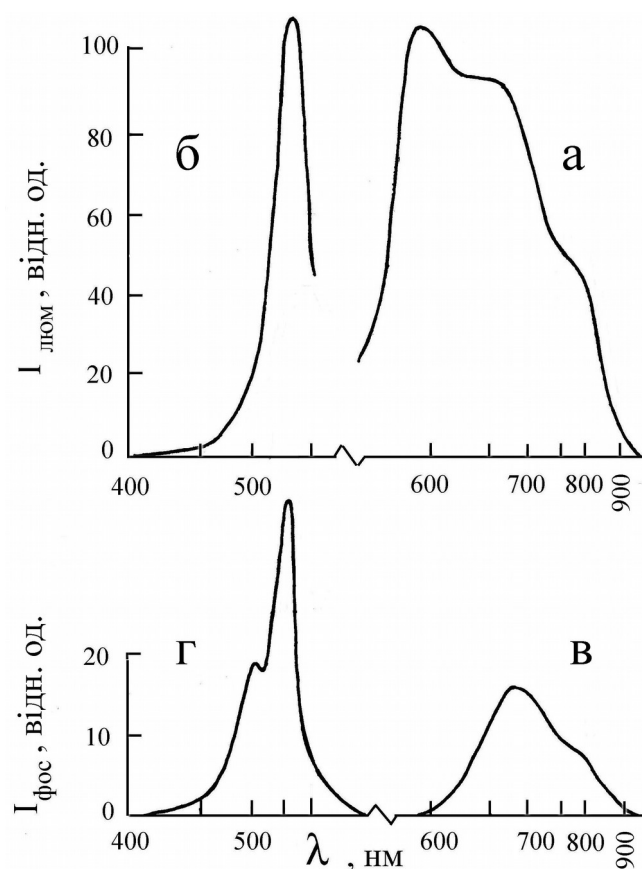


Рис. 5.5. Спектри люмінесценції ($T=77\text{ K}$) ЕМК AgBr тип-Б, що містить нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ і BrIV у концентрації $(5 \cdot 10^{-4} \text{ г-моль Br/л емульсії})$ при «неперервному» збудженні світлом з $\lambda = 500\text{ нм}$ (а), спектр збудження люмінесценції на $\lambda = 780\text{ нм}$ (б), спектр фосфоресценції при збудженні П-імпульсами з $\lambda = 550\text{ нм}$ (в) і спектр збудження фосфоресценції на $\lambda = 780\text{ нм}$ (г).

Для детальнішого з'ясування участі в процесі релаксації фотозбудження в системі « $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластер – барвник» різних агрегатних станів барвника, нами проведені дослідження люмінесценції при «модульованому» збудженні ЕМК AgBr тип-Б з концентрацією

введеного БрІ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль Бр/ л емульсії), для якого у [327] встановлено, що така взаємодія найбільша.

Як виходить з рис. 5.6,б в спектрі збудження фосфоресценції на $\lambda \approx 800$ нм такої емульсії спостерігаються два максимуми на $\lambda \approx 580$ нм і $\lambda \approx 650$ нм, які відповідають поглинанню молекулярного і J- агрегованого БрІ (див. таблицю 5.2).

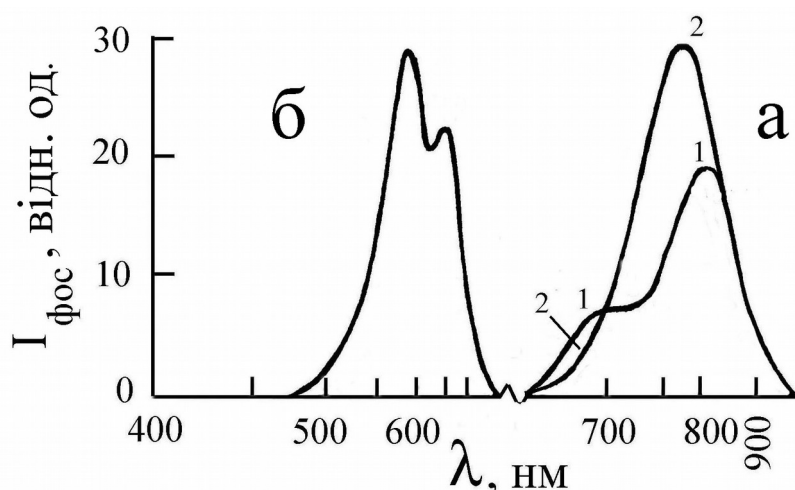


Рис. 5.6. Спектри фосфоресценції ($T=77$ К) ЕМК AgBr тип-Б, що містить нанокластери $(Ag_2S)_n$ і БрІ в концентрації $5 \cdot 10^{-4}$ г-моль Бр/л емульсії (а) і спектр збудження фосфоресценції на $\lambda_{\max} = 800$ нм (б). Для збудження фосфоресценції використали «модульоване» світло довжини хвилі λ (нм): 1 - 650; 2 – 600.

При збудженні фосфоресценції з області поглинання J- агрегату БрІ ($\lambda_{\max} \approx 650$ нм), спектр характеризується наявністю двох максимумів на $\lambda \approx 690$ і $\lambda \approx 820$ нм (рис. 5.6,а, крива 1), які можна віднести до аномально уповільненої флуоресценції J- агрегату ($J_{\text{АУФ}}$) БрІ, викликаною взаємодією J- агрегованого БрІ з ЕМК AgBr [328] і до фосфоресценції молекулярного БрІ ($M_{\text{Ф}}$) (див. таблицю 5.2). При збудженні фосфоресценції з області поглинання молекулярного БрІ в спектрі свічення спостерігається один максимум на $\lambda \approx 780$ нм (рис. 5.6,а, крива 2), який по своєму

спектральному положенню співпадає з максимумом люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ і може бути віднесений до фосфоресценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (порівняй рис. 5.4,а і рис. 5.6,а, крива 2).

Таким чином, збудження «модульованим» світлом ЕМК AgBr тип-Б з BrI у області поглинання молекулярного BrI призводить до фосфоресценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$. В той самий час, як збудження «модульованим» світлом з області поглинання J- агрегатів BrIV, не викликає фосфоресценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, як це має місце для ЕМК AgBr тип-Б з BrI, а спостерігається аномально уповільнена флуоресценцією J- агрегатів BrIV та фосфоресценція молекулярного BrIV.

Нарешті, завершальним етапом досліджень стало встановлення природи сил, що зумовлюють адсорбцію барвника на поверхні нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$. Виходячи з припущення, що адсорбція барвників (як молекул так і агрегатів) на поверхні нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ зумовлена силами кулонівської взаємодії спробуємо десорбувати барвник з поверхні нанокластерів шляхом зміни концентрації іонів срібла у розчині, у випадку аніонного BrI, або – галоїду, у випадку катіонного BrIV.

Для цієї мети зразки ЕМК AgBr тип-Б з нанокластерами $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, що містять BrIV у концентрації $5 \cdot 10^{-4}$ (моль Br/л емульсії) поливали на скляні пластинки та висушували, після чого купали у водному розчині з різною концентрацією AgNO_3 . Розчин після купання набував забарвлення характерне для розчину BrIV, а пластинка з емульсією знебарвлювалась.

З представлених на рис. 5.7 кривих видно, що за мірою підвищення змісту іонів срібла в розчині для купання, усе менше BrIV залишається на пластинці (рис. 5.7,а криві 1 – 4), в у спектрі поглинання розчину азотнокислого срібла з'являються смуги, що характерні для поглинання молекулярного BrIV (рис. 5.7,б).

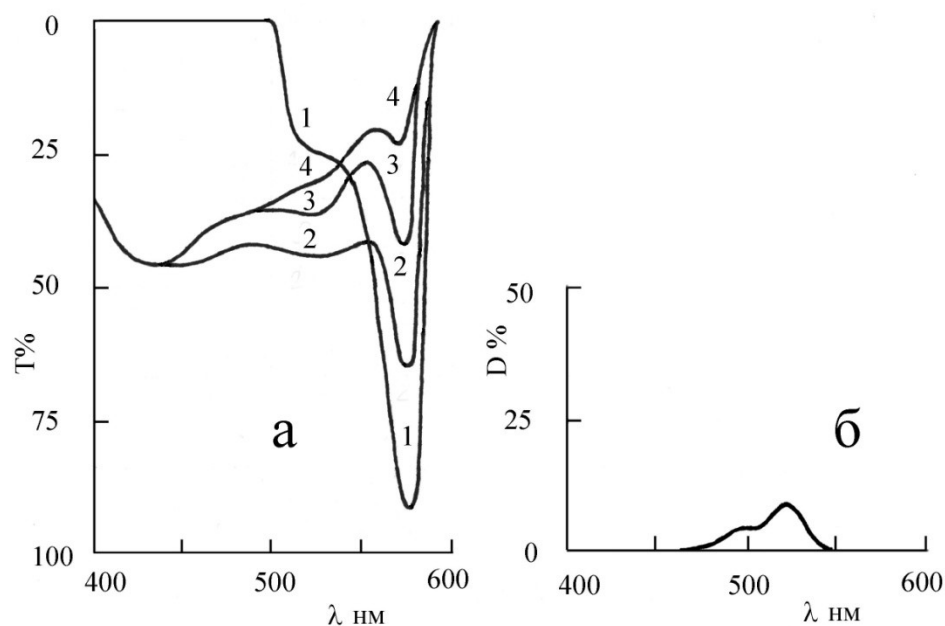


Рис. 5.7 а) Спектри відбиття ($T=300$ К) емульсії тип-Б, що містить BrIV в концентрації $5 \cdot 10^{-4}$ (моль Br /л емульсії) після купання у водному розчині азотнокислого срібла різних концентрацій (AgNO_3 г/л H_2O) : 1 - 0; 2 - 0,85; 3 - 1,7; 4 - 2,5,
б) Спектр поглинання ($T=300$ К) водного розчину азотнокислого срібла, що містить десорбований BrIV .

Усі спроби провести десорбцію BrI з поверхні нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ шляхом купання пластинок у розчині, що містить KBr в різних концентраціях, не завершилися успіхом і можна вважати, що десорбції BrI у цьому випадку не відбувається. Отже, природа сорбційних сил для BrI не зумовлена кулонівською взаємодією а, викликана силами хімічної природи, що узгоджується також з результатами роботи [329].

З отриманих експериментальних даних виходить, що барвники, адсорбовані на поверхні нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, які у свою чергу розташовані на поверхні ЕМК AgBr , при $T=77$ К викликають флуоресценцію нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$. Збудження такої флуоресценції носить резонансний характер і супроводжується наявністю в спектрі

збудження свічення нанокластерів максимумів, що відповідають області поглинання як молекулярного, так і J- агрегованого барвника.

В залежності від типу барвника ефективність збудження фосфоресценції нанокластера $(Ag_2S)_n$ при освітленні «модульованим» світлом з області поглинання молекулярного і J- агрегованого барвника різна. Для BrIV, найбільш інтенсивно, фосфоресценція нанокластера $(Ag_2S)_n$ збуджується з області поглинання J- агрегованого, а для BrI - молекулярного барвника.

Ці відмінності можуть бути зумовлені або різним характером адсорбції BrIV та BrI на нанокластері $(Ag_2S)_n$ і поверхні ЕМК AgBr, або тим, що у випадку J- агрегатів BrI, ускладнена передача фотозбудження від J- агрегату барвника нанокластеру $(Ag_2S)_n$, внаслідок дефіциту енергії (максимум поглинання J- агрегату BrI знаходиться у більш довгохвильовій області по відношенню до максимуму збудження флуоресценції нанокластерів $(Ag_2S)_n$).

На наш погляд, найбільш вірогідною, є перша причина і зумовлена вона наступним, як показали наші дослідження природа сорбційних сил для BrIV і BrI в даних умовах різна. Це дає можливість припустити, що адсорбція BrIV на нанокластері $(Ag_2S)_n$ переважно відбувається в J- агрегованому стані (що узгоджується з припущенням, висловленим в [330]), а на ЕМК AgBr – в молекулярному. Для BrI все відбувається навпаки.

На нанокластері $(Ag_2S)_n$ барвник BrI адсорбується переважно в молекулярному стані, а на ЕМК AgBr – в J- агрегованому. На користь цього свідчить той факт, що для ЕМК AgBr тип-Б з BrI спостерігається $J_{\text{АУФ}}$ BrI, а для ЕМК AgBr тип-Б з BrIV – вона не спостерігається. Встановлено [163], що $J_{\text{АУФ}}$ BrI зумовлена його взаємодією з ЕМК AgBr, при взаємодії ж з нанокластером $(Ag_2S)_n$ такої аномально уповільненої флуоресценції J- агрегатів BrI не спостерігається. Можна припустити, що з підвищенням концентрації BrI в емульсії ми можемо отримати

утворення J- агрегатів барвника і на поверхні нанокластерів, внаслідок чого можливе виникнення фосфоресценції нанокластера $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ при збудженні з J- смуги поглинання BrI. Проте, наші дослідження показують, що цього не відбувається. З підвищенням концентрації BrI в емульсії фосфоресценція нанокластера при збудженні J- агрегатів BrI не спостерігається, а виникає фосфоресценція молекулярного BrI (M_Φ). Отже, J- агрегати BrI на поверхні нанокристалів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ так і не утворюються, а додатково введений BrI, адсорбується у вигляді молекул на поверхні J- агрегатів, розташованих на ЕМК AgBr. Взаємодія J- агрегованого і адсорбованого на його поверхні молекулярного BrI призводить до виникнення M_Φ при збудженні його J- агрегатів. Така взаємодія досить детально вивчена в [331] і призводить до ефекту «само десенсибілізації» в галогеносрібних емульсіях [332].

Порівняльне дослідження особливостей адсорбції барвників на поверхні ЕМК AgBr тип-В в залежності від типу сенсибілізації сірчистої або відновної приведені нижче.

Введення аніонного BrII в ЕМК AgBr тип-В, яка після хімічної сенсибілізації, утримує на поверхні ЕМК AgBr нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ та при $T = 77 \text{ K}$ і збудженні її світлом з області 450 – 700 нм приводить, разом із загальним падінням інтенсивності люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (фільтр-ефект) (рис. 5.8,а, криві 2, 3), до резонансного зниження інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів (рис. 5.8,а, крива 3) при неперервному збудженні її світлом із спектральної області, що співпадає з областю поглинання J- агрегатів BrII (ефект Фано).

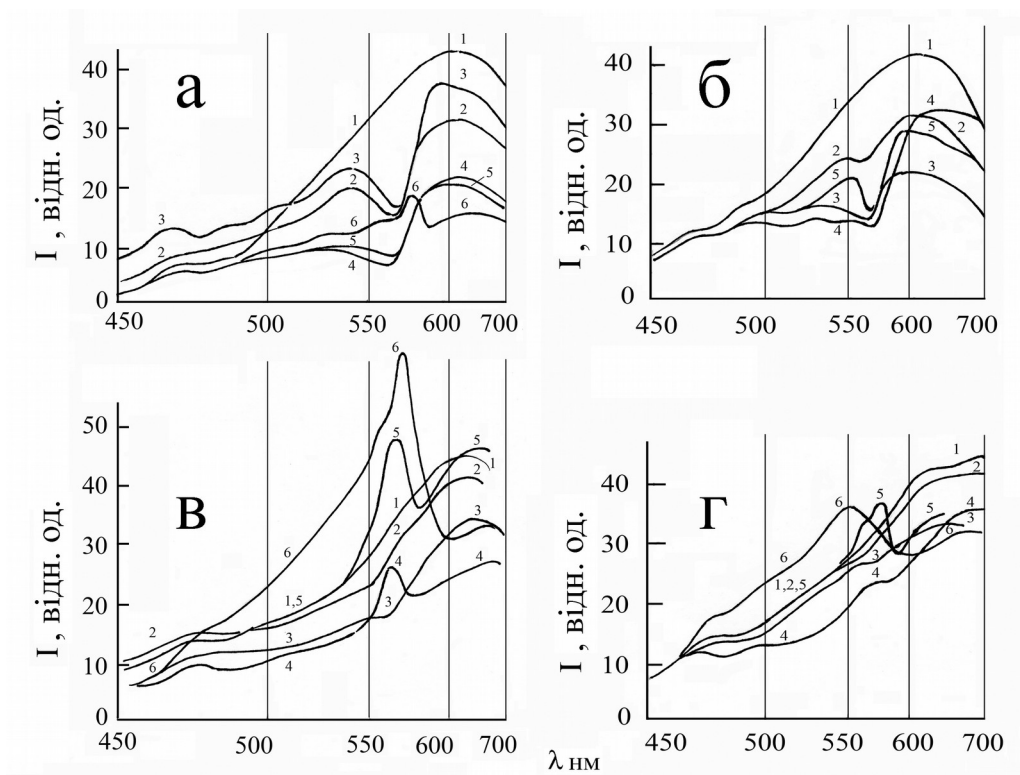


Рис. 5.8. Спектри збудження люмінесценції ($T=77\text{ K}$) емульсії тип-В на $\lambda_{\max} = 820\text{ nm}$ нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (а, б) і $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ (в, г) після спектральної сенсibiliзації БрII (а, в) і БрIII (б, г) з концентрацією введеного барвника (моль Бр/моль AgBr): 1 - 10^{-6} ; 2 - $5 \cdot 10^{-6}$; 3 - 10^{-5} ; 4 - $5 \cdot 10^{-5}$; 5 - 10^{-4} ; 6 - $5 \cdot 10^{-4}$.

Подальше підвищення концентрації БрII, на фоні загального падіння інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів за рахунок фільтр-ефекту, так і вибіркове зменшення інтенсивності, пов'язаного з ефектом Фано, призводить до вибіркового, резонансного підвищення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів, при збудженні її світлом із спектральної області, яка зміщена у бік великих довжин хвиль, в порівнянні з областю поглинання J- агрегатів БрII (рис. 5.8,а, крива 6).

Аналогічну поведінку має люмінесценція ЕМК AgBr тип-В після сірчистої хімічної сенсibiliзації та після введення в неї аніонного БрIII

(рис. 5.8,б, криві 2, 3) та катіонних БрV (рис. 5.9,а), БрVI (рис. 5.9,б) і БрVII (рис. 5.9,в).

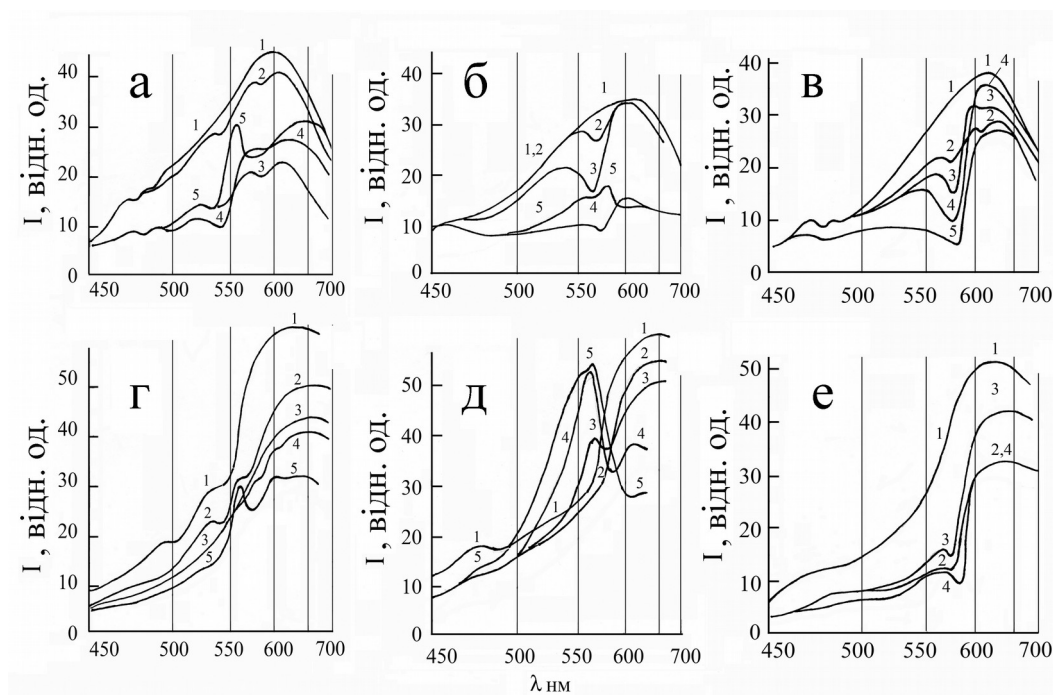


Рис. 5.9. Спектри збудження люмінесценції ЕМК AgBr тип-В ($T=77$ К) на $\lambda_{\max} = 820$ нм нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (а, б, в) і $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ (г, д, е) після спектральної сенсibiliзації БрV (а, г), БрVI (б, д) і БрVII (в, е). Концентрації введених барвників (моль Бр/моль AgBr): 1 - 10^{-6} ; 2 - $5 \cdot 10^{-6}$; 3 - 10^{-5} ; 4 - $6 \cdot 10^{-5}$; 5 - 10^{-4} .

Проте, слід зазначити, що високі концентрації БрIII і БрVII ($5 \cdot 10^{-4}$ моль Бр/моль AgBr) не призводять до вибіркового збільшення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів при збудженні її світлом з довгохвильової області що відповідає поглинанню J- агрегатів БрIII і БрVII, як це має місце для БрII, БрV і БрVI.

