

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
УССР ОДЕССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. И.И. МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

АХМЕРОВ АЛЕКСАНДР ЮРЬЕВИЧ

МЕХАНИЗМ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Монография

Научный руководитель -
профессор, доктор физико-
математических наук
Белоус В.М.

Одесса - 2020

Imprint

Any brandnames and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service

Ltd., member of the OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Str., Beau Bassin 71504, Mauririus

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-2-56382-6

Copyright © Александр Юрьевич Ахмеров

Copyright © 2020 International Book Market Service

Ltd., member of the OmniScriptum Publishing Group

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.

ГЛАВА I. НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

1.1. Механизмы суперсенсibilизации галогенсеребряных фотоматериалов

1.1.1. Механизм захвата экситонов

1.1.2. Гипотеза расчленения агрегатов

1.1.3. Теория суперсенсibilизация при помощи переноса энергии

1.1.4. Ориентационная модель суперсенсibilизации

1.1.5. Теория захвата дырок суперсенсibilизатором

1.1.6. Суперсенсibilизация инфрахроматических фотоматериалов

1.2. Влияние внешнего электрического поля на светочувствительность фотографических материалов

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

3.1. Электроиндуцированная люминесценция микрокристаллов фотографических эмульсий

3.2. Исследование поляризационных эффектов в явлении электроиндуцированной люминесценции галогенсеребряных фотографических эмульсий

3.3. Электроиндуцированная люминесценция монокристаллов галогенидов серебра

3.4. Особенности люминесценции галогенидов серебра при импульсном возбуждении электрическим полем и излучением лазера

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ИЗОЛИРУЮЩЕГО МЕХАНИЗМА СУПЕРСЕНСIBILИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

ВВЕДЕНИЕ

Фотографический процесс как способ регистрации оптической информации нашел самое широкое применение в различных областях человеческой деятельности, начинал от простого отображения окружающего мира до использования фотографических методов в науке и технике. При этом на всех этапах развития научной фотографии ее основной задачей являлось достижение максимальной чувствительности фотоматериалов. Причем, на ранних этапах развития фотографии повышение чувствительности фотоматериалов требовалось только из соображений уменьшения времени экспонирования. В современных условиях, например, при регистрации быстропротекающих процессов и фотографировании в условиях малой освещенности повышение чувствительности является одной из основных проблем фотографии, несмотря на то, что прогресс в улучшении свойств материалов налицо и чувствительность современных фотоматериалов увеличена в миллион раз по сравнению с дегерротипами.

Анализ существующих способов повышения светочувствительности фотоматериалов как при синтезе эмульсий, так и непосредственно до или после экспонирования показывает, что имеющиеся технологические приемы сенсibiliзации не дадут существенного прироста чувствительности. Интенсивные исследования путей повышения эффективности образования фотографического изображения привели к нетривиальным решениям. В качестве одного из альтернативных решений предлагается замена фотографического способа регистрации информации при помощи галогенсеребряных материалов на нефотграфический. Однако, как показывает многолетний опыт, традиционная фотография с ее современным уровнем развития достаточно конкурентоспособна.

Совершенно ясно, что целенаправленный поиск путей совершенствования фотографических характеристик галогенсеребряных материалов невозможен без глубокого понимания фундаментальных процессов, происходящих при образовании скрытого фотографического изображения. Наиболее универсальной и непротиворечивой моделью фотографического процесса в настоящее время большинством авторов признается электронно-ионная теория Герни-Мотта. Согласно теории Герни и Мотта, в процессе образования скрытого изображения можно условно выделить электронную и ионную стадии. При облучении микрокристаллов светом из области собственного поглощения галогенида серебра в зоне проводимости возникает свободный электрон, а в валентной зоне - свободная дырка. Наличие в микрокристаллах дефектов по Френкелю приводит к тому, что электроны после многократных промежуточных захватов на мелких ловушках локализуются на поверхности микрокристалла в достаточно глубокой потенциальной яме. Время жизни электрона на такой ловушке достаточно для нейтрализации межузельного иона Ag^+ с образованием атома серебра Ag^0 . В результате последующих реакций электронов с ионами серебра на поверхности образуется устойчивая группа, атомов серебра - центр скрытого изображения. Для того чтобы центр скрытого изображения не распался и был проявляемым, на поверхности микрокристаллов в процессе химического созревания преднамеренно создают глубокие ловушки (центры чувствительности). Однако такой крупный центр может быть и центром вуали, если восстановление серебра происходит

за счет каталитического взаимодействия с электронами при проявлении.

Таким образом, в первичном акте фотографического процесса образуются пространственно разделенные свободные носители, перемещающиеся к поверхности микрокристалла. Однако, на этом электронная стадия не заканчивается, и электрон может быть утрачен для фотографического процесса, причем деградация поглощенной энергии может происходить по различным механизмам (рекомбинация со свободной дыркой, тепловое рассеяние, захват мелкими ловушками, взаимодействие с окружающей средой и т.д. и т.п.). Действительно, время жизни свободных электронов в галогенидах серебра составляет $\sim (10^{-9} - 10^{-10})$ с, а для нейтрализации локализованным на глубокой ловушке электроном подвижного иона серебра с образованием атома Ag_0 необходимо уже 10^{-5} с. Следует отметить, что чем больше глубина залегания ловушки, тем больше время жизни электрона на ней и, следовательно, вероятность взаимодействия с ионом серебра. Кроме того, мелкие ловушки заполняются раньше, чем глубокие, поэтому даже при наличии свободных электронов образование центров скрытого изображения может быть затруднено из-за локализации электронов на мелких ловушках. Более того, на поверхности эмульсионных микрокристаллов могут развиваться конкурентные реакции взаимодействия с молекулами кислорода и влаги, отвлекающие электроны от фотографического процесса.

Из вышеизложенного следует, что для достижения максимального квантового выхода фотографического процесса необходимо:

1. Усилить действие актиничного излучения, поглощенного галогенидом серебра.
2. Сохранить фотоэлектроны для образования центров скрытого изображения, исключить возможность протекания отвлекающих реакций.

Реализовать первое можно, например, воздействуя на фотографический материал сильным ($E > 10^6$ В/см) электрическим полем, под действием которого наблюдается резкое увеличение концентрации свободных электронов в галогениде серебра. Исследованию действия электрических полей на чувствительность посвящена обширная литература (см. литературный обзор), однако, накопленный экспериментальный материал не позволяет непротиворечиво объяснить полученные результаты. Сохранение фотоэлектронов можно осуществить, изолируя поверхность микрокристаллов от взаимодействия с окружающей средой, уменьшая тем самым вероятность захвата носителей молекулами кислорода и влаги.