На відміну від розглянутого вище випадку, введення БрII в ЕМК AgBr тип-В, яка після проведення відновної хімічної сенсibiliзації, утримує на поверхні МК AgBr нанокластери $(\text{Ag}_2\text{O})_m$, призводить до підвищення загальної інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів

при «неперервному» збудженні її світлом з області 450 – 700 нм (порівняй рис. 5.8,в, г і рис. 5.9,г, д, е). Вибіркового зниження інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_{\text{м}}$ нанокластерів за рахунок ефекту Фано при цьому не спостерігається. Підвищення концентрації БрII призводить до незначного зниження загальної інтенсивності люмінесценції за рахунок фільтр-ефекту (рис. 5.8,в, криві 2, 3) і резонансного збільшення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_{\text{м}}$ нанокластерів при неперервному збудженні її із спектральної області яка співпадає з довгохвильовою областю поглинання БрII, спочатку, у J- агрегованому стані (рис. 5.8,в, крива 5), а потім, за мірою підвищення концентрації БрII, і в молекулярному і Н-агрегованому станах (рис. 5.8,в, крива 6).

Ці ж характерні особливості виявляє і люмінесценція ЕМК AgBr тип-В, після хімічній сенсibilізації, при якій ЕМК AgBr, утримують на поверхні нанокластери $(\text{Ag}_2\text{O})_{\text{м}}$, та введені БрV, БрVI і БрVII. Як і для емульсії з БрII, має місце збільшення загальної інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_{\text{м}}$ нанокластерів при збудженні її світлом з області 450 – 700 нм (рис. 5.9,г, крива 1; рис. 5.9,д, крива 1; рис. 5.9,е, крива 1).

При підвищенні в емульсії концентрації барвників спостерігається незначне загальне зменшення інтенсивності люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{O})_{\text{м}}$ за рахунок фільтр-ефекту (рис. 5.8,г, криві 2 – 4; рис. 5.9,г, криві 2 – 4; рис. 5.9,д, крива 2) та поява вибіркового підвищення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_{\text{м}}$ нанокластерів при «неперервному» збудженні її світлом з довгохвильової області поглинання J- агрегатів барвників (рис. 5.8,г, крива 5; рис. 5.9,г, крива 5; рис. 5.9,д, крива 5), а потім, також як і у випадку БрII, з області поглинання молекул і димерів барвників.

Взаємодія БрVII у ЕМК AgBr тип-В, після відновної хімічної сенсibilізації, має деякі відмінності у порівнянні з іншими барвниками при такому ж типі сенсibilізації. Введення БрVII, як і у випадку сірчистої хімічної сенсibilізації ЕМК AgBr тип-Б (рис. 5.9,в) призводить до загального падіння інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_{\text{м}}$ нанокластерів за

рахунок фільтр-ефекта (рис. 5.9,е), потім, за мірою підвищення концентрації BrVII , відбувається вибіркове зменшення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_n$ нанокластерів при «неперервному» збудженні її світлом з області поглинання J- агрегатів BrVII (рис. 5.9,е, криві 2 – 4) за рахунок ефекту Фано. Вибіркове підвищення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_n$ нанокластерів при збудженні її світлом з довгохвильової області що відповідає поглинанню J- агрегатів BrVII , як і у разі $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів, не спостерігається.

Наведені вище експериментальні результати дозволяють порівняти особливості адсорбції одних і тих самих Br на нанокластерах, що виникають на поверхні ЕМК AgBr в результаті двох типів хімічної сенсibiliзації, та з'ясувати їх відмінності.

Результати приведених люмінесцентних досліджень при введенні в емульсію барвників у ЕМК AgBr , що утримують на своїй поверхні нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ знайшли своє пояснення і описані нами у роботі [331] та характеризуються наступним:

- відбувається загальне зменшення інтенсивності люмінесценції нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, при «неперервному» збудженні її світлом із спектрального діапазону 450 – 700 нм, так званий фільтр-ефект. Він спостерігається для усіх розглянутих нами аніонних BrII , BrIII і катіонних BrV – BrVII та свідчить про адсорбцію барвників безпосередньо на нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$. Оскільки адсорбція Br на нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ не залежить від зарядового стану Br , то вона зумовлена силами Ван-дер Ваальса,

- спостерігається вибіркове, резонансне зменшення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів при «неперервному» збудженні її світлом з області, що відповідає поглинанню J- агрегатів Br . Це вибіркове зниження інтенсивності люмінесценції пов'язане з ефектом Фано [333], який виникає при інтерференції збуджених станів J- агрегатів Br і $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів [334]. Отже, можна стверджувати про існування

безпосереднього контакту J- агрегатів Br з поверхнею $(Ag_2S)_n$ нанокластерів. Ефект Фано спостерігається для усіх без виключення введених в емульсію барвників BrII, BrIII і BrV – BrVII і вказує на те, що на поверхні нанокластерів $(Ag_2S)_n$ адсорбуються J- агрегати барвників,

- при максимальних концентраціях введеного барвника 10^{-4} - $5 \cdot 10^{-4}$ (моль Br/моль AgBr) на фоні загального зниження інтенсивності люмінесценції $(Ag_2S)_n$ нанокластерів за рахунок фільтр-ефекта, так і резонансного, за рахунок ефекту Фано, для BrII, BrV і BrVI спостерігається вибіркове підвищення інтенсивності люмінесценції нанокластерів $(Ag_2S)_n$, при неперервному збудженні її світлом з області дещо зміщеною у бік великих довжин хвиль, у порівнянні з поглинанням J- агрегатів введених барвників. Така поведінка люмінесценції свідчить про полішарову адсорбцію барвників на поверхні нанокластерів $(Ag_2S)_n$. Причому верхні шари при полішаровій адсорбції також складаються з J- агрегатів барвників [327, 330].

Для випадку ЕМК AgBr тип-В, що містять на своїй поверхні нанокластери $(Ag_2O)_m$, при спектральній сенсibiliзації звертають на себе увагу наступні експериментальні факти:

- при введенні в емульсію барвників BrII, BrIII, і BrV, BrVI замість зменшення інтенсивності люмінесценції нанокластерів $(Ag_2O)_m$, за рахунок фільтр-ефекта, як це мало місце у випадку нанокластерів $(Ag_2S)_n$, спостерігається загальне підвищення інтенсивності люмінесценції $(Ag_2O)_m$ нанокластерів при «неперервному» збудженні її світлом з області 450 – 700 нм. Ефекту Фано при цьому не спостерігається,

- при високих концентраціях (10^{-4} - $5 \cdot 10^{-4}$ моль Br/моль AgBr) введених барвників BrII, BrIII, і BrV, BrVI відбувається резонансне підвищення інтенсивності люмінесценції $(Ag_2O)_m$ нанокластерів при збудженні її світлом не лише із спектральної області що відповідає поглинанню J- агрегатів цих барвників, а для BrII, BrIII і BrVI з

спектральної області, зміщеної в короткохвильову частину спектру по відношенню до J- агрегатів барвника, що відповідає поглинанню молекул і H-агрегатів барвників.

Сукупність перелічених люмінесцентних даних переконує нас у тому, що для випадку спектральної сенсibilізації ЕМК AgBr тип-В, що містять на своїй поверхні $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластери, адсорбція сенсibilізуючих Br відбувається не на поверхні $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів, а на поверхні ЕМК AgBr. Адсорбція барвників на поверхні ЕМК AgBr за рахунок часткового зв'язування поверхневих іонів срібла [328], яке сприяє збільшенню загальної інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів.

Адсорбція барвника на поверхні ЕМК AgBr тип-В відбувається у J-агрегованому стані, що викликає резонансне збільшення інтенсивності люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів при збудженні їх світлом з спектральної області, що співпадає з областю поглинання J- агрегатів Br.

Ще одним свідоцтвом адсорбції Br на поверхні ЕМК AgBr тип-В, є те, що при полішаровій адсорбції барвника, адсорбція на J- агрегатах Br відбувається спочатку в молекулярному, а потім, за мірою зростання концентрації Br, і – в H-агрегованому станах (див. рис. 5.8,в, рис. 5.8,г, криві 5, 6 і рис. 5.9,д, крива 5).

Єдиний барвник, люмінесцентна поведінка якого аналогічна поведінці барвників при спектральній сенсibilізації у випадку ЕМК AgBr тип-В, що утримують на своїй поверхні $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластери (наявність фільтр-ефекта і ефекту Фано) це, - BrVII.

Його люмінесцентна поведінка така як і у випадку сірчистої сенсibilізації та свідчить про його адсорбцію на поверхні $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів в J- агрегованому стані (рис. 5.9,е). Майже повний збіг структурних формул BrVI і BrVII (див. таблицю 5.2), приводить нас до висновку, що адсорбція BrVII на поверхні $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів

зумовлена гетероциклічними залишками атомів хлору, і його адсорбцію на поверхні нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ упевнено можна віднести до хемосорбції.

На прикінці слід зауважити, що дійсно, у випадку голографічної емульсії, яка містить ЕМК AgBr , відновна сенсibiлізація протікає ефективніше, ніж сірчиста [322]. На це вказують сенситометричні випробування зразків емульсій, які підлягають двом типам хімічної сенсibiлізації (порівняй криві 1 на рис. 5.1,а і рис. 5.1,б), а також наші люмінесцентні дані, які показали, що інтенсивність люмінесценції $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів вища, ніж $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ нанокластерів (порівняй криві 3, 4 рис. 5.2,а з кривими 4, 5 рис. 5.2,в).

Висновки до розділу п'ять

При адсорбції барвників на поверхні нанокластерів $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ і $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ та при збудженні їх люмінесценції світлом з області поглинання барвника спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції нанокластерів так званий антирезонанс, пов'язаний з ефектом інтерференції збуджених станів барвника і нанокластера (ефект Фано). При великих концентраціях барвників, що вводяться у емульсію, також можливо резонансне збільшення інтенсивності збудження люмінесценції нанокластера, за рахунок передачі фотозбудження від барвника нанокластеру. Оскільки ефекти антирезонансу і резонансу спостерігається тільки при безпосередньому контакті взаємодіючих компонент системи, стає можливим зробити висновки про фізико-хімічну взаємодію хімічних та спектральних сенсibiлізаторів при їх застосуванні

1. У ЕМК AgBr на поверхні яких розташовані нанокластери $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, усі досліджені нами барвники адсорбуються на поверхні $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ в J-агрегованому стані. Адсорбція барвників може носити полішаровий характер, причому верхній шар складається також з J-агрегатів Br.

Адсорбція не залежить від зарядового стану барвника і зумовлена силами Ван-дер Ваальса. Адсорбція барвника на поверхні нанокластера $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ в молекулярному стані зумовлено іншою природою сорбційних сил.

2. У ЕМК AgBr, на поверхні яких розташовані нанокластери $(\text{Ag}_2\text{O})_m$, барвники адсорбуються у J- агрегованому стані не на поверхні $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ нанокластерів, а на поверхні ЕМК AgBr. За підвищенням концентрації відбувається полішарова адсорбція барвників на ЕМК AgBr, верхні шари, адсорбовані на J- агрегаті Br складаються з молекулярного, а потім і H- агрегованого барвника.

3. Якщо у ЕМК AgBr на поверхні розміщені нанокластери $(\text{Ag}_2\text{O})_m$, то адсорбція деяких Br на поверхні нанокластера $(\text{Ag}_2\text{O})_m$ можлива за рахунок хемосорбції.

РОЗДІЛ 6

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ НОВИЙ ТИП СПЕКТРАЛЬНОЇ СЕНСИБІЛІЗАЦІЇ МІКРОСИСТЕМ «ЯДРО – AgBr ОБОЛОНКА»

Ефективне використання барвників при рішенні задачі, яка пов'язана з розширенням області спектральної чутливості галогенідів срібла вимагає подолання ряду проблем. При підвищених концентраціях барвника, відбувається утворення його H- і J- агрегатів [311]. В цьому випадку може знижуватися спектральна чутливість емульсії за рахунок самодесенсибілізації барвника, яка зумовлена взаємодією різних агрегованих форм барвника, наслідком чого є не генерація нерівноважних носіїв заряду електронів і дірок від барвника до ЕМК AgHal, а люмінесценція барвника (див. розділ 1.7). Вихід з ситуації – неефективного використання фотоелектронів створених у барвнику, полягає у просторовому розділенні різних агрегованих форм барвника, що взаємодіють таким чином.

Ситуація подібна до самодесенсибілізації виникає і при використанні для розширення області спектральної чутливості галогеніду срібла двох та більше барвників, які поглинають світло в різних областях спектру. Їх взаємодія може призводити до самодесенсибілізації барвників.

У роботах по МС «AgHal₁ ядро- AgHal₂ оболонка» [335-337] основна увага приділялась отриманню МС «ядро-оболонка» та їх загальній світлочутливості, при застосуванні барвників у таких МС самодесенсибілізації уникали шляхом введення суперсенсibilізаторів [336]. Загальним питанням отримання напівпровідникових наночасток «ядро-оболонка» з просторовим розділенням носіїв заряду приділено увагу у [338, 339], де також не розглядали спектральну сенсibilізацію цих систем «ядро-оболонка».

Рішення вказаних проблем, спектральної сенсibilізації можливо при застосуванні емульсій з ГМС "негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка". Як було сказано в розділі 1.7 в силу особливостей будови ГМС, барвники-сенсibilізатори можуть бути висаджені не лише на зовнішню поверхню галогеносрібної оболонки, але і на внутрішню її поверхню, тобто на границю розділу ядра і оболонки [340].

Таким чином, з'ясування механізму і технологічних умов спектральної сенсibilізації ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка», коли барвник адсорбований на внутрішній поверхні галогеносрібної оболонки або, коли один барвник адсорбований на внутрішній, а інший - на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки, є актуальним завданням спектральної сенсibilізації, що дозволяє значно розширити функціональні можливості їх практичного застосування.

Технологія, що дозволяє адсорбувати барвник на поверхні ядер CaF_2 , PbF_2 , BaSO_4 і зарощувати його галогеносрібною оболонкою, описана у розділі 2.6.2. Проте проблеми просторового розділення різних агрегованих форм одного барвника та різних барвників з використанням ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка» до останнього часу не вивчалися, що і склало предмет дослідження цього розділа дисертаційної роботи.

Для досліджень і порівняння властивостей були обрані ГМС складу «ядро CaF_2 – оболонка AgBr » і МС «ядро AgBr(I) – оболонка AgBr ». Вибір в якості ядра CaF_2 , зумовлений збігом типу і постійною ґрат CaF_2 і галогеносрібної оболонки [241]. Тому що за своїми показниками вони є кращими, у порівнянні з ГМС, що містять в якості ядер PbF_2 або BaSO_4 . Синтез емульсій, ГМС, що містять, «ядро CaF_2 - оболонка AgBr » проводили у желатині. Створення ядер CaF_2 , сенсibilізація їх барвниками і нарощування оболонок AgBr на них проводили за методикою, описаною у розділі 2.6.

Синтез емульсій, що містять МС «ядро AgBr(I) - оболонка AgBr», проводили за двострумівним аміачним методом, що описаний у розділі 2.3. Подавання однонормальних 1 N розчинів AgNO₃, і суміші KBr і KI (3 мол % KI) здійснювали зі швидкістю 6,0 мл/хв при температурі 60° С і рAg=8,6. В результаті синтезу були отримані кубічні ядра ЕМК AgBr(I) розміром 0,2 мкм. Потім на ядра адсорбували барвники, що вводили в емульсію у спиртових розчинах, неадсорбовані на поверхні ядер, барвники відділяли центрифугуванням. Після цього, на ядра AgBr(I) з адсорбованим барвником, здійснювали нарощування оболонки AgBr. Для уникнення створення в емульсії окремих МК AgBr, не адсорбованих у вигляді оболонки на ядрах AgBr(I) з барвниками, температура емульсифікації була знижена до 50° С, а швидкість подавання розчинів AgNO₃ і KBr була зменшена до 0,4 мл/хв, рAg залишався тим самим 8,6. Це зумовлено тим, що розчинність AgBr в цих умовах нижча, ніж при синтезі ядер і осадження AgBr відбувається тільки на ядрах AgBr(I).

Для спектральної сенсibiliзації ГМС і МС нами були використані різні по складу і зарядовому стану барвники (таблиця 6.1):

Таблиця 6.1.

Барвники для ГМС та МС «ядро - оболонка AgBr»

Бр	Назва	Зарядовий стан	E ^{Red} _{1/2} , В	E ^{Ox} _{1/2} , В
I	пирідінова 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'-діетіл-5,5'-	аніонний	-1,6	+0,63

	дикарбоетоксііміда- карбоцианінбетаїна			
--	---	--	--	--

Спектральна сенсibilізація отриманих емульсій з використанням Бр проводилася в концентрації 10^{-4} (моль Бр / моль CaF_2 або AgBr), яка забезпечувала виникнення в емульсії усіх форм агрегації Бр: димерів, Н- і J- агрегатів [58]. Для експериментальних досліджень були виготовлені наступні типи емульсій (умовно А, Б, В, Г, Д):

Таблиця 6.2.

Типи ГМС і МС «ядро - оболонка AgBr » від розташування барвника

Тип	Ядро	Барвник на ядрі	Оболонка	Барвник на оболонці
А	CaF_2	БрI	–	–
	CaF_2	БрIII	–	–
Б	CaF_2	–	AgBr	Кр I
	CaF_2	–	AgBr	Кр II
	CaF_2	–	AgBr	Кр III
В	CaF_2	БрI	AgBr^*	–
	CaF_2	БрII	AgBr^*	–
	CaF_2	БрIII	AgBr^{**}	–
Г	CaF_2	БрI	AgBr^*	Кр IV
Д	AgBr(I)	БрI	AgBr	–
	AgBr(I)	БрII	AgBr	–

* для БрI і БрII, які можуть окислюватися у розчині іонами срібла, у реакційну суміш спочатку подавали KBr і KCNS , а тільки потім розчини желатини і AgNO_3

** для БрIII, в суспензію відразу вводили водні розчини нітрату срібла, желатини і броміду калію з аміаком.

Готові зразки світлочутливих емульсій поливали на скляні пластинки розміром 9x12 сантиметрів. Пластинки експонували світлом, розкладеним

у спектр в діапазоні 400 - 1100 нм у світлосильному спектрографі ІСП- 73 за стандартною методикою [197]. В результаті такого експонування у ГМС і МС виникали ЦПЗ - відновлені нейтральні срібні центри атомно-молекулярної міри дисперсності.

Для візуалізації ЦПЗ, що виникли в ГМС і МС після експонування, застосовували поверхневий і глибинний (з окисненням домішкових поверхневих центрів) проявники [64].

Поверхневий проявник, проявляє тільки ті ГМС і МС, у яких ЦПЗ знаходяться на зовнішній поверхні AgBr оболонки. Глибинний проявник, проявляє ті ГМС і МС, у яких ЦПЗ знаходяться в об'ємі AgBr оболонки аж до поверхні ядра CaF_2 , або AgBr(I).

Вимірювання спектрального розподілу оптичної густини D уздовж довжини експонованої пластинки, яка пропорційна концентрації проявлених ЦПЗ, проводили на мікрофотометрі МФ- 4 за стандартною методикою [197].

Таким чином, пропоновані способи експонування і проявлення дозволяють нам простежити за розподілом ЦПЗ як по об'єму галогеносрібної оболонки композиційної мікросистеми, так і за довжиною хвилі експонуючого світла.

Люмінесцентні дослідження емульсій проводили на установці за методикою, що описані у розділі 2. Реєстрація спектрів люмінесценції ГМС і МС при $T = 77 \text{ K}$ проводилася в двох режимах:

«стаціонарний» - люмінесценція вимірюється при неперервному фотозбудженні;

«фосфоресцентний» - збудження П-подібними світловими імпульсами тривалістю $\sim 10^{-4} \text{ с}$, і "темновим" інтервалом тривалістю $\sim 10^{-3} \text{ с}$ впродовж якого відбувається реєстрація люмінесценції впродовж $\sim 10^{-4} \text{ с}$. Після цього, цикл повторюється з частотою 800 Гц.

6.1. Залежність адсорбції барвника у ГМС «ядро CaF_2 – оболонка AgBr » від розміру ядра

Як було відзначено у розділі 2, найбільш помітний вплив на розміри і ограновування часток CaF_2 має відносна активності іонів F^- і Ca^{2+} , в наших експериментах активність іонів F^- і Ca^{2+} обирали такими щоб, залежно від призначення емульсії, середній розмір ядра CaF_2 в ГМС складав:

$\bar{d} \approx 0,35$ мкм – емульсія, призначена для реєстрації рентгенівського випромінювання (див. розділ 2.5);

$\bar{d} \approx 0,05$ мкм – емульсія, призначена для запису тривимірних голограм (голографічна емульсія) (див. розділ 2.8).

На вставках рис. 6.1 і рис. 6.2 представлені електронно-мікроскопічні фотографії використаних нами ядер CaF_2 ($\bar{d} \approx 0,35$ мкм) і ($\bar{d} \approx 0,05$ мкм), відповідно. При цьому, слід зазначити, що у разі надлишку іонів F^- ($p\text{F} = 0,80 \div 1,61$) спостерігалось осадження кубооктаєдричних МК CaF_2 , при $p\text{F} = 1,62 \div 1,68$ МК хрестоподібної форми (вставка рис. 6.1), при $p\text{F} = 1,7 \div 3,5$ кубічних МК і, нарешті, в надлишку іонів Ca^{2+} ($p\text{F} > 4,0$) - виходили кубооктаєдричні МК. Отримані емульсії відрізнялися високою колоїдною стабільністю.

Дослідження спектрів відбиття і поглинання емульсій проводили при кімнатній температурі на СФ – 10 за стандартною методикою.

На рис. 6.1 представлені спектри відбиття ($T=300$ К) рентгенівської емульсії тип-А, що містять BrI .

Як можна побачити, у спектрах відбиття присутні смуги, зумовлені молекулами і J- агрегатами BrI (максимуми смуг вказані на рис. 6.1,а стрілками). Після промивання спиртом такої емульсії, спирт набуває забарвлення і, як показують дослідження спектрів пропускання при $T=300$ К (рис. 6.1,б), це забарвлення зумовлено молекулами BrI (максимум

пропускання що відповідає молекулам БрІ на рисунку вказаний стрілкою). При цьому в спектрі відбиття емульсії після обробки її спиртом (рис. 6.1,а, крива 3) смуга, що відповідає молекулам БрІ зникає.

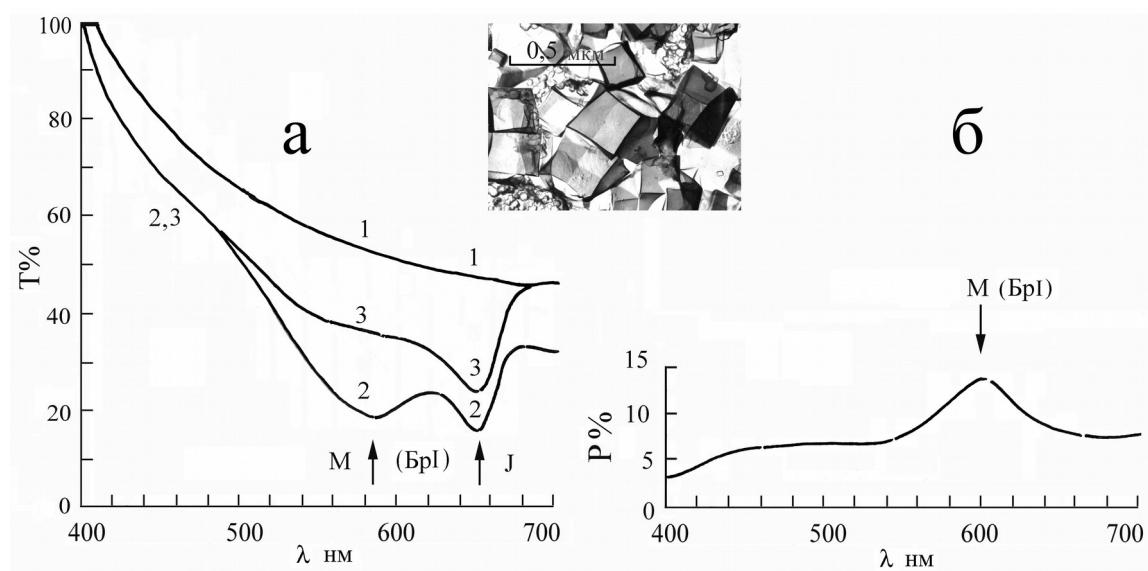


Рис. 6.1. а) Спектри відбиття рентгенівської емульсії тип-А, ($T=300$ K), що не містить (1) і, що містить БрІ (2, 3), до (2) і після промивання спиртом (3)

б) Спектр пропускання спирту ($T=300$ K) після промивання їм рентгенівської емульсії тип-А, що містить БрІ.

На рис. 6.2,а представлені спектри відбиття голографічних емульсії тип-А, що містять БрІ, при $T=300$ K. Як і для рентгенівської емульсій, в спектрах відбиття присутні смуги що відповідають як молекулам, так і J-агрегатам БрІ (максимума смуг вказані на рис. 6.2,а стрілками). Проте, після промивання емульсії спиртом, в спектрі відбиття залишається тільки смуга, що відповідає молекулам БрІ, смуга що характерна для J- агрегатів БрІ відсутня (рис. 6.2,а, крива 3).

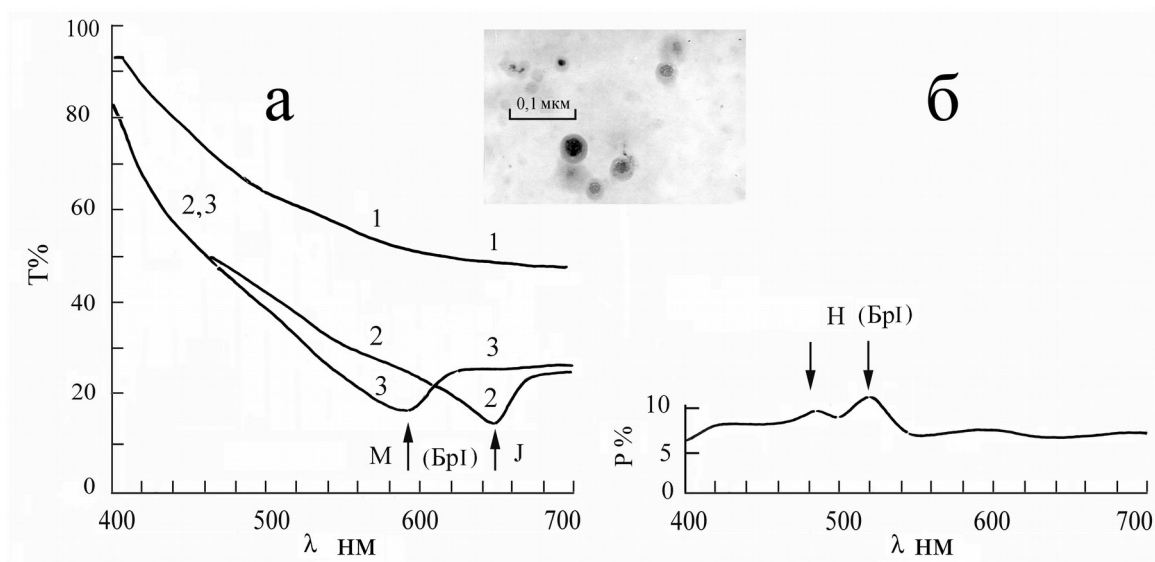


Рис. 6.2. а) Спектри відбиття голографічної емульсії тип-А, що не містить (1) і, що містить BrI (2, 3), до (2) і після (3) промивання її спиртом при $T=300$ К,

б) Спектр пропускання спирту після промивання їм голографічної емульсії тип-А, що містить BrI, при $T=300$ К.

У спектрі пропускання спирту при $T=300$ К після промивання емульсії спостерігаються максимуми (на рис. 6.2,б вони вказані стрілками), що відповідають поглинанню димерів і Н-агрегатів BrI.

Як виходить з аналізу експериментальних даних, представлених на рис. 6.1 і рис. 6.2 у голографічній емульсії тип-А, що містить ядра CaF_2 з середнім розміром $\bar{d} \approx 0,05$ мкм BrI закріплюється на поверхні ядра CaF_2 , переважно в молекулярному стані, а у рентгенівській емульсії тип-А, що містить ядра CaF_2 з середнім розміром $\bar{d} \approx 0,35$ мкм - у J-агрегованому стані.

6.2. Фізико-хімічні особливості нового типу спектральної сенсibilізації ГМС «ядро CaF_2 – оболонка AgBr »

На рис. 6.3 представлені результати спектросенситометричних випробувань емульсій типа-Б, тип-В і тип-Г.

Як виходить з даних, представлених на рис. 6.3, а, оптична густина D , експонованій емульсії тип-Б, що сенсibilізована BrI після обробки її поверхневим проявником (рис. 6.3,а, крива 1) зростає у порівнянні з оптичною густиною, що до оптичної густини неекспонованої емульсії D_0 (рис. 6.3,а, крива 3), та характеризується максимумами (на рис.6.3,а вони вказані стрілками) у області власного поглинання оболонки AgBr ($\lambda \approx 450$ нм), молекулярного ($\lambda \approx 630$ нм) і J- агрегованого ($\lambda \approx 690$ нм) BrI відповідно. Для експонованої емульсії тип-В, що містить BrI ($T=300$ К), аналогічне зростання оптичної густини D по відношенню до D_0 спостерігається після обробки її тільки глибинним проявником (рис. 6.3,а, крива 2'). Після обробки її поверхневим проявником зростання D має місце лише у області власного поглинання оболонки AgBr ($\lambda_{\max} \approx 450$ нм). У областях же поглинання молекулярного ($\lambda_{\max} \approx 630$ нм) і J- агрегованого ($\lambda_{\max} \approx 690$ нм) BrI, навпаки, спостерігається зменшення оптичної густини D по відношенню до D_0 (рис. 6.3,а, крива 2).

Для експонованої емульсії тип-Б з інфрахроматичним BrII при поверхневому проявленні, в залежності від довжини хвилі експонуючого світла, оптична густина має максимум в області поглинання оболонки AgBr ($\lambda_{\max} \approx 450$ нм), в області поглинання молекул, H- і J - агрегатів BrII ($\lambda_{\max} \approx 800, 700$ і 900 нм відповідно) (рис.6.3,б, крива 1), ефект «просвітлення» при цьому відсутній.

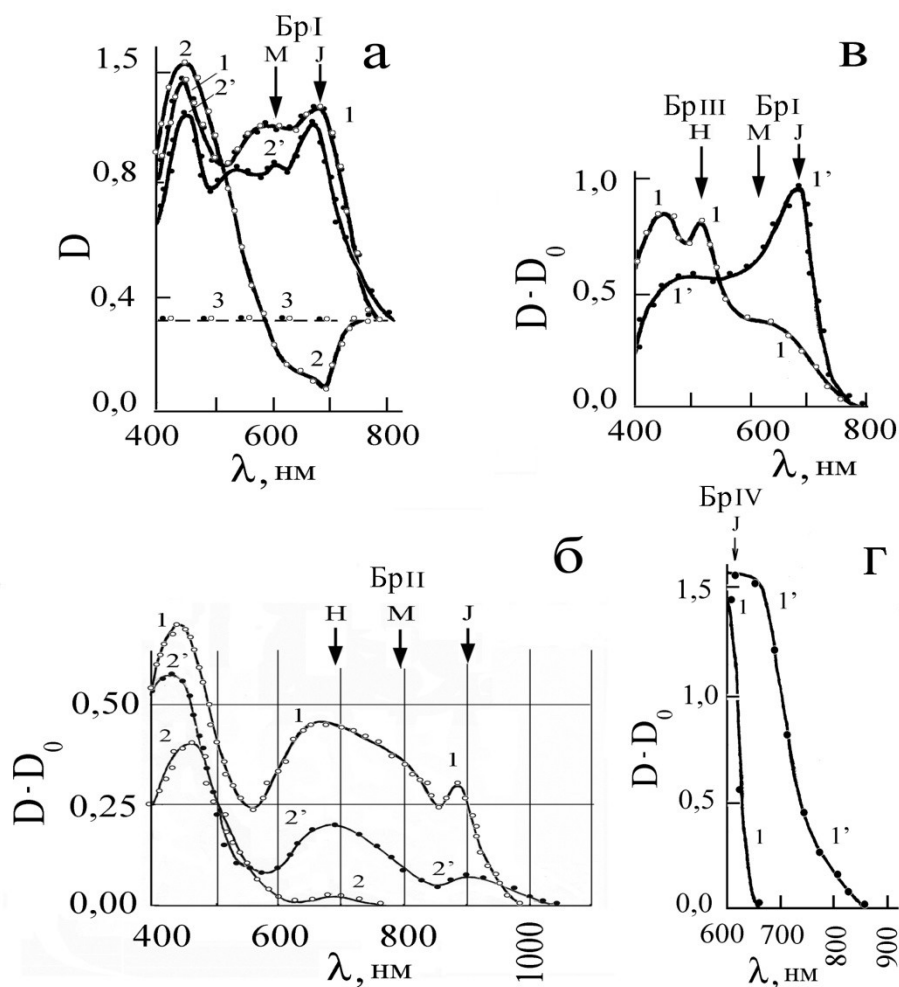


Рис. 6.3 а) Залежність оптичної густини D експонованих шарів ($T=300$ K) рентгеночутливих емульсій тип-Б (1) і тип-В (2,2'), що містять панхроматичний BrI від довжини хвилі експонуючого світла після проявлення у поверхневому (1, 2) і глибинному (2') проявниках. Штриховою лінією (3) відмічена оптична густина вуалі D_0 , емульсій тип-Б і тип-В, що не експоновані і проявлені як в поверхневому, так і глибинному проявниках.

б) Спектральний розподіл оптичної густини $D - D_0$ експонованого шару ($T=300$ K) рентгеновських емульсій тип-Б (1) і тип-В (2, 2') з інфрачроматичним BrII після проявлення в поверхневому (1, 2) і глибинному (2') проявниках.

в) Залежність оптичної густини $D - D_0$ експонованих шарів ($T=300$ К) світлочутливої емульсії тип-Г від довжини хвилі експонуючого світла після проявлення в поверхневому (1) і глибинному (1') проявниках.

г) Фрагмент кривої залежність оптичної густини $D - D_0$ експонованих шарів ($T=300$ К) світлочутливих голографічних емульсій тип-Б (1) і тип-В (1'), що містять BrIII, від довжини хвилі експонуючого світла, проявлених в поверхневому (1) і глибинному (1') проявниках.

При поверхневому проявленні емульсії тип-В з інфрачервоним BrII оптична густина в залежності від довжини хвилі експонуючого світла має максимум у області поглинання оболонки AgBr ($\lambda \approx 450$ нм), і невеликий максимум в області поглинання Н- агрегатів BrII ($\lambda \approx 700$ нм) (рис. 6.3,б, крива 2).

При глибинному проявленні емульсії тип-В, як і для емульсії тип-Б, для оптичної густини, в залежності від довжини хвилі експонуючого світла, спостерігається її збільшення не лише у області поглинання оболонки AgBr, але і в області поглинання М, Н - і J- агрегатів BrII ($\lambda_{\max} \approx 800, 700$ і 900 нм, відповідно) до 1100 нм (рис. 6.3,б, крива 2').

Слід зазначити, що для емульсій тип-В, коли Br закріплений на внутрішній поверхні оболонки AgBr, зростання оптичної густини D по відношенню до D_0 спостерігається у більш довгохвильовій області спектру, ніж у емульсії тип-Б, коли Br розташовано на зовнішній поверхні оболонки AgBr (наприклад, у випадку BrII аж до 1100 нм, рис. 6.3,б порівняй криві 1 і 2'), іншими словами поріг спектральна чутливість емульсії тип-В, у порівнянні з емульсією тип-Б, зміщується у довгохвильову область спектру (см також рис. 6.3,а, криві 1 і 2').

Найбільш яскраве таке розширення області спектральної чутливості емульсії типа-В по відношенню до емульсії типа-Б у ближню інфрачервону частину спектру має місце для голографічних емульсій, що містять BrIII (рис. 6.3,г порівняй криві 1 і 1').

Що ж до емульсії тип-Г, то згідно рис. 6.3,в позитивна різниця $D - D_0$ має місце після експонування її світлом як з області поглинання BrI , так і BrIV , при цьому максимумами спектральної чутливості на довжинах хвиль, що характерні для Н- і J- агрегованих форм барвників.

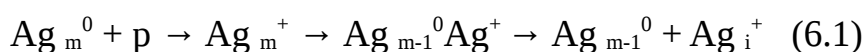
Раніше у роботі [341] була показана принципова можливість зарощування барвника, адсорбованого на ядрі CaF_2 оболонкою AgBr без уточнення агрегатного стану Br і його ролі у процесі спектральної сенсibilізації. Зіставлення отриманих нами результатів однозначно доводить можливість зарощування оболонкою AgBr разом з молекулярним і J- агрегованих Br , адсорбованих на ядрі CaF_2 . Проте, можливість зарощування J- агрегатів Br , адсорбованих на ядрі CaF_2 оболонкою AgBr істотно залежить від співвідношення розмірів ядра CaF_2 і J- агрегатів барвника.

Якщо розміри ядра досить великі у порівнянні з розмірами J- агрегатів Br (випадок рентгенівської емульсії), то J- агрегати Br , адсорбовані на поверхні ядра CaF_2 зарощуються оболонкою AgBr . Дійсно, як виходить з рис. 6.3,а, після експонуванні рентгенівської емульсії тип-В світлом з області поглинання J- агрегату Br , ЦПЗ виявляються тільки при проявленні емульсії глибинним і відсутні при проявленні поверхневим проявником. Для емульсії типа-Б, коли J- агрегати Br , розташовані на зовнішній поверхні оболонки AgBr після експонуванні рентгенівської емульсії світлом з області поглинання J- агрегату Br , ЦПЗ виявляються при проявленні поверхневим проявником. Роль J- агрегатів Br , розташованих на внутрішній поверхні оболонки AgBr в процесі спектральної сенсibilізації відрізняється від ситуації, коли J- агрегати Br , адсорбовані на зовнішній поверхні оболонки AgBr :

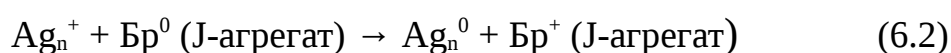
по-перше, спостерігається ефект «просвітлення» – оптична густини D емульсії типа-В, після експонування світлом з області поглинання J- агрегатів Br , та після проявлення у поверхневому проявнику виявляється меншою за оптичну густину вуалі D_0 ,

по-друге, спектральна чутливість емульсії зміщується у довгохвильову область спектру у порівнянні з тим, коли J- агрегати Br, адсорбовані на зовнішній поверхні оболонки AgBr (на рис. 6.3,а, і рис. 6.3,б порівняй криві 1 і 2'). Це може відбуватися, за рахунок розділення, нарощуваною оболонкою AgBr, молекулярного і J- агрегованого Br або H- і J- агрегованого барвника. На внутрішній поверхні оболонки AgBr залишається Br у J- агрегованому стані, а молекулярний або H- агрегований Br, витісняється на зовнішню поверхню оболонки AgBr. Просторове розділення різних форм Br усуває їх взаємодію при фотозбудженні, яке, за нашими даними, призводило до рекомбінаційної люмінесценції молекулярного Br (до самодесенсибілізації), а не до генерації вільних носіїв заряду до галогеніду срібла для утворення ЦПЗ. Таким чином, це можна розглядати як зняття ефекту самодесенсибілізації.

Роль оболонки AgBr у ГМС, що містять ядра CaF_2 «великих» розмірів полягає не лише у просторовому роз'єднанні молекулярного і J- агрегованого Br, але може приводити і до утворення внутрішніх електричних полів у ГМС, які сприяють ефективному розділенню носіїв заряду. Розділення нерівноважних носіїв заряду у ГМС забезпечує виникнення ефекту «просвітлення» у емульсії тип-В (рис. 6.3,а, крива 2). «Просвітлення», що спостерігається свідчить про те, що кількість нейтральних кластерів срібла Ag_m^0 на зовнішній поверхні оболонки AgBr зменшується в результаті реакції



Поява дірок (р) на зовнішній поверхні оболонки AgBr зумовлена наступною причиною. Присутність J- агрегатів BrI на внутрішній поверхні оболонки AgBr супроводжується реакцією



Реакцію (6.2) може стимулювати і дія світла з області поглинання J-агрегатів BrI. Як було встановлено нами в [328] основний рівень J-агрегату BrI лежить нижче рівня стелі V3 AgBr, внаслідок чого, дірка, локалізована на Br^+ , переходить у V3 AgBr



потім дірка у V3 мігрує до зовнішньої поверхні оболонки AgBr і забезпечує протікання реакції (6.1).

Додатковим свідомством про існування механізму, що розглядається нами, є низькотемпературні $T=77$ К люмінесцентні дані. Якщо розміри ядра досить «великі» у порівнянні з розмірами J- агрегатів Br (випадок рентгенівської емульсії на прикладі BrI) тоді J- агрегати Br адсорбуються на поверхні ядра CaF_2 при збереженні оптичного контакту з молекулярним барвником. Саме тому в спектрі люмінесценції спостерігаються смуга H- агрегатів ($\lambda_{\text{max}} \approx 520\text{-}540$ нм) і найбільш інтенсивна смуга люмінесценції J- агрегатів BrI ($\lambda_{\text{max}} \approx 700\text{-}710$ нм) (рис. 6.4,а крива 1), яка ефективно збуджується при поглинанні світла Br (рис. 6.4,б крива 1').