Свободные носители заряда при низкой температуре могут участвовать в рекомбинационных процессах, а при комнатной - в образовании скрытого фотографического изображения.

Целью работы является изучение при помощи люминесцентного метода механизмов повышения эффективности образования фотографического изображения под действием сильных электрических полей, а также при введении в фотографические эмульсии различных гидрофобных соединений. В связи с этим изучение механизмов процессов, происходящих при указанных способах повышения эффективности образования фотографического изображения представляется весьма актуальной задачей.

В работе изучены особенности низкотемпературной электроиндуцированной

люминесценции галогенидов серебра, возникающей под действием импульсного электрического поля. Установлено, что ЭИЛ и повышение эффективности образования фотографического изображения при экспонировании в сильном электрическом поле обусловлены мультипликацией носителей заряда в галогенидах серебра. При помощи люминесцентного метода изучен и обоснован новый - "изоляционный" - механизм суперсенсibilизации галоген-серебряных фотоматериалов гидрофобными соединениями.

Работа состоит из введения, четырех глав и заключения.

В первой главе дан краткий литературный обзор экспериментальных результатов по влиянию электрических полей на чувствительность фотоматериалов и изложена теория ионизации полупроводников. Рассмотрены также вопросы повышения эффективности спектральной сенсibilизации галогенсеребряных фотоматериалов.

Во второй главе описана экспериментальная установка и методика измерения спектров люминесценции галогенидов серебра. Кроме того, дано обоснование применения люминесцентного метода, как инструмента исследования.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты по электроиндуцированной люминесценции галогенидов серебра, а также их обсуждение.

В четвертой главе описываются результаты исследования "изоляционного" механизма суперсенсibilизации галогенсеребряных фотоматериалов.

В заключении даны краткие выводы по основным результатам работы.

ГЛАВА I. НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

1.1. Механизмы суперсенсibilизации галогенсеребряных фотоматериалов

Понимание механизмов повышения эффективности спектральной сенсibilизации - фотоматериалов позволит осуществить целенаправленный поиск путей совершенствования их фотографических характеристик.

Один из способов повышения спектральной чувствительности фотографических слоев основан на использовании явления суперсенсibilизации, которую понимают, как супераддитивное увеличение чувствительности в некотором спектральном диапазоне, обусловленное введением в спектрально сенсibilизированную эмульсию небольших количеств красителей либо бесцветных компонент [1, с.266]. Указанные вещества (суперсенсibilизаторы) при этом могут не сенсibilизировать в области поглощения основного красителя. Повышение спектральной чувствительности при использовании бесцветных компонент в отечественной литературе называют активацией [2, с. 167]. Эффект суперсенсibilизации был открыт Блоком и Ренвиком [3] в 1920 году, которые наблюдали супераддитивное действие аурамина и пинацианола при адсорбции на AgHal-подложке. Авторы объяснили это явление взаимодействием двух сенсibilизаторов, в результате чего наблюдается эффект сенсibilизации, больший, чем при раздельном введении сенсibilизаторов в эмульсию. Несмотря на то, что явление суперсенсibilизации было открыто около 70 лет тому назад, теория суперсенсibilизации остается одной из важнейших проблем современной научной фотографии. Это связано с тем, что все существующие теории суперсенсibilизации не дают достаточно полного представления о процессах, происходящих при обмене энергией возбуждения между твердой фазой галогенида серебра и адсорбированным красителем (см., например, [4,5]).

В последнее время проблема эффективности спектральной сенсibilизации и суперсенсibilизации обсуждается Б.И. Шапиро с точки зрения вероятности протекания вторичных окислительно-восстановительных реакций, протекающих при поглощении света адсорбированным красителем [6].

Следует отметить, что суперсенсibilизация является достаточно сложным процессом, который может протекать в несколько стадий и осуществляться в каждом отдельном случае по различным механизмам. Эффект суперсенсibilизации при этом может быть обусловлен следующими причинами:

- батохромным либо гипсохромным сдвигом полос поглощения сенсibilизатора и суперсенсibilизатора (в случае, если последний является красителем);
- возникновением новых полос поглощения света;
- возникновением новых полос поглощения, характерных только для совместного действия сенсibilизатора и суперсенсibilизатора;
- повышением адсорбции красителя в присутствии суперсенсibilизатора;
- снижением десенсibilизации [1, с. 267], вызываемой красителем;
- увеличением квантового выхода спектральной сенсibilизации без

существенного изменения адсорбционных свойств красителя.

Наиболее важным из указанных эффектов является повышение эффективности оптической сенсibilизации без изменения поглощения света красителем, так как в этом случае достигается максимальный квантовый выход суперсенсibilизации [1, с. 265]. Рассмотрим некоторые существующие взгляды на механизм суперсенсibilизации.

1.1.1. Механизм захвата экситонов

Первую попытку объяснить явление суперсенсibilизации предприняли Вест и Кэрролл [7, 8], которые наблюдали рост спектрально сенсibilизированной светочувствительности под действием стирильного основания 2-(n-диэтиламиностирил) бензотиазола на J-агрегаты 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианин йодида. Наблюдался также рост спектрально сенсibilизированной фотопроводимости при поглощении света в J-полосе сенсibilизирующего красителя. Концентрация красителя при этом намного превышала концентрацию суперсенсibilизатора. Авторы предложили, что указанные экспериментальные результаты являются доказательством действия суперсенсibilизатора, как агента, способствующего "расщеплению" упорядоченной структуры J-агрегатов красителя. Действительно, известно [8], что изолированные молекулы красителя более эффективны в процессах спектральной сенсibilизации, чем молекулы, объединенные в упорядоченный слой с перекрытием волновых функций. Это обусловлено деградацией энергии возбуждения в слое взаимодействующих молекул (см., например, [9-11]), где могут существовать экситоны с большой подвижностью и большим временем жизни. Энергия возбуждения при этом может расходоваться на тепловые колебания либо на флуоресценцию красителя. Суперсенсibilизатор, таким образом, нарушая регулярную структуру J-агрегатов красителя, может действовать как ловушка экситонов, благодаря чему растет вероятность обмена энергией или носителями между галогенидом серебра и красителем.

1.1.2. Гипотеза расчленения агрегатов

В работах Розеноффа [10], Цукермана [14,15] и Берда [16] исследовано влияние суперсенсibilизаторов на фотохимические и фотоэлектрические свойства J-агрегатов полиметиновых красителей, адсорбированных на поверхности галогенсеребряных микрокристаллов. Авторы установили, что молекулы суперсенсibilизатора расчленяют мономерный слой молекул красителя, на что указывает гипсохромный сдвиг в J-полосе последнего. В объединенном слое красителя и суперсенсibilизатора всегда присутствуют молекулы антисенсibilизаторов, понижающих квантовый выход сенсibilизации. Роль антисенсibilизаторов могут выполнять различные примеси или соединения типа $Kr-O_2$. Встраиваясь в слой молекул красителя, суперсенсibilизатор "выключает" антисенсibilизаторы из процессов дезактивации энергии фотовозбуждения.

Следует отметить, однако, что в последнее время рядом экспериментов [17-20] установлено, что гипсохромный сдвиг полосы поглощения красителя под действием суперсенсibilизатора обусловлен кулоновским взаимодействием между молекулами сенсibilизатора и суперсенсibilизатора.

1.1.3. Теория суперсенсibilизации при помощи переноса энергии

Эта теория основана на предположении о том, что возможен перенос энергии от красителя к суперсенсibilизатору по индуктивно-резонансному механизму [21]. Такой механизм предполагает возможность обмена энергией возбуждения между молекулами органических веществ, находящихся на расстоянии порядка 150-200 Å; при этом необходимо перекрытие волновых функций взаимодействующих молекул, а индуктивно-резонансное взаимодействие складывается из суммы взаимодействий внешних электронов донора и акцептора энергии [11, с. 13]. Теория этого явления была предложена Ферстером [12] и обобщена Декстером [13] для случаев диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и других типов взаимодействий между молекулами донора и акцептора энергии возбуждения. Для небольших расстояний между донором и акцептором диполь-квадрупольный, квадруполь-квадрупольный и диполь-дипольный механизмы взаимодействия дают почти одинаковые вклады в суммарную вероятность индуктивно-резонансного взаимодействия. На больших же расстояниях целиком господствует диполь-дипольный механизм. При этом вероятность передачи энергии выражается через спектр люминесценции акцептора энергии.

Следует отметить, что на практике реализуются два различных механизма суперсенсibilизации путем передачи энергии:

- если суперсенсibilизатор поглощает свет в более коротковолновой области спектра, чем краситель, то происходит передача энергии с возбужденного синглетного уровня сенсibilизатора на возбужденный триплетный уровень суперсенсibilизатора [22]. Такой синглет-триплетный перенос энергии принято называть интеркомбинационной конверсией [23, с. 505]. Так как время жизни возбужденного триплетного состояния существенно больше времени жизни синглетного состояния, то интеркомбинационная конверсия увеличивает вероятность передачи энергии галогениду серебра;
- если суперсенсibilизатор поглощает свет в более длинноволновой области, чем краситель, то энергия возбуждения может быть передана по синглет-синглетному механизму от красителя к суперсенсibilизатору. В этом случае время жизни электрона в возбужденном состоянии также растет, что приводит к увеличению эффективности спектральной сенсibilизации.

1.1.4. Ориентационная модель суперсенсibilизации

Лифшиц, Натансон и Левкоев [24-27] исследовали влияние поверхностно-активных и некоторых других веществ на эффективность спектральной сенсibilизации. В качестве спектральных сенсibilизаторов авторы использовали ряд основных и неосновных полиметиновых красителей. Установлено, что некоторые комбинации указанных соединений приводят к увеличению спектральной чувствительности галогенсеребряной эмульсии без изменения поглощения света красителем. На основании этих результатов авторы делают вывод о том, что суперсенсibilизаторы изменяют адсорбционные свойства красителей, то есть, ориентацию адсорбированного красителя относительно AgHal -микрористаллов. При этом вероятность передачи энергии от сенсibilизирующего красителя к галогениду серебра существенно повышается.

В работах Ристера [20, 28] изучена суперсенсibilизация азометиновых и

других красителей при помощи ряда меркаптопроизводных, которые не являются эффективными спектральными сенсibilизаторами. Установлено, что указанные соединения не только повышают эффективность спектральной сенсibilизации в М-полосе красителя, но и способствуют расчленению J-агрегатов. Автор предполагает, что молекулы суперсенсibilизатора адсорбируются на поверхности AgHal - микрокристаллов, благодаря кулоновскому взаимодействию с поверхностными ионами серебра, изолируя тем самым молекулы сенсibilизирующего красителя от поверхности галогенида серебра. При этом создаются более благоприятные условия для передачи энергии возбуждения микрокристаллу галоидного серебра, что согласуется с представлениями, развиваемыми в работах [24-27]. Кроме того, такая арочная структура затрудняет захват фоторожденных носителей молекулами красителя [18].

Следует отметить, что в рамках данной модели невозможно объяснить зависимость эффективности суперсенсibilизации от соотношения концентраций основного красителя и суперсенсibilизатора.

1.1.5. Теория захвата дырок суперсенсibilизатором

В последнее время, благодаря работам Гилмана с сотрудниками [18, 29-32], сделан важный шаг в понимании механизмов суперсенсibilизации агрегирующих красителей. Развивая идею Веста и Кэрролла [7, 23] о захвате экситона, Гилман предложил механизм захвата дырок красителя суперсенсibilизатором. Необходимым, но недостаточным условием для эффективной суперсенсibilизации Гилман считает то, что наивысшая заполненная молекулярная орбиталь суперсенсibilизатора расположена ближе к уровню вакуума, чем наивысшая занятая молекулярная орбиталь сенсibilизирующего красителя [30]. Такое взаимное расположение указанных энергетических уровней красителя и суперсенсibilизатора создает благоприятные условия для захвата дырки фотовозбужденного красителя на основной уровень суперсенсibilизатора. При этом уменьшается вероятность дезактивации энергии возбуждения в молекуле красителя путем электронно-дырочной рекомбинации, и фотоэлектрон может быть использован для образования центров скрытого изображения. Суперсенсibilизатор в данном случае регенерирует основной краситель. Исследуя суперсенсibilизацию 1,1-диэтил-2,2'-цианинхлорида при помощи ряда суперсенсibilизаторов с окислительными потенциалами от $E_{1/2} O_x = +1,0$ В до $E_{1/2} O_x = +0,54$ В, Гилман установил, что порог эффективной суперсенсibilизации для окислительного потенциала составил $E_{1/2} O_x = +0,88$ В. Отметим, что окислительный потенциал основного красителя при этом составлял $+0,99$ В. Таким образом, в соответствии с представлениями Гилмана, эффективными суперсенсibilизаторами являются те, окислительный потенциал которых расположен ближе к уровню вакуума не менее, чем на $0,1$ В относительно потенциала сенсibilизирующего красителя.