У «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції, як при збудженні молекул ($\lambda \approx 610\text{-}630$ нм) так і J-агрегатів BrI ($\lambda \approx 670\text{-}690$ нм) спектр характеризується наявністю двох максимумів свічення: аномально уповільненої флуоресценції J- агрегатів BrI ($\lambda_{\text{max}} \approx 700\text{-}710$ нм) ($J_{\text{АУФ}}$) і фосфоресценція молекулярного BrI ($\lambda_{\text{max}} \approx 800\text{-}820$ нм) ($M_{\text{Ф}}$) (рис. 6.4,а крива 3), які найефективніше збуджується з J- агрегатів BrI (рис. 6.4,б, криві 2' і 3')

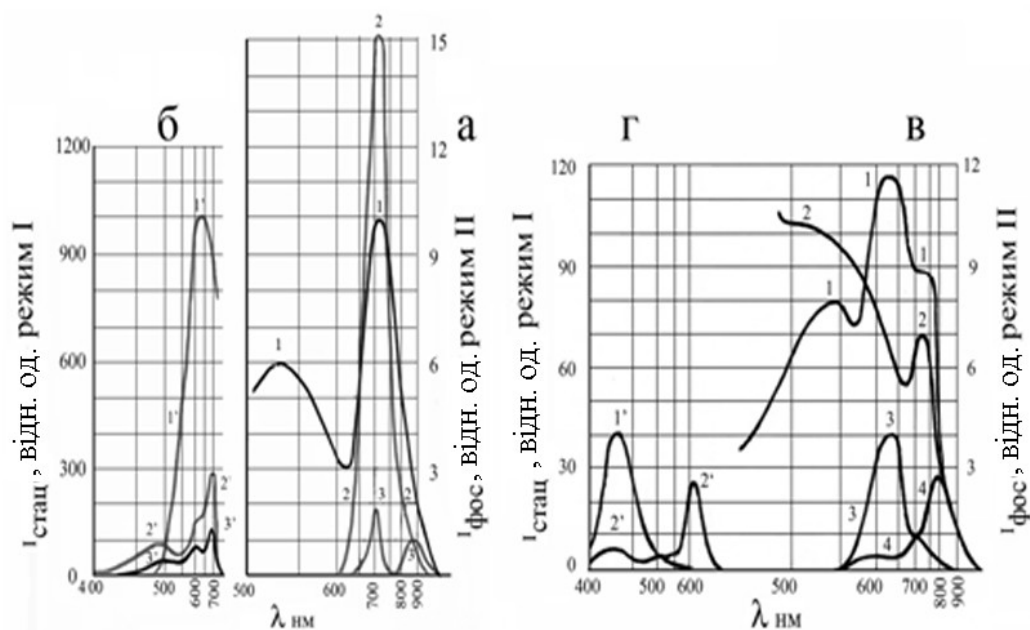


Рис. 6.4. а) Спектри низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції емульсії тип-А що реєструються у «стаціонарному» (1, 2) і «фосфоресцентному» (3) режимах при збудженні світлом довжини хвиль λ (нм): 1 - 337; 2 - 500; 3 - 690,

б) Спектри збудження низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції емульсії тип-А, що реєструються в «стаціонарному» (1') і «фосфоресцентному» (2', 3') режимах для довжини хвиль $\lambda_{\max}$ (нм) : 1' - 880; 2' - 720; 3' - 820.

в) Спектри низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції емульсії тип-В, що реєструються в «стаціонарному» (1, 2) і «фосфоресцентному» (3, 4) режимах при збудженні світлом довжини хвилі λ (нм): 1 - 337; 2 - 450; 3 - 430, 4 - 600,

г) Спектри збудження низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції емульсії тип-В, що реєструються у «фосфоресцентному» (1', 2') режимі для довжин хвиль $\lambda_{\max}$ (нм) : 1' - 620; 2' - 800.

Після нарощування на ядра CaF_2 з барвником, що містяться в рентгенівській емульсії тип-А, оболонки AgBr , тобто утворення емульсії тип-В, у спектрах низькотемпературної люмінесценції ми спостерігаємо,

що у «стаціонарному» режимі збудження різко зменшується інтенсивність люмінесценції J- агрегатів BrI у порівнянні зі смугами люмінесценції молекулярного ($\lambda \approx 610\text{-}630$ нм) і Н - агрегованого BrI ($\lambda \approx 520\text{-}540$ нм) (рис. 6.4,в крива 1). У «фосфоресцентному» режимі реєстрації свічення, при збудженні світлом оболонки AgBr спостерігається аномально уповільнена флуоресценція молекулярного BrI ($\lambda \approx 620\text{-}640$ нм) ($M_{\text{АУФ}}$) і лише в незначній мірі J- агрегатів BrI ($\lambda \approx 670\text{-}690$ нм) (рис. 6.4,в крива 3), причому спектр збудження $M_{\text{АУФ}}$ BrI містить один максимум, який відповідає поглинанню AgBr оболонки (рис. 6.4,г, крива 1'). При збудженні з області поглинання молекулярного BrI в спектрі спостерігається тільки фосфоресценція молекулярного BrI ($\lambda \approx 800\text{-}820$ нм) ($M_{\text{Ф}}$) спектр збудження якої містить як смугу характерну для AgBr оболонки ($\lambda \approx 420\text{-}440$ нм) так і для молекулярного BrI ($\lambda \approx 600\text{-}610$ нм) (рис. 6.4,г, крива 2').

Наші спектросенситометричні дослідження, спектри відбиття і спектри люмінесценції свідчать про те, що у ГМС AgBr оболонка просторово відокремлює барвник в молекулярному і агрегованому станах які в іншому випадку знаходяться у оптичному контакті та викликають процеси пов'язані з самодесенсибілізацією барвника.

Тепер перейдемо до розгляду розмірів ядра ГМС що можна порівняти з розмірами J- агрегату Br (випадок голографічної емульсії). Як було сказано раніше, в цьому випадку найбільше «закріплення» на ядрі CaF_2 відбувається для молекул Br і, отже, природно очікувати, що зарощування оболонкою AgBr приведе до витіскування на зовнішню поверхню оболонку не молекул, як це мало місце для рентгенівської емульсії, а J- агрегатів Br. Дійсно, як виходить з люмінесцентних досліджень $T=77$ К (рис. 6.5, на прикладі BrI), при зарощуванні ядер CaF_2 які містять на поверхні BrI (голографічна емульсія типа-А) оболонкою AgBr, тобто утворення емульсії тип-В, саме таке відділення агрегатних форм і відбувається.

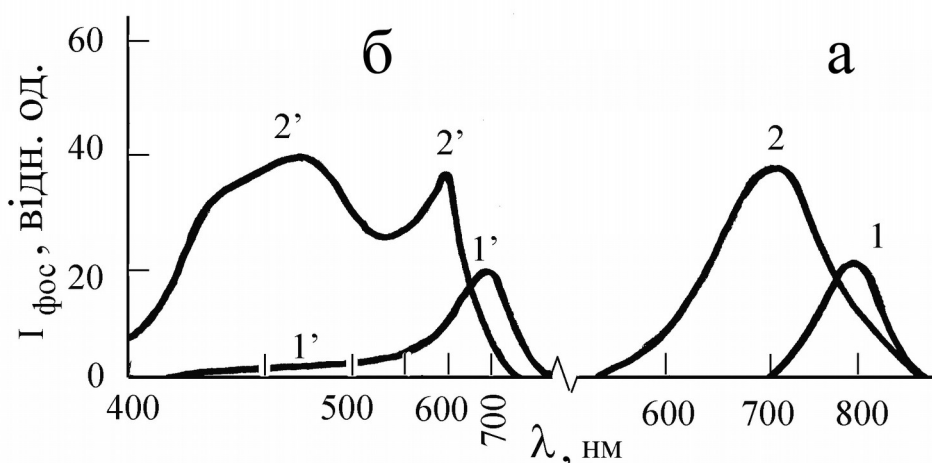


Рис. 6.5. Спектри низькотемпературної ($T = 77\text{ K}$) фосфоресценції (а) і збудження фосфоресценції (б) голографічних емульсій з BrI (10^{-4} моль BrI / моль CaF_2), що містять : 1, 1' - тип-А; 2, 2' - тип-В:

а) Спектри люмінесценції отримані при збудженні монохроматичним світлом з λ (нм): 1 - 690; 2 - 450,

б) Спектри збудження люмінесценції з λ_{max} (нм): 1' - 800; 2' - 700.

У голографічній емульсії тип-А між молекулами і J- агрегатами BrI відбувається взаємодія, яка супроводжується фосфоресценцією молекулярного BrI ($\lambda_{\text{max}} \approx 800\text{ нм}$, рис. 6.5,а, крива 1) при збудженні її світлом з області поглинання J- агрегату BrI ($\lambda_{\text{max}} \approx 690\text{ нм}$, рис. 6.5,б, крива 1').

При нарощуванні оболонки AgBr фосфоресценція молекулярного BrI при збудженні J- агрегату зникає, а спостерігається люмінесценція (для BrI – $\lambda_{\text{max}} \approx 700\text{ нм}$, рис. 6.5,а, крива 2) збудження якої здійснюється світлом з області власного поглинання оболонки AgBr ($\lambda_{\text{max}} \approx 450\text{ нм}$, рис. 6.5,б, крива 2').

Як відомо [315] така люмінесценція зумовлена аномально уповільненою флуоресценцією J- агрегатів BrI ($J_{\text{АУФ}}$), які адсорбовані на поверхні МК AgBr.

Окрім цього, наші експериментальні дані показали також, що у ГМС «ядро CaF_2 - оболонка AgBr » галогеносрібна оболонка здатна просторово відокремити J- агреговану, молекулярну і H-агреговану фази BrI , що позитивно впливає на розширення області спектральної чутливості готової емульсії та знімає ефект самодесенсибілізації барвника. Оболонка також оберігає барвник від впливу емульсійного середовища, та може позначитися на збереженні світлочутливості ГМС у цілому.

Наші експериментальні дані також дають позитивну відповідь на питання, чи здатна галогеносрібна оболонка у ГМС здійснити відокремлення різних барвників сенсибілізаторів. На прикладі BrI і BrIV (рис. 6.3,в) доведено, що відбувається просторове розділення різних по складу Br сенсибілізаторів, спільне застосування яких призводить до десенсибілізації емульсії.

Проте, залишається відкритим питання про з'ясування причини роз'єднання галогеносрібною оболонкою агрегатів і молекул одного барвника, або різних барвників. Слід встановити, чому барвник закріплюється на внутрішній поверхні оболонки ГМС і, - як це залежить від складу ядра мікросистеми.

Одним з пояснень механізму спектральній сенсибілізації ГМС з ядром CaF_2 , коли барвник сенсибілізатор залишається на внутрішній поверхні галогеносрібної оболонки, приведено у роботі [242], і пов'язано з наявністю лунки травлення на поверхні ядра CaF_2 . Таке пояснення не пройшло експериментальну перевірку, і не може бути поширено на випадок спектральної сенсибілізації ГМС з ядрами PbF_2 і BaSO_4 , що мають іншу структуру поверхні.

Пояснення до нового механізму спектральній сенсибілізації ГМС можливо отримати після проведення порівняння спектральної сенсибілізації різних ядер композиційних мікросистем з подальшим зарощуванням галогеносрібною оболонкою.

Розгляду цього питань присвячено наступний розділ дисертації. Для дослідження були обрані ГМС «ядро CaF_2 - оболонка AgBr » у порівнянні з МС «ядро AgBr(I) - оболонка AgBr ».

6.3. Порівняння фізико-хімічних умов спектральної сенсibiliзації ГМС « CaF_2 ядро - AgBr оболонка» і МС « AgBr(I) ядро - AgBr оболонка»

Для порівняння особливостей спектральної сенсibiliзації ядер ГМС «ядро CaF_2 - оболонка AgBr » та МС «ядро AgBr(I) - оболонка AgBr » нами були використані барвники BrI і BrII (див. таблицю 6.1) у концентрації 10^{-4} (моль Br / моль CaF_2 або AgBr). Ця концентрація барвника обрана тому, що окрім молекул барвника було забезпечено утворення: стійких пар молекул барвника – H -агрегатів і стабільної сукупності молекул барвників – J -агрегатів.

Основною метою є вивчення фізико-хімічних умов за яких барвники, що адсорбовані на ядрі ГМС, зарощуються світлочутливою AgBr оболонкою. Для з'ясування цього ми проводили порівняння спектросенситометричних і люмінесцентних властивостей емульсій, що містять ГМС і МС приготованих за методикою, описаною у розділі 2 і представлених емульсіями тип-В і тип-Д (таблиця 6.2).

Як було сказано вище, сенситометричні випробування при $T=300\text{ K}$ (рис. 6.3,а) і люмінесцентні дослідження при $T=77\text{ K}$ емульсій тип-В що містить панхроматичний BrI (рис. 6.4 і 6.5), показали, що в цьому випадку відбувається зарощування BrI світлочутливою оболонкою AgBr . Про зарощування свідчать дані по спектросенситометрії експонованої емульсії тип-В, що оброблена поверхневим проявником, при цьому спостерігається зменшення оптичної густини по відношенню до вуалі, як

в спектральній області поглинання молекулярного (М), так і J-агрегованого BrI (рис. 6.3.а, крива 2).

При обробці глибинним проявником такої емульсії спостерігається зростання оптичної густини відносно вуалі як у спектральній області поглинання молекулярного, так і J- агрегованого BrI (рис. 6.3, а, крива 2').

Для порівняння, нами проведені спектросенситометричні випробування емульсії тип-Д (таб. 6.2 «AgBr(I) ядро - AgBr оболонка») с панхроматичним BrI, який адсорбовано на AgBr(I) - ядрі. На відміну від емульсії тип-В, коли BrI адсорбовано на ядрі CaF₂, при проявленні емульсії тип-Д поверхневим проявником спостерігається збільшення оптичної густини в області поглинання AgHal, М – і J – смуг BrI ($\lambda = 450$ нм, 600 і 690 нм відповідно) (рис. 6.6,а крива 1).

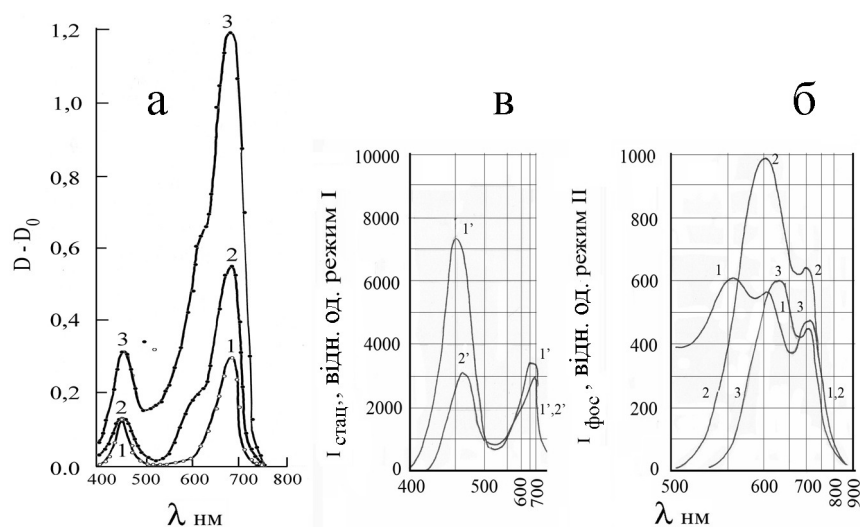


Рис. 6.6. а) Залежність оптичної густини і $D - D_0$ від довжини хвилі експонуючого світла шарів емульсій тип-Д с панхроматичним BrI ($T=300$ К) після проявлення у поверхневому (1) і глибинному (2, 3) проявниках с окисненням поверхневих центрів (хв): 2 - 1; 3 - 2,

б) Спектри низькотемпературної ($T= 77$ К) люмінесценції емульсії тип-Д що містить панхроматичний BrI, які реєстрували у

«стаціонарному» (1) і «фосфоресцентному» (2, 3) режимах при збудженні світлом довжини хвилі λ (нм): 1-430; 2 - 430; 3 - 690

в) Спектри збудження реєстрували у «фосфоресцентному» режимі реєстрації низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції емульсій тип-Д, що містить панхроматичний BrI на довжині хвилі максимального свічення $\lambda_{\max}$ (нм): 1' – 600; 2' – 750.

У разі глибинного проявлення, з окисненням поверхневих центрів, оптична густина емульсії тип-Д з BrI зростає у спектральних областях поглинання М – і J – агрегатів BrI але, на відміну від емульсії тип-В, не спостерігається розширення спектральної чутливості за рахунок барвника у довгохвильову частину спектру (рис. 6.6,а порівняй криві 1, 2 і 3), отже, BrI при нарощуванні AgBr на ядро AgBr(I), витиснюється на зовнішню поверхню оболонки AgBr.

На рис. 6.6,б,в представлені результати люмінесцентного дослідження емульсії тип-Д з панхроматичним BrI. У спектрах люмінесценції ($T=77$ К) емульсії тип-Д в «стаціонарному» режимі реєстрації при збудженні її світлом з області власного поглинання AgBr ($\lambda = 430$ нм), спостерігається флуоресценція Н-агрегатів BrI ($\lambda_{\max} = 540 - 550$ нм), свічення оболонки AgBr ($\lambda_{\max} = 600 - 620$ нм), а також флуоресценція і аномально уповільнена флуоресценція молекулярного ($\lambda_{\max} = 630 - 650$ нм) і J- агрегованого BrI ($\lambda_{\max} = 710 - 720$ нм) (рис. 6.6,б, крива 1). Останні дві смуги люмінесценції, найкраще спостерігаються у «фосфоресцентному» режимі реєстрації свічення при збудженні світлом з області власного поглинання оболонки AgBr ($\lambda = 430$ нм), аномально уповільнена флуоресценція Н-агрегатів BrI ($\lambda_{\max} = 540 - 550$ нм) при цьому не спостерігається (рис. 6.6,б, крива 2). Також для емульсії тип-Д з BrI, на відміну від емульсії тип-В, відсутня фосфоресценція молекулярного BrI при збудженні світлом з області його поглинання ($\lambda = 600$ нм).

Треба зазначити, що до люмінесценції емульсії тип-Д на $\lambda_{\max} = 540 - 560$ нм в «стаціонарному» режимі реєстрації при збудженні її світлом з області поглинання AgBr ($\lambda = 430$ нм) може внести вклад люмінесценція парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$ та центрів $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ AgBr(I) – ядра, але, відсутність цього свічення з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм у «фосфоресцентному» режимі при збудженні світлом з області власного поглинання AgBr ($\lambda = 430$ нм), на наш погляд, свідчить про те, що найбільший вклад у люмінесценцію емульсії тип-Д з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм вносить саме флуоресценція Н-агрегатів BrI.

Для емульсії тип-Д у «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів BrI ($\lambda_{\max} = 690 - 700$ нм), в спектрі люмінесценції спостерігається антистоксова люмінесценція AgBr оболонки, і аномально уповільнена флуоресценція J- агрегатів ($J_{\text{АУФ}}$) BrI ($\lambda_{\max} = 600 - 620$ нм і 720 нм, відповідно) (рис. 6.6,б, крива 3).

Спектри збудження як антистоксової люмінесценції AgBr оболонки, так і $J_{\text{АУФ}}$ BrI, у «фосфоресцентному» режимі реєстрації люмінесценції, описуються двома максимумами, які відповідають поглинанню AgBr оболонки ($\lambda = 430 - 490$ нм) і J- агрегованого BrI ($\lambda = 690 - 700$ нм) (рис. 6.6,в, криві 1' і 2' відповідно). Треба зауважити, що у разі безпосереднього оптичного контакту AgBr(I) і BrI спостерігається антистоксова зелена люмінесценція AgBr(I) ($\lambda_{\max} \approx 560$ нм), і стоксова фосфоресценція молекулярного барвника ($M_{\text{Ф}}$) BrI ($\lambda_{\max} = 800$ нм) при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів BrI (див, розділ 4 рис. 4.5,а, крива 3). Також при безпосередньому осадженні BrI на поверхню AgBr(I) та при збудженні світлом з області власного поглинання AgHal ($\lambda = 430$ нм) у «фосфоресцентному» режимі спостереження люмінесценції присутня смуга з $\lambda_{\max} \approx 560$ нм, а аномально уповільнена флуоресценція Н-агрегатів BrI при цьому повністю відсутня (розділ 4 рис. 4.5, а, крива 1).

Як було зауважено вище, спектросенситометричні випробування емульсій тип-В при $T=300$ К яка містить катіонний інфрахроматичний БрІІ (таб. 6.2), показали, що в цьому випадку відбувається зарощування барвника світлочутливою оболонкою AgBr (рис. 6.3,б). Про це переконливо свідчать дані по проявленню експонованої емульсії тип-В у порівнянні з емульсією тип-Б яка містять один і той же БрІІ. Для емульсії тип-В, при цьому не спостерігається зменшення оптичної густини по відношенню до вуалі, як у емульсії тип-В з БрІ, але спектри оптичної густини по відношенню до вуалі ($D - D_0$), при проявленні в поверхневому і глибинному проявниках відрізняються (рис. 6.3,б порівняй криві 1 і 1').

З іншого боку спектральні розподіли оптичної густини по відношенню до вуалі ($D - D_0$) для емульсії тип-В і емульсії тип-Б з БрІІ, відрізняються, і для емульсії тип-В спектральна сенсibiliзація спостерігається у більш довгохвильовій частині спектру (рис. 6.3,б порівняй криві 1 і 2').