Одним из возможных способов суперсенсibilизации агрегирующих красителей в рамках модели Гилмана может быть механизм, предложенный Коллье [34], в соответствии с которым мономер красителя является суперсенсibilизатором J-агрегата того же красителя (при этом мономер должен окисляться легче, чем J-агрегат). Только в этом случае возможна локализация фотодырки красителя на основном уровне молекулы мономера. В работе Коллье [34] люминесцентным методом показано, что мономер 5,5',6,6'-тетрахлор-1,1',3,3'-тетраэтилбензимидакарбоцианина суперсенсibilизирует J-агрегат того же красителя, так как мономер окисляется легче,

чем J-агрегат.

В работе Нельсона [35] исследована суперсенсibilизация псевдоцианина, адсорбированного на CdS-монокристаллах в J-агрегированном состоянии. Измерения энергии ионизации красителя и суперсенсibilизатора показали, что термическая энергия активации фотопроводимости для полупроводника с композицией краситель + суперсенсibilизатор существенно (на 0,2 эВ) меньше, чем для случая отсутствия суперсенсibilизатора. Автор полагает, что это обусловлено взаимодействием красителя и суперсенсibilизатора и образованием комплекса с переносом заряда. В таком случае при возбуждении системы "краситель - суперсенсibilизатор" фотоэлектрон переходит с высшего заполненного уровня суперсенсibilизатора на низший вакантный уровень красителя. Дефицит энергии в 0,2 эВ расходуется при этом на преодоление кулоновских сил отталкивания со стороны внешних электронов красителя, а уровень энергии возбужденного электрона повышается на 0,2 эВ, что увеличивает вероятность попадания электрона в зону проводимости CdS.

В заключение следует остановиться на работах, посвященных электрохимическому исследованию механизма спектральной сенсibilизации и суперсенсibilизации, которые осуществлялись на полупроводниковых электродах. Такие работы были проведены Трибушем и Геришером [36-39], которые исследовали суперсенсibilизирующее действие некоторых соединений восстановительного типа и установили, что в присутствии указанных соединений возрастает фото-э.д.с. и сенсibilизированный фототок. Этот эффект авторы связывают с восстановительной функцией указанных соединений по отношению к красителю и, как следствие, - с увеличением вероятности передачи электрона галогениду серебра.

В работах Ватанабе с сотрудниками [40,41] получены результаты по суперсенсibilизации родамина гидрохиноном на CdS-электроде. Авторами было обнаружено, что в результате протекания фототока выделяется хинон, который является продуктом окисления гидрохинона, то есть суперсенсibilизирующее действие гидрохинона обусловлено захватом дырки красителя.

1.1.6. Суперсенсibilизация инфрахроматических фотоматериалов

Согласно современным представлениям (см., например, [5, 42]), суперсенсibilизация орто- и панхроматических красителей, особенно в J-агрегированном состоянии, обусловлена акцептированием дырки красителя суперсенсibilизатором [29,30]. Однако, подобным образом невозможно объяснить суперсенсibilизацию инфрахроматических красителей под действием производных стибен-0,0'-дисульфокислоты [43], тетраазаиндена [44] и триарилфосфинов [45, 46], которые окисляются труднее, чем основной краситель [47,48]. В работе [49] суперсенсibilизирующее действие ди(п-анизил)-фенилфосфина исследовано при помощи люминесцентного метода. Показано, что введение в AgBrI эмульсию триарилфосфина приводит к уменьшению- интенсивности вспышки, стимулированной ИК-излучением в зеленой полосе низкотемпературной ($T = 77$ К) люминесценции. Такой результат авторы связывают с возникновением положительного поверхностного заряда, создаваемого межзельными ионами серебра при адсорбции триарилфосфинов, суперсенсibilизирующее действие которых состоит в увеличении поглощения и повышении стабильности адсорбированного красителя. Таким образом, указанный механизм отличается от суперсенсibilизации по Гилману и хорошо согласуется с

адсорбционной моделью, предложенной И.И. Левкоевым с сотр. (см., например, [24-27]). Известно также [47], что эффективность спектральной сенсibilизации инфрахроматическими красителями уменьшается при удлинении полиметиновой цепи, что обусловлено ростом десенсibilизации за счет захвата фотоэлектронов красителем ([1], с. 256). В то же время эффективность суперсенсibilизации инфрахроматических красителей при помощи некоторых органических соединений повышается при увеличении числа метиновых групп [45, 46]. Таким образом, для объяснения суперсенсibilизации инфрахроматических красителей механизм Гилмана захвата дырки красителя суперсенсibilизатором неприменим.

В работах [5,35] было высказано предложение о том, что суперсенсibilизирующее действие указанных выше соединений связано с ингибированием реакций десенсibilизации, отвлекающих фотоэлектроны от процессов образования скрытого изображения. Такими реакциями могут быть окисление красителя с образованием соединений типа $Kr O_2$ а также захват фотоэлектронов молекулами кислорода и влаги. Кроме того, в случае инфрахроматических красителей суперсенсibilизатор может выполнять функцию промежуточной ловушки фотоэлектрона, который, минуя зону проводимости, локализуется на центре скрытого изображения.

Если же фотоэмульсионный слой находится при низкой температуре, то указанные гидрофобные соединения могут повлиять на процессы излучательной рекомбинации. Поэтому одной из актуальных задач является изучение влияния гидрофобных органических соединений на рекомбинационную люминесценцию микрокристаллов фотографических эмульсий и адсорбированных красителей - сенсibilизаторов. Решение поставленной задачи позволит уточнить механизм повышения эффективности спектральной сенсibilизации гидрофобными веществами.

1.2. Влияние внешнего электрического поля на светочувствительность фотографических материалов

Несмотря на то, что светочувствительность фотоматериалов за время существования фотографии выросла примерно в 10^6 раз, существенного повышения светочувствительности с помощью химико-фотографических методов за последние несколько десятилетий достичь не удалось [50, с. 390]. Поэтому был осуществлен поиск принципиально новых способов повышения чувствительности готовых слоев до экспонирования (предварительная засветка и гиперсенсibilизация) или -после экспонирования (латенсификация) [50, с. 393]. Кроме того, Клейном и Матееком было предложено прикладывать к фотослою постоянное электрическое поле высокой напряженности во время экспонирования [51]. Авторы связывали повышение чувствительности со смещением ионов серебра к центрам скрытого изображения. Таким образом, было положено начало физическим методам воздействия на чувствительность фотоматериалов непосредственно в процессе экспонирования. В последующих работах проблеме управления чувствительностью внешним электрическим полем было уделено особое внимание (см., например, [52]), поскольку "включение" светочувствительности только в момент экспонирования открывает новые пути использования галогенсеребряных фотоматериалов. Кроме того, интерес к поведению фотоматериалов в электрическом поле обусловлен возможностью изучения фундаментальных процессов, происходящих на различных стадиях фотографического процесса [53, 54].

Однако, несмотря на то, что за четверть века, начиная с публикации известных работ Ротштейна [55], накоплен достаточно большой экспериментальный и теоретический материал по влиянию электрического поля на светочувствительность, механизм указанного явления окончательно не выяснен.

В опытах Ротштейна был использован эмульсионный слой промышленной пленки "Кодалит", который помещали между стеклянными пластинками с прозрачными электродами. Синхронно с импульсной засветкой ($\tau = 100$ мкс) на электроды подавали импульс поля ($\tau = 50$ мкс) напряженностью $E = (1 \div 5) 10^6$ В/см. В результате действия электрического поля Ротштейну удалось наблюдать повышение плотности почернения и контраста фотографического слоя. Для объяснения полученного эффекта Ротштейн выдвинул два альтернативных механизма влияния электрического поля на светочувствительность. Согласно первому механизму, внешнее электрическое поле препятствует рекомбинации фоторожденных носителей заряда, повышая тем самым вероятность захвата фотоэлектронов центрами чувствительности. Такое предположение согласуется с представлениями о низкой квантовой эффективности образования центров скрытого изображения на начальной стадии [1, с. 115]. Действительно, электрическое поле может частично уменьшить вероятность протекания реакций, отвлекающих фотоэлектроны и ионы серебра от образования центров скрытого изображения. Такими реакциями могут быть рекомбинация, регрессия, захват электронов мелкими ловушками в объеме микрокристаллов или в окружающей среде.

Второй механизм повышения светочувствительности в импульсном электрическом поле Ротштейн связывает с тем, что в результате ударной ионизации происходит лавинное размножение ("мультипликация") электронов, что приводит к увеличению общего количества электронов в системе. Автор также предполагал, что лавина может развиваться не только в объеме микрокристаллов, но и в связующем, обеспечивая проявляемость зерен, обладающих низкой квантовой эффективностью при данных освещенностях. Следствием этого должно быть увеличение крутизны характеристической кривой, то есть, повышение контрастности фотоэмульсионного слоя, что и наблюдалось в опытах Ротштейна. Отметим, что нелинейная зависимость эффектов поля от напряженности ставит под сомнение справедливость второго механизма, предложенного Ротштейном, и, наоборот, пороговый характер зависимости эффекта поля от его напряженности подтверждает гипотезу о мультипликации электронов в сильных полях.

Исследования целого ряда авторов (см., например, [56-72]) позволили предположить, что электрические поля напряженностью до 1 МВ/см создают более благоприятные условия для образования центров скрытого изображения как за счет уменьшения рекомбинационных потерь, так и вследствие наличия электротопографического эффекта [73, 74]. Максимальный эффект поля ($E < 1$ МВ/см), полученный авторами указанных работ, составил примерно один порядок, причем, на низкочувствительных эмульсиях (ФТ-СК, ФТ-30) с хлористым родием. Поэтому более перспективным путем повышения светочувствительности в электрическом поле следует считать увеличение концентрации свободных электронов в объеме микрокристаллов за счет размножения в сильных ($E > 10^6$ В/см) электрических полях [75]. Авторам работы [76] удалось повысить чувствительность рентгеновской пленки Class -110 на два порядка

в импульсном электрическом поле напряженностью 10^6 В/см.

Доказательствами мультипликации носителей авторы считают достаточно большую величину размножающего поля, а также значительное повышение чувствительности.

В дальнейших работах получены результаты, подтверждающие указанный механизм действия сильного электрического поля:

- пороговый характер роста светочувствительности под действием сильных полей [77-81];
- зависимость порога мультипликации от размера эмульсионных микрокристаллов [82-84];
- экстремальный характер зависимости эффекта поля от времени запаздывания световой вспышки (метод "светового зонда") [85-88];
- действие повторных импульсов электрического поля на эффект повышения светочувствительности [89-90];
- зависимость уровня электроиндуцированной вуали от заднего фронта импульса электрического поля [91].

Следует признать, однако, что перечисленные выше результаты являются лишь косвенными доказательствами лавинного размножения носителей заряда под действием сильного электрического поля. В работе [92] при помощи независимого люминесцентного метода обнаружен новый эффект, названный электроиндуцированной низкотемпературной люминесценцией. Совпадение спектров импульсной фото- и электроиндуцированной люминесценции различных фотоматериалов, пороговый характер интенсивности люминесцентной вспышки от напряженности электрического поля и целый ряд других экспериментальных результатов позволили авторам считать мультипликацию неравновесных носителей наиболее непротиворечивой моделью электроиндуцированной сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий.

¹⁾ Для исключения инжекции неравновесных носителей электроды отделялись от фотоэмульсии изолирующими прокладками.

Впервые возникновение свечения твердых тел под действием сильных электрических полей наблюдали Лосев в 1923 г. и Дестрио в 1936 г. Исчерпывающий обзор электролюминесценции различных кристаллов сделан в работе [93], однако, следует подробнее остановиться на теории эффекта Дестрио, т.к. явление электроиндуцированной люминесценции галогенидов серебра, описываемое в данной работе, можно считать, в некотором роде, аналогом свечения, обнаруженного Дестрио.

В экспериментах Дестрио визуально наблюдалась электролюминесценция порошкообразного сульфида цинка, взвешенного в диэлектрике, при наложении переменного электрического поля средней напряженностью 10^5 В/см. Было установлено также, что существует пороговое значение напряженности поля, необходимое для возникновения свечения. При этом зависимость интегральной поверхностной яркости (В) от эффективного напряжения (U) с частотой 50 Гц описывалась следующей формулой:

$$B = A \cdot U^n \exp\left(-\frac{b}{U}\right) \quad (1.1)$$

где A , b и n , - постоянные, причем, $n = 1 \div 3$. Кроме того, величина В увеличивалась с

ростом частоты.