Для порівняння з цими даними нами проведені спектросенситометричні випробування емульсії тип-Д (таб. 6.2 « AgBr(I) ядро - AgBr оболонка») с інфрахроматичним БрІІ адсорбованим на AgBr(I) -ядрі. На відміну від емульсії тип-В що містить БрІІ, адсорбований на ядрі CaF_2 , при обробці емульсії тип-Д поверхневим проявником спостерігається збільшення оптичної густини в області поглинання AgHal , М, Н- і J- агрегатів БрІІ (максимумами смуг $\lambda = 450, 800, 700$ і 900 нм відповідно). У випадку глибинного проявлення, з окисленням поверхневих центрів, оптична густина по відношенню до вуалі ($D - D_0$) емульсії тип-Д с БрІІ спостерігається в тих же спектральних смугах, що і у разі поверхневого прояву. На відміну від емульсії тип-В, не спостерігається розширення спектральної чутливості з БрІІ у довгохвильову частину спектру (рис. 6.7,а порівняй криві 1, 2 і 3), отже, БрІІ при нарощуванні AgBr на ядро AgBr(I) , витісняється на зовнішню поверхню оболонки AgBr .

У спектрах люмінесценції ($T=77$ К) емульсії тип-Д з інфрахроматичним БрІІ в «стаціонарному» режимі реєстрації люмінесценції при збудження світлом з області власного поглинання AgBr ($\lambda = 430$ нм), спостерігається зелене свічення парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ ядра AgBr(I) ($\lambda_{\max} \approx 560$ нм), оболонки AgBr ($\lambda_{\max} \approx 610$ нм) і Н-агрегатів БрІІ ($\lambda_{\max} = 700 - 750$ нм). Останні дві смуги в спектрі люмінесценції перекриваються і створюють широку смугу з $\lambda_{\max} \approx 660$ нм (рис. 6.7,б, крива 1).

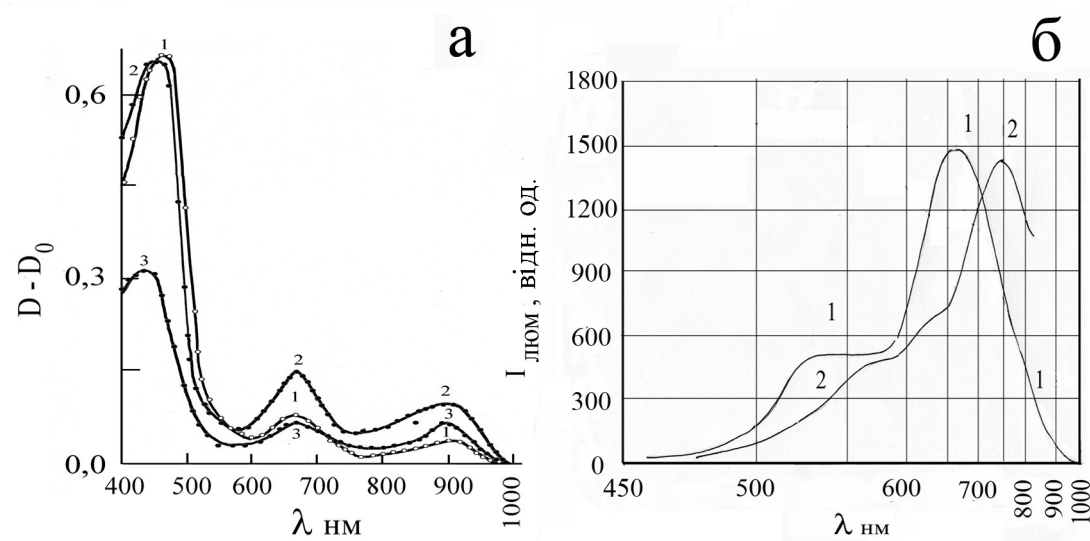


Рис. 6.7. а) Залежність оптичної густини $D - D_0$ від довжини хвилі експонуючого світла ($T=300$ К) шарів емульсій тип-Д з панхроматичним БрІІ після проявлення в поверхневому (1) і глибинному (2, 3) проявниках з окисненням поверхневих центрів (хв): 2 - 1; 3 - 20,

б) Спектри низькотемпературної ($T = 77$ К) люмінесценції емульсії тип-Д з панхроматичним БрІІ, виміряні в «стаціонарному» режимі при збудженні світлом з λ (нм): 1 - 430; 2 - 900.

У «стаціонарному» режимі реєстрації люмінесценції емульсії тип-Д при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів БрІІ ($\lambda \approx 900$ нм) зареєстрована антистоксова люмінесценція оболонки AgBr ($\lambda_{\max} = 600 -$

620 нм) і Н-агрегатів BrII ($\lambda_{\max} = 700 - 750$ нм). Антистоксова люмінесценція парних йодних центрів $I_a^- I_a^-$ і центрів $\{(I_a^- I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ ядра - AgBr(I) ($\lambda_{\max} \approx 560$ нм) при цьому не спостерігається (рис. 6.7,б, крива 2).

Таким чином, і за люмінесцентними даними ($T=77$ К) у емульсії тип-Д не відбувається зародження катіонного інфрахроматичного агрегуючого BrII адсорбованого на ядрі AgBr(I) оболонкою AgBr.

Якщо підвести підсумок, то для експонованої при $T=300$ К та проявленої у поверхневому проявнику емульсії тип-В в спектральній області, що відповідає поглинанню молекулярного і J- агрегованого BrI відбувається зменшення оптичної густини почорніння по відношенню до вуалі (рис. 6.3,а, крива 1), а проявленому у глибинному - збільшення (рис. 6.3,а, крива 2) це означає, що концентрація нейтральних срібних центрів атомно-молекулярної міри дисперсності Ag^0 і Ag_2^0 зменшується від внутрішньої до зовнішньої поверхні оболонки AgBr. Тобто нерівноважні електрони і дірки, генеровані в молекулах і J- агрегатах BrI потрапляють до оболонки AgBr з внутрішньої її поверхні, на який адсорбовано BrI. Дійсно, за нашими даними [328] J- агрегати аніонного BrI взаємодіють з галогенідом срібла AgHal так, що основний рівень J- агрегованого BrI співпадає із стелею ВЗ AgBr, а перший збуджений рівень BrI відповідає рівню Ag_{in}^+ , $n=2$ у ЗЗ галогеніду срібла. Таке положення рівнів J- агрегатів BrI дозволяє не суперечливо пояснити виникнення нейтральних срібних центрів атомно-молекулярної міри дисперсності Ag_{in}^0 , $n=2$ та появу вільних дірок у ВЗ галогеніду срібла при фотозбудженні аніонного BrI.

На користь цього свідчить також те, що в спектрах люмінесценції ($T=77$ К) емульсії тип-В при збудженні її світлом з області поглинання J- агрегатів BrI, відсутня антистоксова люмінесценція оболонки AgBr. Відомо що якби BrI було розташовано на зовнішній поверхні оболонки AgBr, то антистоксова люмінесценція оболонки AgBr при збудженні J- агрегату BrI, мала б місце [328], що і спостерігається нами для емульсії тип-Д.

Проникнення до оболонки AgBr нерівноважних електронів і дірок, що генеровані у J- агрегатах BrI у емульсії тип-Д, на відміну від емульсії тип-В, забезпечує антистоксову люмінесценцію зовнішньої поверхні оболонки AgBr. На наш погляд, це однозначно свідчить про те, що у емульсії тип-Д J- агрегат BrI при нарощуванні оболонки AgBr, витісняється на її зовнішню поверхню. На користь цього можна привести ще і той факт, що в низькотемпературній ($T=77\text{ K}$) люмінесценції емульсії тип-Д при збудженні її світлом з області власного поглинання AgHal ($\lambda=430\text{ nm}$) відсутнє свічення парних йодних центрів $I_a^-I_a^-$ і центрів $\{(I_a^-I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ ядра AgBr(I), але присутня флуоресценція H-агрегатів BrI, а при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів BrI відсутня зелена антистоксова люмінесценція, як це має місце при безпосередньому контакті BrI у емульсії з AgBr(I) (розділ 4 рис. 4.5, а крива 3).

Звертає на себе увагу також, що зарощування J- агрегатів BrI оболонкою AgBr розширює область спектральної чутливості емульсії тип-В у довгохвильову частину спектру, у порівнянні з тим, коли BrI розташовується на зовнішній поверхні оболонки AgBr, пояснення цього експериментального факту знайшло відображення у нашій роботі [342] та пункті 6.1 цього розділу.

За результатами спектросенситометричних випробувань експонованої емульсії тип-В і порівнянні спектрального розподілу оптичної густини при поверхневому і глибинному проявленні (рис. 6.3,б, криві 1 і 2, відповідно) можна зробити висновок, що J- агрегати BrII знаходяться під оболонкою AgBr а, H-агрегати BrII частково присутні і на зовнішній поверхні AgBr оболонки.

Що ж до емульсії тип-Д, для якої спостерігається антистоксова люмінесценція оболонки AgBr ($\lambda_{\max} = 600 - 620\text{ nm}$), H-агрегатів BrII ($\lambda_{\max} = 700 - 750\text{ nm}$), а люмінесценція парних йодних центрів $I_a^-I_a^-$ і центрів $\{(I_a^-I_a^-) Ag_{i,s}^+\}$ ядра AgBr(I) ($\lambda_{\max} \approx 560\text{ nm}$) при збудженні світлом з області поглинання J- агрегатів BrII ($\lambda_{\max} = 900\text{ nm}$) відсутня (рис. 6.7,б, крива 2),

то це свідчить, що J- агрегований BrII знаходиться на зовнішній поверхні оболонки AgBr.

Наведені результати досліджень дають змогу припустити, що якщо оболонка у своєму складі містить ту ж одновалентну катіонну складову що і ядро, як це відбувається коли ядро є галогеносрібною речовиною, то J - агрегат аніонного барвник витісняється на зовнішню поверхню оболонки. Якщо ж ядро містить двовалентну катіонну складову, як у випадку флюориту, то J - агрегат аніонного барвник залишається під галогеносрібною оболонкою, т. ч. відбувається його зарощування. Більшою мірою це стосується J- агрегатів BrI.

На підставі цього можна дійти висновку про те, що кулонівська взаємодія катіонів ядра впливає на силу зв'язку J- агрегатів аніонного BrI з поверхнею ядра, яка не виключає при цьому хімічної реакції відновлення катіонів ядра при фотозбудженні J- агрегатів барвника, що у подальшому ході синтезу визначає можливість зарощування J- агрегатів барвника оболонкою AgBr.

Сила взаємодії аніонного BrI з ядрами AgBr(I) і CaF₂, яке викликане відмінністю в зарядах катіонів ядер забезпечує відмінність в наших експериментальних результатах, а також є причиною того, що при зарощуванні ядер AgBr(I) і CaF₂, з адсорбованим на них аніонним барвником оболонкою AgBr у разі ядра CaF₂ барвник залишається на ядрі та зарощується оболонкою, а у випадку ядра AgBr(I) витісняється на зовнішню поверхню оболонки AgBr. Окрім цього, заряд катіонів ядра знижує ефективність передачі фотозбудження від J- агрегованого BrI його молекулам, що з рештою, призводить до розширення області спектральної чутливості ГМС в довгохвильову частину спектру.

Висновки до шостого розділу

На основі експериментальних результатів незалежних сенситометричних ($T=300\text{ K}$) і низькотемпературних ($T=77\text{ K}$) люмінесцентних досліджень композиційних мікросистем «ядро - галогеносрібна оболонка», в яких ядра являються як галогеносрібними, так і негалогеносрібними речовинами встановлено:

1. Спектральна сенсibiliзація барвниками ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка» можлива закріпленням барвника, як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки, як в молекулярному, так і J- агрегованому стані.

2. Агрегатний стан Br, розташованого на внутрішній поверхні оболонки AgBr залежить від розмірів ядра ГМС.

3. Барвник розташований на внутрішній поверхні оболонки AgBr у J- агрегованому стані, в порівнянні з J- агрегатом барвника, закріпленим на зовнішній поверхні оболонки, розширює область спектральної чутливості у довгохвильову частину спектру завдяки усуненню взаємодії при фотозбудженні між молекулами і J- агрегатами Br.

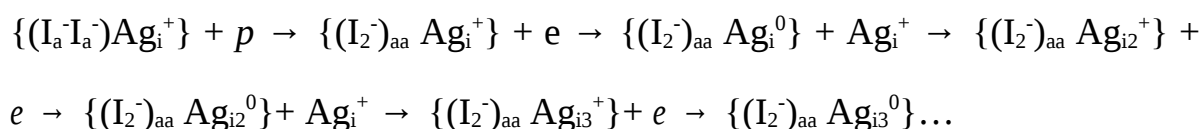
4. Галогеносрібна оболонка просторово розділяє не лише J- агреговану і молекулярну фази одного і того ж Br, але і різні Br сенсibiliзатори, спільне застосування яких призводить до десенсибилізації емульсії.

5. Зарощування аніонного барвника галогеносрібною оболонкою відбувається на ядрі ГМС, яке містить двовалентну катіонну складову іонного мікрористалу. На зовнішню поверхню галогеносрібної оболонки барвник витісняється, якщо ядро містить одновалентну іонну складову, як це має місце в МС «ядро - AgBr(I) - оболонка – AgBr»;

РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ РОБОТИ

1. Розв'язана проблема механізму стоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I) ($T = 77\text{ K}$) показано, що це свічення має складну структуру і зумовлено перекриттям як мінімум двох смуг з максимумами на $\lambda \approx 545\text{ нм}$ і $\lambda \approx 560\text{ нм}$. Короткохвильове свічення з $\lambda_{\text{max}} \approx 545\text{ нм}$ пов'язано з люмінесценцією локалізованого на молекулярному парному йодному центрі $(I_2^-)_{\text{aa}}$ екситону, або з випроміненням у $\{(I_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_i^0\}$ центрі, що знаходиться на грані $\{100\}$ ЕМК за тунельним механізмом, а довгохвильове $\lambda_{\text{max}} \approx 560\text{ нм}$ - з випроміненням у центрі $\{(I_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_i^0\}$ розташованому на грані $\{111\}$ за тунельним механізмом.

Встановлено, що центри $\{(I_a^- I_a^-) \text{Ag}_i^+\}$ в результаті фотохімічної реакції з Ag_i^+ еволюціонують у центри молекулярно-кластерної дисперсності за схемою:



Ця фотохімічна реакція відповідає за температурне «гасіння» стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I), а $\{(I_a^- I_a^-) \text{Ag}_i^+\}$ є передцентрами світлочутливості. Донорно-акцепторні пари $\{(I_2^-)_{\text{aa}} \text{Ag}_{in}^0\}$ де $n = 2$ за низької температури визначають випромінювальну рекомбінацію нерівноважних електронів і дірок на $\lambda_{\text{max}} \approx 750\text{ нм}$ і є субцентрами світлочутливості.

2. Запропоновано механізм впливу желатини на процеси релаксації фотозбудження в ЕМК AgBr(I). Згідно з цим механізмом при взаємодії поверхневих міжвузлових іонів срібла з желатиною виникають $(\text{Ag}_i^0 \text{Ж}^+)$

центри, які в результаті фотохімічної реакції з поверхневими іонами срібла Ag_i^+ , забезпечують еволюцію срібних центрів молекулярно-кластерної дисперсності в поверхневому дефекті $(\text{Ag}_{\text{in}}^0\text{Ж}^+)$ $n = 2, 3, \dots$

3. Для низькотемпературної $T=77$ К люмінесценції ЕМК AgBr(I) так як і для монокристалів AgBr(I) , в зеленій смузі люмінесценції під дією ІЧ випромінювання можливо спостерігати «спалах» свічення, який істотним чином залежить від зв'язуючого і введених у емульсію барвників, антивалентів, суперсенсibiliзаторів, кисню та інших хімічно активних речовин, які витісняють желатину у поверхневому дефекті $(\text{Ag}_{\text{in}}^0\text{Ж}^+)$ де $n = 2, 3$, змінюючи хід електронно-діркових релаксаційних процесів.

4. Вперше представлено новий двофотонний механізм антистоксової зеленої люмінесценції ($T = 77$ К) в ЕМК AgBr(I) при збудженні J-агрегованого аніонного барвника, адсорбованого на поверхні ЕМК, згідно з яким, при поглинанні світла J-агрегатом відбувається локалізація електрона на срібних кластерних центрах, а барвник Br^+ відновлюється при перелокалізації дірки на парний йодний центр крізь ВЗ ЕМК AgBr(I) або тунельно. Надалі, при поглинанні світла кластером срібла, електрон потрапляє у ЗП і при рекомбінації з дірками локалізованими на парних йодних центрах, виникає квант антистоксової, зеленої люмінесценції.

5. Вперше запропоновано механізм виникнення самодесенсибілізації барвника, який пов'язаний зі взаємодією J-агрегату з молекулами барвника, про що свідчать фосфоресценція та антистоксова аномально уповільнена флуоресценції молекулярного барвника при збудженні світлом з області поглинання J-агрегату барвника. Показано, що антистоксова аномально уповільнена флуоресценція і фосфоресценція молекулярного барвника при збудженні J-агрегатів барвника, відповідають за самодесенсибілізацію та визначаються електронно-дірковими процесами які мають відношення до різних молекул

барвника та описуються різними механізмами релаксації фотозбудженого J- агрегату барвника.

6. Обґрунтовано застосування люмінесцентної методики для контролю процесів передачі фотозбудження від барвника ЕМК AgBr(I), а також – між молекулярними і полімолекулярними формами барвника, адсорбованого на поверхні ЕМК AgBr(I), які відповідають за самодесенсибілізацію I-го і II-го роду. Запропонована люмінесцентна методика дозволяє визначати оптимальні концентрації барвників при їх практичному застосуванні і знайти шляхи найбільш ефективного використання фотоносіїв завдяки зняттю ефекту самодесенсибілізації барвників.

7. З'ясовані фізико-хімічні реакції, що впливають на спектральну сенсибілізацію барвником ЕМК AgBr сірчистої і відновної хімічної сенсибілізації. Ефект Фано і резонансне збільшення інтенсивності люмінесценції нанокластерів при збудженні барвника, дозволяють оцінити тип і силу взаємодії компонент системи, так:

- для ЕМК AgBr на поверхні, яких після сірчистої сенсибілізації розташовані нанокластери $(Ag_2S)_n$, адсорбція барвника, в основному, відбувається в J- агрегованому стані і може носити поліслойний характер, причому верхній шар складається також з J- агрегатів Br. У цьому випадку адсорбція не залежить від зарядового стану барвника і зумовлена силами Ван-дер Ваальса,
- для ЕМК AgBr на поверхні яких, після відновної сенсибілізації розташовані нанокластери $(Ag_2O)_m$, адсорбція барвників відбувається в J- агрегованому стані на поверхні ЕМК AgBr, а не на поверхні $(Ag_2O)_m$ нанокластерів, причому, при поліслойній адсорбції барвників на ЕМК AgBr, верхні шари, адсорбовані на J- агрегаті Br складаються з молекулярного а потім, за мірою підвищення концентрації барвника, - і з H-агрегованого барвника.

8. Розроблена технологія отримання ГМС «ядро – галогеносрібна оболонка» в різному зв'язуючому середовищі. Запропоновані нові методи хімічної і спектральної сенсibilізації таких ГМС і встановлені функціональні можливості для практичного використання ГМС, що характеризуються рядом особливостей:

- спектральна сенсibilізація барвниками ГМС «негалогеносрібне ядро - галогеносрібна оболонка» можлива закріпленням барвника, як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогеносрібної оболонки, як в молекулярному, так і J- агрегованому стані;
- агрегатний стан Br, розташованого на внутрішній поверхні оболонки AgBr залежить від співвідношення розмірів негалогеносрібного ядра і J- агрегатів Br;
- розташований на внутрішній поверхні оболонки AgBr барвник в J- агрегованому стані, у порівнянні з J- агрегатом барвника, закріпленим на зовнішній поверхні оболонки, завдяки відсутності самодесенсибілізації, що зумовлена взаємодією між молекулами і J- агрегатами Br при фотозбудженні, розширює спектральну чутливість ГМС у довгохвильову область спектру;
- галогеносрібна оболонка просторово розділяє не лише J- агреговану і молекулярну форми Br, а і різні Br сенсibilізатори, спільне застосування яких призводить до десенсибілізації ГМС;
- зарощування аніонного барвника галогеносрібною оболонкою відбувається на ядрі, яке містить двовалентну катіонну складову іонного кристалу. На зовнішню поверхню галогеносрібної оболонки барвник витісняється, якщо ядро містить одновалентну катіонну складову;
- проведено відновну хімічну сенсibilізацію, після спектральної сенсibilізації, при реакції з газової фази, що є новим типом хімічної сенсibilізації для ГМС «ядро – галогеносрібна оболонка», яка не порушує цілісності галогеносрібної оболонки, і істотним чином змінює спектросенситометричні показники світлочутливої системи.

Можливі сфери застосування основних результатів роботи:

Результати роботи можуть знайти застосування, як у фундаментальних, так і відповідних технічних областях: знання механізмів самодесенсибілізації барвників та антистоксової люмінесценції істотні для різних галузей застосувань барвників як у лазерах, так і в системах сонячної енергетики (ячейки Герцеля).