Дальнейшими экспериментами (см., например, обзор в [94], с. 43) было подтверждено, что электролюминесценция кристаллофосфоров под действием сильных электрических полей возникает за счет ударной ионизации. Для количественного описания указанных процессов был использован таунсендовский β -механизм для пробоя газового разряда, определяемого скоростью ионизации (α) на единице длины, то есть числом актов ионизации, вызванных одним электроном на сантиметре пути в электрическом поле. Зависимость скорости ионизации от напряженности электрического поля определяется способом создания лавины неравновесных носителей. Процессы образования лавины при пробое диэлектриков были рассмотрены Хиппелем [95], Фрелихом [96] и в видоизмененной форме для полупроводников - Шокли [97], Чуенковым [98], Келдышем [99], Вольфом [100] и рядом других авторов. Были предложены два механизма размножения электронов в сильном электрическом поле:

1. Ударная ионизация происходит аналогично разряду в газах, механизм которого описан Таунсендом. Здесь электрон приобретает энергию, необходимую для ионизации атомов решетки, на некоторой длине пробега между двумя столкновениями.
2. При многократных столкновениях с атомами решетки электрон сохраняет часть энергии и за время между столкновениями приобретает дополнительную энергию, в результате чего дрейфовая скорость электронов увеличивается и может стать значительно больше нормальной тепловой. Энергия электрона при этом постепенно увеличивается до значений, при которых возможно лавинное размножение за счет ударной ионизации.

Первый механизм ускорения был теоретически рассмотрен Шокли [97], Чуенковым [98] и Вольфом [100], которые получили для скорости ионизации (α) следующую зависимость от напряженности поля:

$$\alpha \sim \exp\left(-\frac{b}{E}\right) \quad (1.2)$$

где b - постоянная, зависящая от энергии ионизации данного вещества и длины свободного пробега носителей заряда. Кроме того, предполагалось, что средняя длина свободного пробега электронов не зависит от скорости и энергии оптических фононов ($h\omega$) сравнима с энергией (ε), которую получает электрон, ускоряясь в электрическом поле. Для величины ε справедливо соотношение:

$$\varepsilon = eEl_1 \quad (1.3)$$

где e - заряд электрона, E - напряженность электрического поля, l_1 - путь, пройденный электроном без рассеяния на фононах. Чиновес [101] получил совпадение эксперимента с формулой (1.2) для кремния в области слабых полей ($E < 4 \cdot 10^5$ В/см) в предположении, что

$$h\omega = eEl_1 \quad (1.4)$$

Второй механизм реализуется для сильных электрических полей, когда электроны после каждого столкновения с атомами решетки сохраняют часть энергии (ε), приобретенной в электрическом поле. В этом случае носители с высокой энергией

можно назвать горячими и рассчитать скорость ионизации, используя теорию пробоя диэлектриков, предложенную Фрелихом [96]. Такой расчет был проделан Вольфом [100] и оказалось, что для сильных полей ($h\omega \ll eEl$) скорость ионизации связана с напряженностью электрического поля следующим образом:

$$\alpha \sim E^{-1} \exp\left(-\frac{C}{E^2}\right) \quad (1.5)$$

где C - величина, постоянная для данного вещества. Пороговая энергия ионизации, полученная Вольфом для кремния, оказалась равной 2,3 эВ, что значительно превышает ширину запрещенной зоны.

Соотношения (1.2) и (1.5) были получены в предположении, что длина свободного пробега носителей в валентных полупроводниках не зависит от скорости, что очевидно, не выполняется в случае сильных электрических полей. При наличии горячих носителей возбуждаются не только акустические, но и оптические колебания решетки, что приведет к увеличению линейной скорости носителей, причем, она может быть значительно больше тепловой. Расчет Чуенкова [98] с учетом возбуждения оптических колебаний решетки позволил получить для валентных полупроводников зависимость $\alpha(E)$, аналогичную (1.5) для данной температуры. Воспользовавшись в качестве критерия перехода от слабых полей к более сильным соотношениям

$$h\omega = eEl, \quad (1.6)$$

где l - длина свободного пробега электронов, можно оценить напряженность размножающего поля, которая оказывается равной 4×10^4 В/см ([94], с. 58).

Для кристаллов с некоторой долей ионной связи Чуенковым [102] была получена зависимость вероятности ионизации от напряженности внешнего электрического поля следующего вида:

$$\omega(E) = E^n \exp\left(-\frac{const}{E^{\theta(E)}}\right) \quad (1.7)$$

где $I < \theta < 2$, n - постоянная, зависящая от диэлектрической проницаемости. В случае сильных электрических полей ($eEl \gg h\omega$) зависимость (1.7) преобразуется в

$$\omega(E) = E^2 \exp\left(-\frac{const}{E^2}\right) \quad (1.8)$$

Следует отметить, что теории ударной ионизации Шокли и Вольфа, описывающиеся соотношениями (1.2) и (1.5), являются частными случаями (1.8) для слабых ($eEl \ll h\omega$) и более сильных ($eEl \cong h\omega$) полей, соответственно. Результаты, полученные для кристаллов с некоторой долей ионной связи (ZnS, ZnO, SiC) удовлетворительно описываются формулой (1.5) ([94], с. 61).

Явление фотонного умножения в оптической области спектра, обнаруженное в щелочногалогидных кристаллах [103-106], позволило авторам сделать вывод об удвоении (в случае $h\nu > 2E_g$) и утроении (в случае $h\nu > 4E_g$) квантового выхода низкотемпературной люминесценции. В работах [107-110] прямыми экспериментами по изучению спектра возбуждения низкотемпературной (4,2 К) полосы люминесценции 2,35 эВ в области (2,7 ÷ 11) эВ показано, что при энергиях фотонов $h\nu > 3E_g \div 4E_g$ наблюдается размножение электронно-дырочных пар. В работах [62, 63] проведен

расчет функции распределения электронов по энергии и коэффициента размножения для AgBr -микрочисталлов радиуса 0,7 мкм, что позволило оценить пороговое поле:

$$E_{пор} \geq 3 \cdot 10^5 \text{ В/см.}$$

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что наиболее непротиворечивым механизмом, предложенным для объяснения действия электрического поля на фотографическую чувствительность, следует считать размножение носителей заряда за счет ударной ионизации в сильных электрических полях.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Регистрацию спектров люминесценции и ее возбуждения в диапазоне длин волн от 400 до 1200 нм проводили на оригинальной установке (рис.1), позволяющей осуществить следующие режимы работы:

- автоматическую запись спектров флуоресценции и фосфоресценции при возбуждении монохроматическим светом с длиной волны от 400 до 1200 нм;
- автоматическую запись спектров флуоресценции и фосфоресценции при импульсном возбуждении излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм);
- наблюдение влияния дополнительной инфракрасной подсветки на интенсивность люминесценции в режимах флуоресценции и фосфоресценции;
- автоматическую запись спектров относительного квантового выхода флуоресценции и фосфоресценции;
- регистрацию кинетики нарастания и затухания люминесценции при однократном импульсном возбуждении излучением лазера.

Все перечисленные режимы работы могут выполняться в диапазоне значений температур от 77 до 300 К.

Возбуждающий свет ксеноновой лампы ДКсШ-1000 (S1) фокусируется системой кварцевых линз Л1 на входной щели монохроматора УМ-2 (M1). К выходной щели монохроматора M1, на которую проецируется изображение входной щели, прижат гибкий кварцевый световод С1. Выход световода С1 закреплен в специальном держателе (1), позволяющем при помощи микроперемещений и вращения - световода вокруг собственной оси выбирать оптимальное положение пучка возбуждающего света на образце.

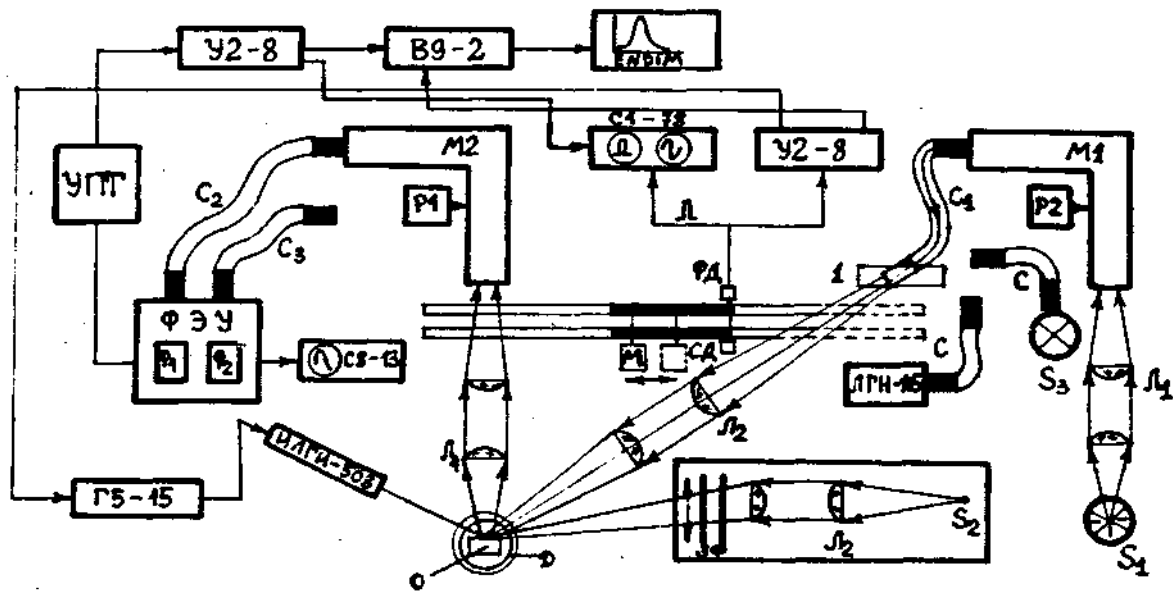


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

Кроме того, путем замены соответствующих световодов (С), закрепляемых в держателе (1), можно возбуждать люминесценцию светом He-Ne лазера ЛГН-105 ($\lambda=632,8$ нм) или ртутной лампы ДРШ-250 (S2). Далее монохроматический свет после системы линз Л2 попадает на образец (О), находящийся в сосуде Дьюара (Д) с жидким азотом. Для уменьшения рассеяния возбуждающего света и люминесцентного излучения на внешней стенке, дьюар помещали в герметичный стеклянный стакан, из которого перед каждым измерением откачивали пары воды при помощи форвакуумного насоса. Люминесцентное излучение от образца собирается системой линз Л4 на входной щели монохроматора М2, при помощи которого производится сканирование свечения образца по спектру. Блок фотоприемников содержит ФЭУ-79 (Ф1) и ФЭУ-83 (Ф2) на спектральные диапазоны от 400 до 800 нм и от 700 до 1200 нм, соответственно. Световоды С2 либо С3 передают излучение в исследуемом спектральном диапазоне от монохроматора М2 на фотокатод соответствующего фотоэлектронного умножителя, преобразующего световой сигнал в электрический. Для повышения соотношения сигнал/шум измерения проводили по переменному току, модулируя сигнал дисками, вращающимися на оси мотора М. Здесь использована методика измерения флуоресценции, описанная Левшиным ([113], с. 80), однако режим флуоресценции обеспечивается путем одновременного перекрытия возбуждающего света и генерируемой образцов люминесценции и возможностью изменения темновой и световой интервалов. Мотор М закреплен на рейтере, перемещающемся на оптической скамье, и имеет два фиксированных положения для работы в режимах измерения флуоресценции и фосфоресценции (фосфоресцентному режиму соответствует штриховое обозначение мотора на рис. 1). Относительное смещение дисков вокруг оси вращения позволяет изменять темновой интервал между импульсами возбуждающего света и началом измерения люминесценции. В наших экспериментах импульсы света имели длительность $\tau \approx 0,02$ мс, темновой интервал составлял $\tau \approx 0,2$ мс. На рейтере с мотором находится оптоэлектронная пара (фото- и светодиод), формирующая синхроимпульс, подаваемый на вход генератора ГЗ-15, для запуска азотного лазера ИЛГИ-503 при возбуждении люминесценции светом длиной волны $\lambda = 337$ нм. Длительность лазерного импульса составляет (10 ± 2) нс, диапазон задержек генератора - от 0 до 1,2 мс. Опорный сигнал, формируемый опто-парой, после частотной и фазовой селекции и усиления при помощи селективного усилителя У2-8 поступает также на вход синхронного детектора В9-2, что позволяет сравнивать опорный и полезный сигналы не только по частоте, но и по фазе и выделять постоянную составляющую сигнала для графического отображения зависимости интенсивности люминесценции от длины волны. Указанное отображение осуществляется следующим образом. На вход двухкоординатного самописца ENDIM 620.01 с выхода синхронного детектора В9-2 подается сигнал, соответствующий интенсивности свечения. Изменению длины волны люминесценции соответствует переменное напряжение, снимаемое с реохордов (Р1 и Р2), жестко связанных с барабанами монохроматоров М1 (в случае записи спектра возбуждения) или М2 (в случае записи спектра люминесценции), которое подается на второй вход двухкоординатного самописца. Полезный электрический сигнал, снимаемый с ФЭУ, подается на предварительный усилитель постоянного тока (УПТ), выполненный на микросхеме К 544 УД 8Б, с коэффициентом усиления $K_{yc} = 70$ и уровнем шумов,

приведенных ко входу, - 90 дБ. Коэффициент усиления постоянен в диапазоне частот от 0 до 100 кГц.