Структура центрів світлочутливості AgBr(I) і їх поведінка під дією додаткового ІЧ випромінювання визначають властивості світлопроводів ІЧ діапазону, отриманого з монокристалів AgHal методом екструзії, які знайшли застосування в медицині.

Методики отримання гетерофазних мікросистем типу «ядро – галогеносрібна оболонка» і методи їх хімічної і спектральної сенсибілізації можуть знайти застосування в напівпровідниковій промисловості, лазерній техніці і при виготовленні експериментальних зразків для фундаментальних досліджень.

У роботі показана можливість використання ГМС для реєстрації амплітудно-фазових глибоких тривимірних пропускаючих голограм з високою ДЄ і кутовою селективністю, та детекторів радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінювання на рівні кращих вітчизняних та закордонних систем "посилюючий екран - світлочутливий матеріал".

Хотілося б висловити щиру подяку:

- науковому консультанту, завідувачу кафедри "Економічної кібернетики та інформаційних технологій" Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, професору, доктору фізико-математичних наук Олександру Валентиновичу Тюрину, за усебічну допомогу і підтримку, уважне відношення і мудре наставництво;
- моєму першому науковому керівникові доктору фізико-математичних наук, професору Віталію Михайловичу Белоусу за формування наукового напрямку досліджень, прищеплення смаку до наукової роботи у області запису та зберігання оптичної інформації;
- усім співавторам наукових публікацій за плідну співпрацю;
- усім співробітникам інституту фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за багаторічну співпрацю і дружню підтримку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. Наука, 1972. 399 с.
2. Белоус В. М., Барда Н. Г., Долбинова Э. А. и др. Электронные возбуждения, люминесценция и образование скрытого изображения в галогенидах серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 6. С. 460-472.
3. Bassani F., Knox B. S., Fewler W. Band structure and electronic properties of AgCl and AgBr // Phys. Rev. 1965. V. 137, N 4. P. 1217-1225.
4. Lowson A. W. Thermal expansion in silver halides // Phys. Rev. 1950. V. 78, N 2. P. 185-190.
5. Мурин А.Н., Лурье В.Г. Диффузия меченых атомов и проводимость ионных кристаллов. ЛГУ. 1976. 96 с.
6. Muller P. Ionenleit fahigkeit von reinin und dottert AgBr und AgCl elnkristallen // Phys. Stat. Sol. 1965. V. 12. N 6. P. 775-794.
7. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ. 1962. 376 с.
8. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. Наука. 1980. С. 16.
9. Zhuang Si-Yong Study of the Properties of Photographic emulsions with varying iodide content // J. Imag. Sci. 1986. V. 30. N 1. P. 16-21.
10. Садыкова А. А., Логинова И. С., Мейкляр П. В. Кинетика образования смешанной фазы AgBr(I) при раздельном введении галогенидов серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 5. С. 417-423.
11. Claes F. H., Peelaers W. Crystal habit modification of AgBr by in corporation of I⁻ ions // Photogr. Korresp. 1967. V. 103. N 10. P. 161-164.
12. Galvin J. P. Sensitometric Effect in Iodine Addition to Silver Bromide Emulsions // Phot. Sci. Eng. 1970. V.14. N 4. P. 256-261.

13. Bart J. U. Effect of I^- on interstitial silver ions in AgBr(I) microcrystals // Phot. Sci. Eng. 1971. V. 21. N 5. P. 245-247.
14. Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И. Люминесцентные исследования процессов, происходящих при химической сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий // Успехи научн. фотогр. 1989. Т. 25. С. 5-42.
15. Пешкин А. Ф., Жуков В. В., Карманов В. В. и др. Люминесцентное исследование роли ионов йода при распределения йодида в AgBr(I) микрокристаллах и влияние этого распределения на фотографические свойства эмульсии // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30. № 5. С. 339-346.
16. Белоус В. М., Мельничук Л. П., Чибисов К. В. Люминесцентное исследование ионов йода при формировании фотографической чувствительности бромйодосеребряных эмульсий // ДАН СССР. 1967. Т. 177. № 6. С. 1367-1370.
17. Власов В. Г., Мейкляр П. В. Влияние ионов йода на фотоэлектрическую чувствительность эмульсионных слоев // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т. 22. № 1. С. 59-61.
18. Cheng H. Study on dielectric spectra of doped octahedral AgBr emulsions with I^- ion // Proc. of an Intern. Congr. of Photographic Science. 10-17 Sept. 1986. Koln, 1986. P. 103.
19. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Высшая школа. 1982. 376 с.
20. Willets W. A. Comparison of the crystallographic and photographic properties of bromo-iodine emulsion grains // J. Phot. Sci. 1965. V. 13. N 3. P. 240-247.
21. Чибисов К. В. Химия фотографических эмульсий. Наука, 1975. 344 с.
22. Malinowski J. Number and distribution of latent image specks inside the emulsion grains // J. Phot. Sci. 1964. V. 12, N 3. P. 143-147.
23. Malinowski N., Malinowski J. Physical parameters governing latent image formation // Imag. Sci. 1965. V. 29. N 3. P. 105-122.

24. Tani T. Analysis of factors influencing on photographic sensitivity // J. Imag. Sci. 1965. V. 29. N 3. P. 93-99.
25. Hasegava A., Sakaguchi T. Detection of latent image by microwave photoconductivity // Imag. Sci. 1986. V. 30. N. 1. P. 13-15.
26. Eachus R. S. Experimental detection of photographic latent image // Pric. of an Intern. Symp. "The physics of latent image formation in AgHal". 11-14 July. 1983. Triesta. 1983. P. 249-276.
27. Mitchell J. W. The formation of the latent image in photographic emulsion grains // Phot. Sci. Eng. 1981. V. 25. N 5. P. 170-188.
28. Галашин Е. А. Термодинамическая теория фотографического процесса // Журн. научн. и прикл. фотограф. и кинематограф. 1974. Т. 29, № 6. С. 99-108.
29. Мотт Н. И., Герни Р. А. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ. 1950. 267 с.
30. Malinowski J. Latent image formation in silver halides // Phot. Sci. Eng. 1970. V. 14. N 2. P. 112-121.
31. Fayet P., Granzer F., Hegenbart G. and others. The role of small silver clusters in photography // Z. Phys. D-Atoms, Mol. and Clust. 1986. V. 3. P. 229-302.
32. Галашин С. А. Термодинамическая теория фотографической чувствительности: автореф. дис. на соискание ученой степени докт. хим. наук: МГУ, 1970. 37 с.
33. Saunders V., Tuler R., West W. A Study of the primary photographic process in silver bromide crystals by measurements of transient photocharge // Phot. Sci. Eng. 1972. V. 6. N 2. P. 87-103.
34. Kellogg L. Investigation of life - time of photoelectron in AgBr - microcrystals with microwave methods // Phot. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 4. P.378-382.
35. Hamilton J. F., Brady L. E. Electronic and ionic mechanism of latent image centers forming // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N 8. P. 2384-2390.

36. Hamilton J. F., Brady L. E. Influence of crystals face on surface -induced electrical properties of silver bromide photographic grains // J. App. Phys. 1985. V. 36. N 4. P. 1439-1441.
37. Yamanaka C., Iton N., Swita T. Silver bromide crystal counters // Phys. Rev. 1951. V. 82. N. 4. P. 522-526.
38. Ahrenkill R., Hegningen V. H. Life and drift mobility of holes in AgBr // Phys. Rev. 1968. V. 144. N 2. P. 576-581.
39. Hamilton J. F., Brady L. E. Electrical measurement on photographic emulsion grains // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. N 12. P. 1893-1901.
40. Смирнов Ю. П. Исследование топографии центров проявления и ионной проводимости эмульсионных кристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1973. Т. 18. № 4. С. 247-251.
41. Смирнов Ю. П. Влияние желатины на топографию центров проявления и ионную проводимость эмульсионных микрокристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1974. Т. 19. № 4. С. 224-225.
42. Белоус В. М. О природе уровней захвата электронов в кристаллах хлористого серебра // Опт. и спектроск. 1962. Т. 13. № 6. С. 852-854.
43. Латышев А. Н., Молоцкий М. И. Спектральные свойства мелких серебряных частиц // Тез. докл. Международного конгресса по фотографической науке. Секция А-В. 29 июля-5 августа. 1970. Москва. . С. 147-150.
44. Ларичев Т. А., Сотникова Л. В., Сечкарев Б. А. и др. Массовая кристаллизация в неорганических системах // ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет». Кузбассвуиздат. 2006. 176 с.
45. Протас И. Р., Прусс П. Х., Шатова М. А. Зависимость зернистости фотографических почернений от дисперсионных характеристик эмульсии // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1968. Т. 13. Вып. 6. С. 415-420.

46. Васильев В. В. Влияние перемешивания на свойства высокодисперсных фотографических эмульсий // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1962. Т. 7. Вып. 5. С. 381-383.
47. Прусс П. Х. Рассеяние света в эмульсионных слоях и их разрешающая способность // Успехи научн. фотогр. 1964. Т. 10. С. 235-342.
48. Протас И. Р., Сидоренкова П. Т., Рыжкова Т. В. Об эмульсионных факторах, определяющих разрешающую способность светочувствительного слоя // Успехи научн. фотогр. 1964. Т. 10. С. 230-234.
49. Протас И. Р. Высокоразрешающие фотографические материалы // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1969. Т. 14. Вып. 3. С. 209-211.
50. Подорожная Л. В. Кристаллизация и свойства однородных композиционных микрокристаллов галогенидов серебра фотографических эмульсий: автореф. дис. ... на соискание ученой степени канд. тех. наук. спец. 05.17.13 «Технология кинофотоматериалов и магнитных лент». Москва. 1992. 17 с.
51. Moisar E., Klein E. Der Einflub der Wachstumbedingungen suf die Kristalltracht der Silberhalogenide // Ber. Bunsennges. 1963. B. 67. N 9. S. 946-956.
52. Claes F. H., Lebeer F., Vanasche W. Crestal habit modification of AgCl by impurities determining // J. Photogr. Sci. 1973. V. 21. N 1. P. 21-39.
53. Moisar E. Formation nature and action of sensitivity centers and latent image specs // Photogr. Sci. Eng. 1981. V. 25. N 1. P. 45-50.
54. Trivelli A. P., Sheppard S. E. The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions // 1921. Van Nostrand Cy. N.J.. Eastmen Kodak Co. Rochester.
55. Claes F. H., Peelaers W. Crystal Habit Modifications of AgBr Caused by Environment and the Presence of Foreign Ions // International Congress Photo. Sci. Tokyo. 1967. Sec. I. S. 1.
56. Claes F.H., Peelaers W. Influence of Solvation on the Growth of AgBr Crystals. Photogr. Sci. and Eng. 1968. V. 12. № 4. P. 203-210.

57. Moisar E., Wagner S. Untersuchungen über die Topographie des latenten Inner- und Aubenbildes // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1963. V. 67. N 4. P. 356-359.
58. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Химия, 1980. 672 с.
59. Прохоцкий Ю. М. Галогенсеребряные фотографические эмульсии с микрокристаллами слоистого строения спец.: автореф. дис. ... канд. техн. наук спец. 05.17.13 «Технология кинофотоматериалов и магнитных носителей». Москва. 1963. 22 с.
60. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. Иностран. Лит, 1961. С. 15.
61. Процессы реального кристаллообразования под редакцией Белова Н.В.. Наука, 1977. С. 15.
62. 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.
63. Жиров Н. Ф. Люминофоры (светящиеся твердые составы). Оборонгиз. 1940. 478 с.
64. Чибисов К. В. Фотографическое проявление. Наука. 1989. 208 с.
65. Ляликов К. С. Теория фотографических процессов. Искусство. 1960. 346 с.
66. Дуглав Л. Н., Митрофанов Ю. Ф., Мейкляр П. В. Исследование фотоэлектродвижущей силы эмульсионных слоев при различной химической сенсibilизации // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1981. Т. 26. № 3. С. 185 - 189.
67. Kellogg L. M. Measurements of Photoelectron Lifetimes in Silver Halide Microcrystals Using Microwave Techniques // Phot. Sci. Eng. 1974. V. 18, N 4. P. 378 - 382.
68. Галашин Е. А., Чернов С. Ф., Сенченков Е. П. О природе центров окраски, возникающих при фотолизе ультрамелкозернистой эмульсии // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т. 25. № 2. С. 152 - 155.

69. Moisar E. Über den Mechanismus der Reifkeimwirkung // Phot. Korresp. 1970. B. 106. N 10. S. 149 - 160.
70. Tani T. Photographic Effects of Electron and Positive Hole Traps. I. Chemical Sensitization. Reducing Agents and Phenosafranine // Phot. Sci. Eng. 1971. V. 15. N 1. H. 28 - 41.
71. Tani T. Photographic Effects of Electron and Positive Hole Traps in Silver Halides. IV. Reduction Sensitization in Various Silver Bromide Grains // Phot. Sci. Eng. 1972. V. 16. N 1. P. 35 - 42.
72. Collier S. S. Reduction Sensitization of a 1.08 μ AgBr Octahedral Emulsion // Phot. Sci. Eng. 1978. V. 23. N 2. P. 113 - 117.
73. Birch D. C., Farnell G. C., Flint R. B. Sensitivity and Chemical Sensitization of Silver Bromide Grain Faces of Different Crystallographic Index // J. Phot. Sci. 1975. V. 23. N 6. P 249 - 256.
74. Чибисов К. В. Исследование природы фотографической чувствительности // Успехи научной фотографии. 1957. Т. 5. С. 5 - 38.
75. Palm E., Granzer F., Moisar E. and others. Formation and Properties of Sub—Image and Latent-Image Silver Specks. Part II. Properties of Silver Sub-Specks Produced by Chemical Reduction // J. Phot. Sci. 1977. V. 25. N 1. P. 19 - 27.
76. Dautrich D., Granzer F., Moisar E. and others. Formation and Properties of Sub-Image and Latent-Image Silver Specks. Part III. Properties of Silver Sub-Specks Produced by Radiation // J. Phot. Sci. 1977. V. 25. N 4. P. 169 - 176.
77. Vanassche W., Borginon H., Patty H. and others. Emulsion Characteristics Influencing the Photographic Response of Hole Trapping by Reduction Sensitization Centers // J. Phot. Sci. 1974. V. 22. N 3. P. 121 - 130.
78. Смирнов Ю. П., Механова В. Б., Мейкляр П. В. Влияние рВг эмульсии на ионную проводимость микрокристаллов AgBr // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1975. Т. 20. № 1. С. 51 - 53.
79. Brady L. E., Hamilton J. F. Mechanism of Electron Trapping in Silver Bromide Photographic Grains // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 6. P. 2268 - 2271.

80. Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden. Band 2. Die photographische Emulsion und die Verarbeitung photographischer Schichten. — Frankfurt am Main, Akademie Verlagsgesellschaft, 1968. 1020 s.
81. Борин А. В., Богоявленский А. Ф., Новиков И. А. и др. Исследование с помощью меченых атомов серы адсорбции тиосульфата микрокристаллами бромистого серебра фотографических эмульсий // Тр. Всес. н.-и. кинофотоинститута. 1960. № 37. С. 78 - 82.
82. Frieser H., Ranz E. Untersuchung der Schwefelsensibilisierung photographischer Emulsionen unter Verwendung von Schwefel 35 // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1964. B. 68. N 4. S. 389 - 399.
83. Spracklen D. M. Silver Sulphide Formation During Thiosulphate Sensitization // J. Phot. Sci. 1966. V. 14, N 4. P. 220-227.
84. Spracklen D. M. The Adsorption of Thiosulphate Ions to Emulsion Grains and the Role of These Adsorption Ions in Silver Sulphide Formation // J. Phot. Sci. 1967. V. 15. N 6. P. 249 -257.
85. Balls A., Harvey J. H. The Cluster Mechanism in Sulphur Sensitization // J. Phot. Sci. 1967. V. 15. N 6. P. 258-264.
86. Bahnmuller W. Sulphur Sensitization of Photographic Emulsions. I. Reaction Products on Exposure // J. Phot. Sci. 1968. V. 16. N 1. P. 35 - 37.
87. Frieser H., Bahnmuller W. Sulphur Sensitization of Photographic Emulsions. II. The Spectral Sensitization // J. Phot. Sci. 1968. V. 16. N 1. P. 38 - 40.
88. Hirsch H. Red-Light Sensitivity of Sulphur-Sensitized Silver-Bromide Dispersions and the Effect of Aurous Gold // J. Phot. Sci. 1972. V. 20. N 5. P. 187 -191.
89. Moisar E. A Study of Sulphur Sensitization at Definite Silver Bromide Crystal Faces // J. Phot. Sci. 1966. V. 14. N 4. P. 181 - 184.
90. Farnell G. C., Flint R. B., Chanter J. B. Preferred Sites for Latent-Image Formation // J. Phot. Sci. 1965. V. 13. N 1. P. 25 - 31.

91. Картужанский А. Л. О природе дополнительной полосы на длинноволновом краю собственного поглощения фотоэмульсионных микрокристаллов // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 27. № 6. С. 1020 - 1022.
92. Картужанский А. Л. О природе и функциях центров, определяющих дополнительную полосу на длинноволновом крае фундаментального поглощения AgHal // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т. 25. № 2. С. 150 - 152.
93. Варшавер Б. Г., Крауш Л. Я., Чибисов К. В. О спектральной светочувствительности несенсибилизированных фотографических эмульсий // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1957. Т. 2. № 6. С. 413 - 420.
94. Садыкова А. А., Мейкляр П. В. Влияние режима химического созревания на фотолюминесценцию фотографических слоев // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1969. Т. 14, № 1. С. 30 - 34.
95. Садыкова А. А., Ицкович Л. Н. О вспышечных свойствах эмульсионных кристаллов // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1970. Т. 15. № 5. С. 376 - 379.
96. Белоус В. М., Мельничук Л. П., Чибисов К. В. Люминесцентные исследования химической сенсибилизации бромйодосеребряных эмульсий // ДАН СССР. 1968. Т. 182. № 4. С. 862 - 865.
97. Moisar E. Formation, Nature and Action of Sensitivity Centers and Latent Image Specks. Part I. Chemical Sensitization // Phot. Sci. Eng. 1981. V. 25. N 2. P. 44 - 56.
98. Berry C. R., Skillman D. C. Precipitation of Twinned AgBr Crystals // Phot. Sci. Eng. 1962. V. 6. N 3. P. 159 - 165.
99. Moisar E. A Kinetic and Sensitometric Investigation of Sulphur Ripening // J. Phot. Sci. 1966. V. 14. N 12. P. 181 - 184.
100. Balls A., Harvey J. H. The Cluster Mechanism in Sulphur Sensitization // J. Phot. Sci. 1967. V. 15. N 6. P. 258-264.

101. Cash D. J. The Kinetics of Sulphur Sensitization: Sulphide Migration During Digestion // J. Phot. Sci. 1972. V. 20. N 6. P. 223 - 227.
102. Гросс Л. Г. О связи между фотографической и фотоэлектрической чувствительностями эмульсионного слоя // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1960. Т. 5. № 3. С. 219 - 220.
103. Коротаев Н. Н., Мейкляр П. В. Фотоэлектрические явления в фотографических слоях // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1974. Т. 19. № 3. С. 204 - 207.
104. Vlasov V. G., Meikljar P. V. Photovoltaic Effect in Photographic Coatings // Phot. Sci. Eng. 1973. V. 17. N 2. P. 343-347.
105. Kellogg L. M. Measurements of Photoelectron Lifetimes in Silver Halide Microcrystals Using Microwave Techniques // Phot. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 4. P. 378 - 382.
106. Collier S. Electron Trapping and Recombination in Core-shell Emulsions at 77 K // Phot. Sci. Eng. 1976. V. 20. № 2. P. 43 - 47.
107. Власов В. Г., Мейкляр П. В. Влияние химического созревания на фотоэлектродвижущую силу эмульсионных слоев // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1968. Т. 13. № 2. С. 128 - 130.
108. Farnell G. C., Howarth E. F. Reciprocity Failure Characteristics of the Internal Latent Image // J. Phot. Sci. 1963. V. 11. № 5. P. 256 - 259.
109. Farnell G. C., Jenkins R. L. Desensitization Due to Over-Digestion // J. Phot. Sci. 1973. V. 21. № 6. P. 241 - 246.
110. Moisar E. A Comparative Study of Latent Image Formation // J. Phot. Sci. 1965. V. 13. N 1. P. 46 - 53.
111. Junkers G., Klein E., Moisar E. Topography of Latent Image and Doping Centers in Silver Halide Microcrystals // J. Phot. Sci. 1974. V. 22. N 4. P. 174 - 100.
112. West W., Saunders V. J. Experimental Studies of the Mode of Action of Sensitizing Impurities in Thin Crystals of Silver Bromide // Phot. Sci. Eng. 1959. V. 3. N 6. P. 258-267.

113. Birch D. C., Farnell G. C., Flint R. B. Sensitivity and Chemical Sensitization of Silver Bromide Grain Faces of Different Crystallographic Index // J. Phot. Sci. 1975. V. 23. № 6. P. 249 - 256.
114. Белоус В. М., Чибисов К. В. О люминесцентных исследованиях роли примесных серебряных центров в процессе фотолиза, галогенидов серебра // ДАН СССР. 1964. Т. 156. № 1. С. 121 - 124.
115. Fatuzzo S., Coppo S. On the Mechanism of Sulphur Sensitization // J. Phot. Sci. 1972. V. 20. N 2. P. 43 - 52.
116. Новиков И. А., Гафурова Н. С. Влияние солей золота на фотографические свойства светочувствительных эмульсий // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1958. Т. 3. № 3. С. 173 - 181.
117. Ратнер И. М. Исследования механизма сенсibilизации фотографических эмульсий солями золота // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1960. Т. 5, № 5. С. 365 - 367.
118. Tavernier B. H., Faelens P. A., Berendsen R. and others. Utilisation du radio-soufre pour l'étude de l'influence de sels d'or sur la composition chimique des centres de voile lors de la maturation d'emulsions photographiques en presence de soufre labile // J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Diol. 1966. V. 63. K 23. P. 409 - 412.
119. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. Наука. 1980. Гл. 3. С. 211-290.
120. Mott N. Notes on Latent-Image Theory // Phot. J. 1948. V. 88. № 3. P. 119-122.
121. Акимов И. А., Теренин А. Н. Оптическая сенсibilизация внутреннего фотоэффекта в бромиде серебра органическими красителями // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1961. Т. 6. № 2. С. 108-116.
122. Terenin A. K., Akimov I. A. On the Mechanism of the Optical Sensitization of Semiconductore by Organic Dyes // Z. Phys. Chem. 1961. B. 217. H. 516. S. 307-320.

123. Акимов И. А. Современные представления о механизме спектральной сенсibilизации // Успехи научн. фотогр. 1976. Т. 17. С. 43-54.
124. Gurney R. W., Mott H. F. The Theory of the Photolysis of Silver Bromide and the Photographic Latent Image // Proc. Roy. Soc. A. 1938. V. 164. N 917. P. 151-167.
125. Meier H. Photosensitization of Inorganic Solids // Photochem. Photobiology. 1972. V. 16. N 4. P. 219-241.
126. Tani T. Physical Adsorption of 2,2'-guinocyanine to Silver Halide Grains // Photogr. Sci. Eng. 1972. V. 16. N 3. P. 163-172.
127. Steiger R., Hediger H., Junod P. and others. Studies on the Mechanisms of Spectral Sensitization of Silver Halides // Photogr. Sci. Eng. 1980. V. 24. N 4. P. 185-195.
128. Steiger R., Reber J. F. Gelatin-Substituted Cyanine Dyes as Spectral Sensitizers for Silver Halide Emulsions // Photogr. Sci. Eng. 1983. V. 27/ N 2. P. 59-65.
129. Steiger R. Spectral Sensitization by Energy Transfer // Photogr. Sci. Eng. 1984. V. 28, N 2. - P. 35-43.
130. Steiger R. Energy Transfer and Light Collection for the Spectral Sensitization of Silver Halides // In: The international east-west symposium on the factors influencing photographic sensitivity. 1984. Hawaii. P. C.- 21- C-23.
131. Nielsen P. Energy Level Measurements Related to Photosensitization // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 2. P. 186-197.
132. Kitova S., Malinowsky J. Dye Sensitized Photoprocess in AgBr Evaporated Layers // Photogr. Sci. Eng. 1980. N 1. P. 50-54.
133. Saunders V. I., Tyler R. W., West W. Mobility of Electrons and Positive Holes in Spectral Sensitization and in Desensitization of the Photographic Process by Dyes // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 1. P. 199-205.
134. Kellogg L. M. Measurements of Photoelectron Lifetimes in Silver Halide Microcrystals Using Microwave Techniques // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 4. P. 378-382.

135. Gilman P. B. Use of Spectral Sensitizing Dyes to Estimate Effective Energy Levels of Silver Halide Substrates // *Photogr. Sci. Eng.* 1974. V. 18. N 5. P. 475-485.
136. Tani T. Light-Induced ESR Spectra of Dyes Adsorbed by AgBr Emulsion Grains // *Photogr. Sci. Eng.* 1975. V. 19. N 6. P. 356-363.
137. Needler W., Griffiths, W. West W. Electron Spin Resonance Absorptions Induced by Light in Adsorbed Layers of Cyanine Dyes on Silver Bromide Microcrystals // *Nature*. 1961. V. 191. N 4791. P. 902-903.
138. Tani T. Supersensitization by Hydroxy-tetraazaindenes // *Photogr. Sci. Eng.* 1979. V. 23. N 2. P. 55-70.
139. Ehrlich S. H. Influence of Dye Energy Levels on the Spectral Sensitization of Silver Bromiodide and the Initial Optical Transient Response of Dye Bleaching: A Conversion Efficiency Study // *Photogr. Sci. Eng.* 1976. V.20. N 1. P. 5-14.
140. Jessup C. F. V., Willets F. W. Spectral Sensitization with Ten Cyanine Dyes // *J. Photogr. Sci.* 1975. V. 23. N 5. P. 203-215.
141. Tributsch H., Gerischer H. The Use of Semiconductor Electrodes in the Study of Photochemical Reactions // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1969. B. 73. N 8/9. S. 850-854.
142. Gerischer H., Willig F. Reaction of Excited Dye Molecules at Electrodes // *Top. Curr. Chem.* 1976. V. 61. P. 31-84.
143. Акимов И. А., Демидов К. Б. Исследование природы связи между спектральной и химической сенсibilизацией // *Успехи научн. фотогр.* 1984. Т. 22. С. 133-141.
144. Акимов И. А., Демидов К. Б. Совмещение функций спектрального и химического сенсibilизаторов в молекулах красителей // В кн.: *Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов: Тез. докл. Междунар. симпоз. Тбилиси.* 1984. С. 18-20.
145. Альперович М. А., Лифшиц Э. Б., Ушомирский М. Н. Влияние донорно-акцепторного взаимодействия полиметиновых красителей с адсорбентом

- на эффективность спектральной сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий // В кн.: Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов: Тез. докл. Междунар. симпоз. Тбилиси. 1984. С. 146-148.
146. Nelson R. C. Ionization Energies of Dyes // J. Opt. Soc. Amer. 1965. V.55. N 7. P. 897.
 147. Nelson R. C. Ionization Energy of Adsorbed Dye Molecules // J. Mol. Spectr. 1967. V. 23. N 3. P. 213-218.
 148. Акимов И. А., Бенца В. М., Вилесов Ф. И. и др. Внешний фотоэффект с красителей, адсорбированных на ZnO, и механизм спектральной сенсibilизации // ДАН СССР. 1967. Т. 172. № 2. С.371-374.
 149. Nelson R. C., Selsby R. G. Ionization Energy of Dyes and the Mechanism of Sensitization // Photogr. Sci. Eng. 1970. V. 14. N 5. P. 342-346.
 150. Nelson R. C. Ionization Energy of Singly Adsorbed Dye Molecules // J. Photogr. Sci. 1972. V. 20. N 6. P. 211-214.
 151. Choi S. S., Nelson R. C. Exponential Tails and the Threshold for Photoionization of Sensitizer Dyes // Photogr. Sci. Eng. 1972. V. 16. N 5. P. 341-344.
 152. Trusty J. W., Nelson R. C. Electron Affinity of Sensitizer Dyes // Photogr. Sci. Eng. 1972. V. 16. N 6. P. 421-424.
 153. Tani T., Kikuchi S. Calculation of the Electronic Energy Levels of Various Photographic Sensitizing and Desensitizing Dyes of Emulsions // Photogr. Sci. Eng. 1967. V. 11. N 2. P. 129-144.
 154. Tani T., Kikuchi S. Spectral Sensitization in Photography and Electrophotography // Report inst. industr. sci. univ. Tokyo. 1968. V. 18. N 2. P. 51-138.
 155. Tani T., Kikuchi S., Honda K. I. Modified Electron Transfer Mechanism of Spectral Sensitization in Photography // Photogr. Sci. Eng. 1968. V. 12. N 3. P. 80-89.
 156. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism of Spectral Sensitization in Photography. II // Photogr. Sci. Eng. 1969. V. 13. N 5. P. 231-241.

157. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism of Spectral Sensitization in Photography. III. Spectral Sensitization of Print-out Photodecomposition of Silver Halides // Photogr. Sci. Eng. 1970. V 14. N 1. P. 63-71.
158. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism of Spectral Sensitization in Photography. IV. Determination of Electron Affinity of Dyes from Polarogram and Definition of Electronegativity of Dye Molecules // Photogr. Sci. Eng. 1970. V. 14. N 1. P. 72-77.
159. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism of Spectral Sensitization in Photography V. Problem on the Triplet State of Dyes, Supersensitization and Desensitization by Sensitizing Dyes // Photogr. Sci. Eng. 1970. V. 14/ N 4. P. 237 - 247.
160. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism of Spectral Sensitization. VI. Spectral Sensitization of Negative and Positive Image Formation by Phenosafranine in the Presence of Positive Hole Traps // Photogr. Sci. Eng. 1971. V. 15. N 1. P. 21-27.
161. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization. VII. Spectral Sensitization of Photoelectric Effects in Various Photoconductors // Photogr. Sci. Eng. 1973. V. 17. N 1. P. 11-20.
162. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization. VIII. Comparison Between Desensitizing and Infrared-Range Sensitizing Dyes // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 2. P. 165-174.
163. 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.
164. Nielsen P. Energy Level Measurements Related to Photosensitization // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 2. P. 186-197.
165. Шапиро Б. И. Современное состояние теории спектральной сенсibilизации и десенсibilизации галогенидов серебра органическими красителями // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т.22. № 2. С. 143-156.

166. West W. Temperature-Depence of Spectral Sensitization by Dye Series of Regularly Increasing Chain Length and Mechanism of Spectral Sensitization // *Photogr. Sci. Eng.* 1962. V. 6. N 1. P. 92-101.
167. Tani T. Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization. IX. Observation of Competition Between Formation and Destruction of Latent Images in Spectral Sensitization // *Photogr. Sci. Eng.* 1982. V. 26. N 5. P. 213-222.
168. Sheppard S. E., Lambert R. H., Walker R. D. Desensitizing by Dyes in Relation to Optical Sensitizing of the Silver Halides // *J. Phys. Chem.* 1946. V. 50. N 3. P. 210-222.
169. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии.: Мир. 1965. С. 123.
170. Large R. F. The Use of Electrochemical Potential Data in Studies of Spectral Sensitization: Photographic Sensitivity // Ed. Cox R.J. London-N.Y.: Acad. Press. 1973. P. 241-263.
171. Lenhard J. R. A New Method for Measuring Electrochemical Potentials for Cyanine Dyes // in: The international east-west symposium on the factors influencing photographic sensitivity. 1984. Hawaii. P. 13-15.
172. Berriman R. W., Gilman P. B. Spectral Sensitization of Mobile Positive Holes // *Photogr. Sci. Eng.* 1973. V. 17. N 2. P. 235-243.
173. Gilman P. B. Use of Spectral Sensitizing Dyes to Estimate Effective Energy Levels of Silver Halide Substrates // *Photogr. Sci. Eng.* 1974. V. 18. N 5. P. 475-485.
174. Collier S. S., Gilman P. B. Effect of Dye Chain Length and Silver Ion Concentration on the Spectral Sensitization of Silver Bromide // *Photogr. Sci. Eng.* 1972. V. 16. N 6. P. 413-420.
175. Costa L. P., Grum P., Gilman P. B. A Comparison of the Photographic and Luminescent Properties of Spectral Sensitizing Dyes Adsorbed to AgBr(I)-Emulsions // *Photogr. Sci. Eng.* 1974. V. 18. N 3. P. 261-275.

176. Penner T. L., Gilman P. B. Influence of Dye Energy Levels on the Spectrally Sensitized Luminescence from Silver Bromide // *Photogr. Sci. Eng.* 1975. V. 19. N 2. P. 102 -114.
177. Costa L. P., Gilman P. B. Use of the Luminescent Properties of Adsorbed Sensitizing Dyes to Establish the Energy Levels of Dyes Relative to there of Silver Bromide // *Photogr. Sci. Eng.* 1975. V. 19. N 4. P. 207-211.
178. James T. H. Modification of Spectral Sensitization by Alteration in Environment // *Photogr. Sci. Eng.* 1974. V. 18/ N 1. P. 100-108.
179. Babcock T. A., Michrina B. P., McCue P. A. and other. Effect of Moisture on Photographic Sensitivity // *Photogr. Sci. Eng.* 1973. V. 17. N 4. P. 373-381.
180. Lewis W. C., James T. H. Effects of Evacuation on Low Intensity Reciprocity Failure and on Desensitization by Dyes // *Photogr. Sci. Eng.* 1969. V. 13. N 2. P. 54-64.
181. James T. H. Effects of Moisture and Oxygen on Inherent and Spectral Sensitivity. - In: *Photographic Sensitivity* // Ed. Cox R. J. London - N.Y.: Acad. Press. 1973. P. 287-298.
182. Gilman P. B., Evans F. J., Koszelak T. D. Evidence for Subconduction-Band Events in the Primary Act of Latent Image Formation // *Photogr. Sci. Eng.* 1977. V. 21. N 6. P. 296 - 312.
183. James T. H. Energy Levels of Sensitizing Dyes in Relation to Their Photographic Properties // *Photogr. Sci. Eng.* 1973. V. 16. N 2. P. 120-125.
184. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л, Химия, 1973, 572 с.
185. Kellogg L. M., Liebert N. B., James T. H. Sensitization of Photographic Emulsion by Dyes for Blue Exposures at 77 K // *Photogr. Sci. Eng.* 1972. V. 16. N 2. P. 110-114.
186. 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.

187. 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.
188. Gilman P. B. Spectral Sensitization of a Silver Halide Emulsion Internally Sensitized with Iridium // J. Photogr. Sci. 1983. V. 31. N 5. P. 185-191.
189. James T. H. Electron Injection by Developing Agents - Intensification of Internal Image // Photogr. Sci. Eng. 1966. V. 10. N 6. P. 344-349.
190. Saunders V. I., West W. Injection of Electrons into Silver Bromide Crystal During Development // Photogr. Sci. Eng. 1967. V. 11, N 11. P. 35-45.
191. Tani T. Photographic Effects of Electron and Positive Hole Traps in Silver Halides. III. Desensitization by Sensitizing and Desensitizing Dyes // Photogr. Sci. Eng. 1971. V. 15. N 5. P. 384-393.
192. Tani T. Photographic Effects of Electron and Positive Hole Traps in Silver Halides. VIII. Dependence of Desensitization by Dyes upon Crystal Habit and Size of Silver Bromide Grains // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 2. P. 215-225.
193. Tani T. Photographic Effects of Electron and Positive Hole Traps in Silver Halides. VII. Interaction Between Reduction Sensitization and Desensitization by Dyes on Various Silver Bromide Grains // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18, N 5. P. 569-576.
194. Tani T. Photographic Effects of Electron and Positive Hole Traps in Silver Halides. IX- Factors Influencing Desensitization Caused by Sensitizing and Desensitizing Dyes // Phot. Sci. Eng. 1974. V. 18, N 5. P. 576-581.
195. Хейнман А. С., Донатова В. П. К механизму десенсибилизации эмульсионных кристаллов красителями // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1970. Т. 15. № 5. С. 374-375.
196. Meyer K., Nesawibatko W. Über die Wirkung einiger Desensibilisatoren auf die Sensibilisierungsintensität von *m*-äthylbenztiocarbocyaninen // Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1962. B. 56. H. 9-12. S. 196-202.
197. Гороховский Ю. Н. Спектральные исследования фотографического процесса. Физматгиз. 1960. 183 с.

198. Dexter D. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 5. P. 836-850.
199. Lüppo-Cramer H. Versuche über Negativ-Entwicklung bei hellem Lichte // Photogr. Ind. 1920. H. 25. S. 378-379.
200. Lüppo-Cramer H. Zur Empfindlichkeitsverringierung des Bromsilbere durch Amidol und verwandte Substanzen // Photogr. Ind. 1920. H. 33. S. 505-506.
201. Lüppo-Cramer H. Ein neues Verfahren, höchstempfindliche und selbstfarbenempfindliche Platten bei gewöhnlichem Kerzenlichte zu entwickeln // Photogr. Korresp. 1920. B. 57. N 723. S. 311-312.
202. Lüppo-Cramer H. Negativ-Entwicklung bei hellem Lichte. Leipzig: Verlag M. Eger. 1922.
203. Lüppo-Cramer H. Über Keimisolierung, Keimzerstörung und Sensibilisierung // Photogr. Korresp. 1927. B. 63. N 11. S. 329-334.
204. Dähne S. Der Mechanismus der photographischen Desensibilisierung // Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 1965. B. 59. H. 9-12. S. 113-173.
205. Stanienda A. Polarography of Cyanine Dyes // Z. Phys. Chem. (Frankfurt/M.). 1962. B. 32. S. 238-255.
206. Dähne S. Dye Structure, Redox Potential and Desensitization // In: Dye Sensitization: Symposium Bressanone, Italy. 1967. Focal Press. 1970. P. 69-91.
207. Leubner I. H. Quantitative Correlation Between Sensitization by Dyes and Their Redox Potentials // Photogr. Sci. Eng. 1976. V. 20. N 2. P. 61-68.
208. Leubner I. H. Quantitative Correlations Between Sensitization by Dyes and Their Redox Potentials. II. Reduction Sensitized Emulsion // Photogr. Sci. Eng. 1978. V. 22. N 5. P. 270-281.
209. Leubner I. H. Quantitative Correlations Between Sensitization by Dyes and Their Redox Potentials. III. Unsensitized Fine-Grain AgBr(J) Emulsions // Photogr. Sci. Eng. 1980. V. 24. N 3. P. 138-143.
210. Leubner I. H. Iridium Doping and the Photographic Process in Silver Halides. A Spectral Sensitization Study // J. Phot. Sci. 1983. V. 31. N 2. P. 93-101.

211. Sturmer D. M., Gaugh W. S., Bruschi B. J. Crossover Studies I: Calculated Cyanine Dye Energy Levels and Sensitization of Fine-Grained Silver Halides // *Photogr. Sci. Eng.* 1974. V. 18. N 1. P. 49-55.
212. Sturmer D. M., Gaugh W. S., Bruschi B. J. Crossover Studies II: Effects of Emulsion Sensitization on Chemical and Spectral Sensitization by Dyes // *Photogr. Sci. Eng.* 1974. V. 18. N 1. P. 56-63.
213. Sturmer D. M., Gaugh W. S. Spectral Sensitization and Calculated Energy Levels: Core/Shell Emulsions // *Photogr. Sci. Eng.* 1975. V. 19. N 6. P. 344-351.
214. Blau M., Wambacher H. Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten // *Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem.* 1934. B. 33. H. 8. S. 191-197.
215. Blau M., Wambacher H. Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten. II. // *Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem.* 1935. B. 34. H. 11. S. 253-266.
216. Пилянкевич А. И. Практика электронной микроскопии. Машгиз. 1961. 175 с.
217. Килинский И. М., Леви С. М. Технология производства кинофотоплёнок. Химия. 1975. 246 с.
218. Белоус В. М., Толстобров В. И., Чурашов В. П., и др. Природа центров вуали галогенидосеребряных фотографических эмульсий // *ДАН СССР.* 1977. Т. 236. № 3. С. 645-648.
219. Белоус В. М., Орловская Н. А., Толстобров В. И., и др. Функции примесных центров, возникающих при сернистой сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий // *ДАН СССР.* 1977. Т. 235. № 6. С. 1339-1342.
220. Белоус В. М., Толстобров В. И., Свиридова О. И., и др. Сравнительное исследование топографии образования скрытого изображения в фотографических эмульсиях, подвергнутых сернистой и

- восстановительной сенсibilизации // ДАН СССР. 1982. Т. 262. № 5. С. 1158-1160
221. Белоус В. М., Толстобров В. И., Свиридова О. И., и др. Исследование процесса преобразования примесных кластеров при синтезе фотографических эмульсий типа «ядро-оболочка» // ДАН СССР. 1982. Т. 264, № 5. С. 1155-1158
222. Кехва Т. Э., Белоус В. М., Картужанский А. Л., и др. Люминесценция монокристаллов бромида серебра // Изв. АН СССР, сер. физ. 1974. Т. 38. № 6. С. 1294-1298.
223. Белоус В. М., Толстобров В.И., Чибисов К.В. Взаимодействие ионов золота с центрами вуали, созданными при сернистой сенсibilизации галогенидосеребряных эмульсий // ДАН СССР. 1979. Т. 256. № 3. С. 632-636.
224. Камман Н. Работа с ионоселективными электродами. Мир. 1980. 283 с.
225. Гурвич А. М., Головкова С. И., Ильина М. А. и др. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения // Физико-химическая природа и процессы образования современных люминофоров. Сб. статей. Наука, Новосибирск. 1985. С. 72 - 78.
226. Каплянский А. А., Медведев В. Н., Феофилов П. П. Спектры трехвалентных ионов церия в кристаллах щелочно-земельных фторидов // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. № 5. С. 664 - 675.
227. Conzales J. C., Alonso P. S., Hartos N. W. Luminescence of Ni Doped CaF_2 // J. of Luminescence. 1981. V. 22. P. 139 - 145.
228. Феофилов П. П. Люминесценция трехвалентного иттербия // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 5. № 3. С. 216 - 219.
229. Каплянский А. А., Феофилов П. П. Спектры двухвалентных ионов редких земель в кристаллах щелочно-земельных фторидов. Европий и иттербий // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 13. № 2. С. 235 - 241.

230. Гурвич А. М., Катомина Р. В., Социн Н. П. Люминофоры и экраны на основе соединений, активированные редкоземельными элементами // Изв. АН СССР сер. физ. 1977. Т. 41. № 7. С.1372 - 1379.
231. Картужанский А. Л., Борин А. В., Иванов В. О. Процессы старения и сохраняемость фотографических материалов. Химия. 1976. 150 с
232. Альперович М. А., Райхина Р. Д., Хесин В. Г. Химические превращения полиметиновых красителей в основном электронном состоянии // Успехи науч. фотогр. 1984. Т. 22. С. 65-83.
233. Лёвшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. ГИТТЛ. 1951. 456 с.
234. Дьяченко Н. Г., Мандель В. Е., Нечаева Т. А. и др. Светоделитель на объемной голографической дифракционной решетке // ПТЭ. 1984. № 4. С. 241-242.
235. Белоус В. М., Мандель В. Е., Попов А. Ю. и др. Метод измерения линейных перемещений в нанометровом диапазоне // Доклады АН Украины. 1994. N 9. С. 91-94.
236. Мандель В. Е., Нечаева Т. А., Попов А. Ю. и др. Применение объемной стационарной решетки для амплитудной модуляции света // Оптический журнал. 1994. N 10. С. 19-21.
237. Зеленин В. С., Мандель В. Е., Тюрин А. В. Углоизмерительное устройство на основе трехмерных дифракционных решеток // Научное приборостроение. 1991. N 4. С. 95-98.
238. Мандель В. Е., Попов А. Ю., Тюрин А. В. Быстродействующий спектрорадиометр с голограммным оптическим элементом // Тез. докл. XVI Всесоюзн. н.-т. конф. "Высокоскоростная фотография, фотоника и метрология быстропротекающих процессов». 1993. С. 23-25.
239. Усанов Ю. Е., Шевцов М. К., Кособокова Н. Л. Механизм образования микропустотной структуры и методы получения галогенидосеребряных желатиновых голограмм // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71. № 4. С. 651-658.

240. Белоус В. М., Манченко Л. И., Попов А. Ю. и др. Фотографическая эмульсия с гетерофазными микрокристаллами – новая среда для записи глубоких трехмерных пропускающих голограмм // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 86. № 2. С. 344 - 348.
241. Нижнер Д. Г., Белоус В. М., Чурашов В. П. и др. Малосеребряные фотографические материалы с гетерофазными микрокристаллами // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематограф. 1992. Т. 37. № 2. С. 132 - 139.
242. Nizhner D. G., Belous V. M., Churashov V. P. Preparation and Properties of Photographic Emulsions with Heterophase Microcrystals Comprising Nonsilver Cores and Silver Halide Shells // J. Imag. Sci. and Techn. 1995. V. 39. № 1. P. 56 -66.
243. Нижнер Д. Г., Белоус В. М., Чибисов К. В. Особенности проявления эмульсионных микрокристаллов типа несеребряное ядро-светочувствительная галогенсеребряная оболочка // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематогр. 1987. Т. 32. В. 5. С. 391 - 393.
244. Попов М. А. Титрование кальция трилоном в присутствии больших количеств алюминия // Заводская лаборатория. 1975. Т. 26. № 5. С. 540 -543.
245. Агранович В. М. Теория экситонов. Наука. 1968. 382 с.
246. Moser P., Urbach P. Luminescence of Silver Bromoiodide Crystals // Phys. Rev. 1957. V. 106. N 5. P. 858 - 958.
247. Белоус В. М., Долбинова Э. А., Чурашов В. П. Определение энергетических уровней йодных центров в эмульсионных микрокристаллах // Ж. научн. и прикл.фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 3. С. 211 - 213.
248. Ваганова Е. В., Шварц В. М., Мейкляр П. В. Исследование люминесценции отдельных йодобромосеребряных эмульсионных микрокристаллов // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1979. Т. 24. № 4. С. 307 - 308.

249. Czaja W. Concentration - induced spectral variation of luminescence in AgBr:I // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16, N 6. P. 3197-3213.
250. Логинов В. Г. Оптические исследования формирования монодисперсных фотографических эмульсий. Автореф. дисс., на соискание научной степени канд. ф-м наук: спец. 01.04.05 «Оптика». Одесса. 1984. 22 с.
251. Логинова И. С., Логинов В. Г., Мейкляр П. В. Исследование люминесцентным методом образования смешанных йодобромсеребряных микрокристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 6. С. 456-457.
252. Kanzaki H., Sakuragi S. Optical absorption and luminescence of excitons in silver halide containing isoelectronic impurities. Part I. AgBr:I⁻ // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. N 1. P. 109-125.
253. Садыкова А. А., Власов В. Г. О природе центров люминесценции бромйодосеребряных фотографических слоев // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1968. Т. 13. № 5. С. 360-362.
254. Пешкин А. Ф., Жуков В. В., Суворин В. В. Высокотемпературная люминесценция микрокристаллов галогенидов серебра // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра". Ч. 2. 10-14 октября. 1986. Кемерово. КемГУ. 1986. С. 29-30.
255. Кюри Д. Люминесценция кристаллов.:ИЛ. 1961. 192 с.
256. 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.
257. Белоус В. М., Голуб С. И., Орловская Н. А. Сравнительное исследование люминесцентных свойств галогенидосеребряных кристаллофосфоров и фотографических эмульсий // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1969. Т. 14. № 1. С. 39-41.

258. Белоус В. М., Мельничук Л. П., Орловская Н. А. Исследование с помощью люминесцентного метода механизма формирования фотографической чувствительности бромйодосеребряных эмульсий // ДАН СССР. 1970. Т. 193. № 5. С. 1086-1089.
259. Зимкин Е. А., Ключевич Р. Ф. Об адсорбции желатины на эмульсионных микрокристаллах бромида серебра // Успехи научной фотографии. 1972. Т. 16. С. 136-138.
260. Зимкин Е. А., Ключевич Р. Ф. Об адсорбции желатины на микрокристаллах бромида серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1965. Т. 10. № 5. С. 397-399.
261. Ключевич В. Ф. Изучение адсорбции фотографической желатины на микрокристаллах галогенидов серебра: автореф. дис... на соискание научной степени канд. хим. наук. М, 1972. 31 с.
262. 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. Вып. 3. С. 218-220.
263. Смирнов Ю. П. Влияние желатины на топографию центров проявления и ионную проводимость эмульсионных микрокристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1974. Т. 19. № 4. С. 224-225.
264. Пешкин А. Ф., Уварова Н. В., Карманов В. В. и др. Люминесценция микрокристаллов йодосеребряных эмульсий // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 1. С. 17-22.
265. Ефимов С. П., Захаров В. И., Картужанский А. Л. и др. Люминесценция и светочувствительность примитивных фотографических AgBr -эмульсий с полной или частичной заменой желатины поливиниловым спиртом // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 5. С. 351-358.
266. Белоус В. М., Бугриенко В. И., Голуб С. И. О некоторых люминесцентных и фотоэлектрических свойствах бромистого серебра // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17. № 3. С. 406-442.

267. Белоус В. М., Жуков С. А., Орловская Н. А. Люминесценция твердых растворов $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$, $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{I}$, $\text{AgCl}_{1-x}\text{I}_x$, $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ и механизм образования скрытого фотографического изображения // Тез. докл. Всесоюз. конф. по люминесценции, посвящ. 100-летию со дня рождения С. И. Вавилова. М, 1991. Т. 2. С. 163.
268. 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.
269. Белоус В. М. Люминесцентные и электрентные свойства некоторых фотохимически чувствительных кристаллофосфоров и фотографических эмульсий: дисс., докт. физ.-мат. наук. Тарту. 1971. 292 с.
270. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. Наука. 1966. 124 с.
271. Белоус В. М. Люминесценция галогенидов серебра и механизм образования скрытого фотографического изображения // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35. № 4. С. 304- 312.
272. Диденко А. Я., Добродеева Н. А., Коноплич Р. В. Оценка энергии связи электрона в межузельном атоме серебра в рамках модели пустой межузельной поры // Тез. докл. Всесоюзн. конф. "Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра". Ч. 1. 10-14 октября. Кемерово. 1986. С. 63.
273. Буймистров В. М. Континуальная модель F -центра в AgBr // Физика тв. тела. 1963. Т. 5. № 11. С. 3264-3372.
274. Moisar E., Granzer F. Formation, Nature and Action of Sensitivity Centers and Latent Image Specks // Photogr. Sci. and Eng. 1982. V. 26. N 1. P. 1-14.
275. Brandt R. S., Brown F. C. Induced Infrared Absorption Due Bound Charge in Silver Halides // Phys. Rev. 1969. V. 181. N 3. P. 1241-1244.

276. Sakuragi S., Kanzaki H. Identification of Shallow Electron Centers in Silver Halides // Phys. Rev. Letters. 1977. V. 38, N 22. P. 1302-1305.
277. Ваганова Е. В., Шварц В. М., Мейкляр П. В. Связь между топографиями центров люминесценции и скрытого изображения // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т. 25. № 1. С. 62-63.
278. Ваганова Е. В. Исследование люминесценции отдельных бромйодосеребряных микрокристаллов: автореф. дисс. на соискание научного звания канд. ф-м наук: 01.04.05 «Оптика». Казань, 1981. 20 с.
279. Чибисов К. В., Основные проблемы химии фотографических эмульсий. Изд-во МГУ. 1962. 120 с.
280. Кушнир М. А., Латышев А. Н., Угай Я. А. Люминесценция кристаллов хлорида серебра, засвеченных при низких температурах // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. Вып. 5. С. 380-382.
281. Денисова Н. В., Белоус В. М., Денисов И. Г. и др. Механизм эффекта «усталости люминесценции» микрокристаллов бромйодосеребряных фотографических эмульсий // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 3. С. 221-224.
282. Денисова Н. В. Люминесценция и фотографические свойства галогенсеребряных микрокристаллов: канд. диссер 01.04.05 «Оптика». Казань, 1989. 124 с.
283. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А. Влияние продуктов фотохимического разложения галогенидов серебра на кинетику их люминесценции: механизм «усталости» люминесценции // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 2. С.19-25.
284. Латышев А. Н., Овчинников О. В. От научной фотографии к физике наночастиц // Вестник ВГУ. Серия: физика, математика. 2013. № 1. С. 63-93
285. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. Полимеры в кинофотоматериалах. «Химия». 1991. 240 с.

286. Дьяконов А. Н. Химия фотографических материалов. «Искусство». 1989. 270 с.
287. Зимкин Е. А., Ключевич Р. Ф. Адсорбция желатины на галогенидах серебра // Международный конгресс по фотографической науке. М. 1970. В 3. С. 212-215.
288. Зимкин Е. А., Механова В. Б., Смирнов Ю. П. и др. К вопросу о торможении желатиной химического созревания фотографической эмульсии // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1975. Т. 20. Вып. 5. С. 378-379.
289. Власов В. Г., Мейкляр П. В. Влияние адсорбции желатины на знак фото-э.д.с. эмульсионных слоев // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1974. Т. 19. № 3. С. 218-219.
290. Trautweiler E. Поверхностный пространственный заряд в кристаллах бромида серебра и его влияние на фотографический процесс // Phot. Sci. and Eng. 1968. V. 12. № 2. P. 98-101.
291. Harry A., Hoyer A. Jr. Physics and Chemistry of Silver Halide Surfaces – Space Charge Effects // International Colloquium “The Physics and Chemistry of the Silver Halide Crystal”. 1972. Preprints of Papers. P. 1-16.
292. Куусманн И. Л., Лущик Ч. Б. Собственная люминесценция кристаллов с автолокализуемыми экситонами // Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 40, №9. С. 1785-1792.
293. Moisar E., Klein E. Der Einflub der Wachstumbedingungen auf die Kristalltracht der Silberhalogenide // Ber. Bunsengea. 1963. B. 67. N 9, 10. S. 946 – 956.
294. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. Эдиториал УРСС. 2000. 285 с.
295. Fatuzzo E., Coppo S. Experimental Study of the Space-Charge Layer in Silver Halide Crystals // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 4. P. 1467-1476.

296. Власов В. Г., Мирмилштейн М. Д., Мейкляр П. В. Влияние красителей на фото- э.д.с. галогенидов серебра // Успехи научн. фотогр. 1976. Т. 17. С. 78-81.
297. Белоус В. М., Толстобров В. И., Орловская Н. А. и др. Люминесцентные исследования фотографического процесса в галогенидах серебра // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. № 2. С. 272-278.
298. Белоус В. М. О механизме образования скрытого фотографического изображения в бромо- и йодобромсеребряной эмульсиях // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1967. Т. 12. Вып. 4. С. 297-299.
299. Белоус В. М. Сравнительное исследование люминесцентных и фотографических свойств бромосеребряной и бромоиодосеребряной фотографических эмульсий // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1967. Т. 12. Вып. 5. С. 358-360.
300. Belous V. M., Orlovskaya N. A., Akhmerov A. Yu. and other Photodecomposition and Luminescence of Silver Halides // IS&T's PICS Conference: The 52nd Annual Conference: Final Program and Proceedings: Savannah. Georgia. Apr. 25-28. 1999. USA. 1999. P. 433-437.
301. Belous V. M. Review of Luminescence Studies on Latent Image Formation in Silver Halide Emulsions // J. Imag. Sci. Tech. 1997. V. 41. N 2. P. 85-98.
302. 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.
303. Белоус В. М., Орловская Н. А., Маринчик В. К. Механизм вспышечного разгорания люминесценции галогенидов серебра // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 27. № 5. С. 955-960.
304. Фогель Г. Химическое действие света и фотография. СПб. «Знание». 1875. 250 с.

305. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Кооперативная сенсibilизация фотофизических и фотохимических процессов // Молекулярная фотоника. Наука. 1970. С. 86-106.
306. Tsukakoshi M., Kanzaki H. Radiative Decay-Time of Bound Excitons in Silver Bromide // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30. N 5. P. 1423 - 1432.
307. Акимов И. А., Шабля А. В. О многофотонном механизме спектральной сенсibilизации // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1968. Т. 13. Вып. 5. С. 364-365.
308. Ицкович Л. Н., Мейкляр П. В. Сенсibilизированная люминесценция фотографических слоев // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1969. Т. 14. Вып. 2. С. 132-135.
309. Белоус В. М., Толстобров В. И., Жуков С. А. Исследование сенсibilизированной красителем антистоксовой люминесценции галогенсеребряных микрокристаллов типа «ядро – оболочка» // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29. Вып. 5. С. 374-376.
310. Толстобров В. И., Белоус В. М. Люминесцентные исследования процесса сокристаллизации галогенидов серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30. Вып. 2. С. 95-99.
311. Шапиро Б. И. Агрегация цианиновых красителей: фотографические проблемы // Успехи химии. 1994. Т. 63. N 3. С. 243-267.
312. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А. и др. Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галогенсеребряных микрокристаллах с адсорбированными красителями // Журн. научн. и приклад. фотографии. 1998. Т. 43. № 1. С. 3-10.
313. Ицкович Л. Н., Мейкляр П. В. Сенсibilизированная люминесценция фотографических слоев // Тез. докл. Международный конгресс по фотографической науке. М, Внешторгиздат. 1970. Секция А. С. 95-98.
314. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov S. A. and other. Luminescence studies of processes governing formation of sensitivity of silver halides emulsions // Sci. Appl. Photo. 1997. V. 38. N 6. P. 529-548.

315. Тюрин А. В., Чурашов В. П., Жуков С. А. и др. Взаимодействие молекулярных и полимолекулярных форм красителя // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104. № 2. С. 237-244.
316. Ганеев Р. А., Ряснянский А. И., Камалов Ш. Р. и др. Нелинейно-оптические параметры коллоидного серебра на различных этапах его агрегации // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 7. С.95 - 99.
317. Collier S. S. Study of the Mechanism of Self-Supersensitization of an Efficient J-Aggregates // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. N 4. P. 430-440.
318. Sheppard S. E. Effect of concentration of sensitizer on speed, with a note on fog corrections // Photogr. J. 1926. V 66. P. 399-409.
319. Eggert J. Die reziprozitätsfehler, ihre messung, ihre auswertung und zwei neuere beobachtungsserien. Scientific Photography. Proceedings of the International Colloquium held at Liege. 1959. Pergamon Press. 1962. V 23. P. 401-424.
320. Eggert J., Wartburg R. Über das Verhalten einer Silberbromidemulsion bei Variation der Fällungs- und Reifzeiten sowie des Silberjodidgehaltes. Z. Elektrochem. 1957. V. 61. P. 693-715.
321. Чибисов К. В. Природа химической и оптической сенсibilизаций и механизмы их взаимодействия // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1974. Т. 19. № 1. С.3-15
322. Кириллов Н. И. Высокора разрешающие фотоматериалы для голографии и процессы их обработки: Наука. 1979. 134 с.
323. Белоус В. М., Толстобров В. И., Свиридова О. И. и др. Исследование эволюции сернистосеребряных кластеров при сенсibilизации фотографических эмульсий // ДАН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 907-910.
324. Gilman P. B. The Luminescent Properties of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine Alone and Adsorbed to Silver Halides // Photogr. Sci. Eng. 1967. V. 11. N 4. P. 222-232.

325. Gilman P. B. Effects of Aggregation, Temperature and Supersensitization on the Luminescence of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine Adsorbed to Silver Chloride // Photogr. Sci. Eng. 1968. V. 12. N 5. P. 230-273.
326. Cooper W. Electronic Adsorption, Luminescence and Related Properties of Resolved J-Aggregates of 1, 1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Adsorbed to Silver Halide // Photogr. Sci. Eng. 1973. V. 17. N 2. P. 217-221.
327. Белоус В. М., Толстобров В. И. Эффект антисенсибилизации при возбуждении люминесценции системы «органический краситель-примесный кластер» // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. Вып. 4. С. 682-687.
328. Тюрин А. В., Чурашов В. П., Жуков С. А. и др. Механизм антистоксовой люминесценции галогенсеребряной эмульсии сенсibilизированной красителем // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104. № 2. С. 237-244.
329. Шапиро Б. И. Химическая теория спектральной сенсibilизации галогенидов серебра // Успехи научн. фотогр. 1986. Т. 24. С. 69-108.
330. Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И. Сенсibilизированная 1,1'-диэтил, -2,2'-цианином люминесценция бромосеребряных эмульсий, содержащих сернистосеребряные кластеры // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т. 25. Вып. 2. С. 135-137.
331. Тюрин А. В., Чурашов В. П., Жуков С. А. и др. Взаимодействие красителей с нанокластерами Ag_2S , адсорбированными на микрокристаллах AgBr // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 6. С. 1007-1013.
332. Шапиро Б. И. Эффективность спектральной сенсibilизации негативных фотографических материалов // Успехи научной фотографии. 1982. Т. 21. С. 79-87.
333. Fano U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phasa Shifts // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 6. P. 1866-1878.
334. Белоус В. М., Толстобров В. И., Свиридова О. И. и др. Взаимосвязь спектральной и химической сенсibilизации бромосеребряных фотографических эмульсий // ДАН СССР. 1980. Т. 252, № 5. С. 1155-1158.

335. Канторович В. Д. Разработка и свойства микрокристаллов галогенидов серебра фотографических эмульсий типа «ядро-оболочка». Автореф. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 05.17.13 «Технология кинофотоматериалов и магнитных лент». Москва, 1988. 25 с.
336. Афонькина Ю. Н. Особенности сенсibilизации гетероконтактных бромйодосеребряных пластинчатых микрокристаллов с различным распределением AgI. Автореф. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия». Кемерово, 2007. 23 с.
337. Безъязычная М. А. Особенности кристаллизации пластинчатых микрокристаллов AgBr / (AgI/ AgBr). Автореф. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия». Кемерово, 2007. 24 с.
338. Васильев Р. Б., Дирин Д. Н., Гаськов А. М. Полупроводниковые наночастицы с пространственным разделением носителей заряда: синтез и оптические свойства. Успехи химии. 2011. Т. 80. Вып.12. С. 1190-1210.
339. Поволоцкая А. В., Поволоцкий А. В., Маньшина А. А. Гибридные наноструктуры: синтез, морфология, функциональные свойства. Успехи химии. 2015. Т. 84. Вып. 6. С. 579-600.
340. Чурашов В. П. Принципы создания малосеребряных фотографических материалов с гетерофазными микрокристаллами для рентгенографии и голографии: дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. Наук: 01.04.05 «Оптика». Одесса, 2001. 120 с.
341. Белоус В. М., Нижнер Д. Г., Орловская Н. А. и др. Заращивание адсорбированного красителя оболочкой галогенида серебра в гетерофазных микрокристаллах // Журн. Научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35. Вып. 4. С. 299-301.
342. Тюрин А. В., Жуков С. А., Ламзаки О. В. Особенности спектральной сенсibilизации эмульсии содержащей гетерофазные микрокристаллы микросистемы «ядро CaF_2 -оболочка AgBr» // Вестник ХНУ. №1020. Серия «Физика». 2012. Вып. 17. С 68-73.