Для изучения влияния дополнительной инфракрасной подсветки на интенсивность люминесценции была использована методика, описанная в работе [114]. Источником инфракрасного света служила галогенная лампа накаливания КГМ 12-100 (S3), излучение которой, сфокусированное кварцевой линзой ЛЗ, проходя через кремниевый фильтр (Ф) и механический затвор (З), попадало на образец, что позволяло исследовать воздействие постоянной длинноволновой ($\lambda > 900$ нм) подсветки на интенсивность стационарной люминесценции галогенидов серебра, а также кинетические характеристики люминесценции (наличие вспышки, гашения свечения, время установления стационарного уровня, явление вспышечного разгорания люминесценции и др.). Вспышечное разгорание измеряли по методике, описанной в работе [115], но сигнал регистрировали при помощи двухкоординатного самописца, позволяющего осуществлять развертку по времени с различными скоростями. Все описанные выше измерения проводили в режиме "бесконечно длительного" возбуждения ([113], с. 71, то есть такой продолжительности, при которой устанавливается равновесие между излучением и поглощением кристаллофосфора. Исследование кинетики нарастания и затухания люминесценции проводилось в режиме "мгновенного" возбуждения ([113], с. 71), то есть имеющего значительно меньшую длительность, чем период затухания свечения. Спектры люминесценции при указанном возбуждении снимали по точкам с однократным запуском импульсного лазера. Сигнал с ФЭУ подавали на вход запоминающего осциллографа С8-13, а затем фотографировали.

Температурные измерения проводили во всех описанных выше режимах, используя препаратодержатель специальной конструкции, обеспечивающий термостабилизацию образца в процессе измерений. Для контроля температуры использовали медь-константановую термопару, сигнал с которой подавали на самописец КСП-4.

Наблюдение и исследование низкотемпературной люминесценции проводили на экспериментальном комплексе, состоящем из:

- люминесцентной установки (рис. 1);
- малогабаритной переносной установки, состоящей из генератора импульсных напряжений, задающего генератора и блока питания;
- специального держателя для образца, позволяющего прикладывать к различным фотоматериалам и монокристаллам высоковольтные импульсы напряжения различной полярности.

Высоковольтный блок, разработанный на кафедре физики Московского инженерно-физического института, позволял формировать импульсы специальной формы длительностью ~ 300 нс и амплитудой до 30 кВ [117].- Синхронизацию лазерного и электрического импульсов осуществляли генератором задающих импульсов ГЗИ-6. Образец зажимали между двумя электродами: медной сеткой с размером ячейки (50 x 50) мкм и полированной пластиной из нержавеющей стали. Для исключения инжекции носителей электроды изолировали от образца прозрачной триацетатной пленкой. Для уменьшения вероятности пробоя образца под действием импульса поля перед измерениями фотоматериалы выдерживали в жидком диэлектрике (этиловый спирт или глицерин).

Влияние электроиндуцированных процессов на чувствительность фотоматериалов при температурах от 77 до 320 К исследовали по методике, описанной в работе [118].

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Успехи в понимании механизмов формирования светочувствительной твердой фазы галогенидов серебра, различных способов сенсibilизации и образования изображения позволили достичь определенного прогресса в улучшении качества фотоматериалов и приблизить их фотографические характеристики к предельным, поэтому совершенно понятно, что для создания промышленных фотослоев с еще более высокими эксплуатационными характеристиками были необходимы принципиально новые пути повышения чувствительности. Одним из способов решения поставленной задачи явилось управление светочувствительностью при помощи экспонирования в электрическом поле. Однако, для целенаправленного поиска наиболее эффективных путей применения того или иного способа воздействия на вещество необходимо понимание фундаментальных процессов, происходящих при этом.

Для изучения механизма влияния импульсного электрического поля на светочувствительность фотоматериалов нами было проведено сравнительное исследование при помощи независимых методов -люминесцентного и фотографического. Такой выбор обусловлен тем, что еще в 1955 году Матосси и Надельмен [116] наблюдали вспышку излучения ZnS -(фосфоров, взвешенных в диэлектрике. Указанное свечение возникало при рекомбинации неравновесных носителей в поле объемного заряда, созданного за счет поляризации кристаллофосфора. Поэтому одной из задач работы было изучение низкотемпературной электроиндуцированной люминесценции галогенидов серебра, описанной авторами работы [92]. Это связано с тем, что обнаруженный В.М. Белоуса и Н.Г. Дьяченко [119, 120] эффект влияния длинноволнового света на люминесценцию галогенидов серебра открыл новые перспективы применения люминесцентного метода для выяснения механизмов электронно-дырочных и ионных процессов, происходящих при поглощении света. Кроме того, люминесцентная методика получила дальнейшее развитие [121], что позволило обосновать предположение Мейдингера [122, с. 9] и Берга [122, с. 77] о том, что низкотемпературная люминесценция и фотолиз (при комнатной температуре) микрокристаллов фотографических эмульсий являются конкурентными взаимно исключаящими друг друга эффектами, и предложить люминесцентный метод в качестве инструмента для исследования ионных процессов в галогенидах серебра. Из всего сказанного совершенно очевидно, что обнаружение свечения галогенидов серебра под действием электрического поля явилось чрезвычайно важным экспериментальным результатом, позволявшим существенно расширить и конкретизировать представление об электроиндуцированных процессах в галогенидах серебра.

3.1. Электроиндуцированная люминесценция микрокристаллов фотографических эмульсий

Предварительная серия экспериментов по обнаружению электроиндуцированной люминесценции микрокристаллов AgBrI -эмульсий показала, что повышение напряженности электрического поля (как постоянного, так и переменного с частотой 50 Гц) до некоторых пороговых значений ($\sim 10^5$ В/см) неизбежно приводит к пробоям образцов. При этом в момент пробоя образцов визуально

обнаруживается зеленое свечение, локализованное в месте развития лавины. Такой результат, по-видимому, был связан с ослаблением внешнего поля за счет электронной и ионной поляризации и, как следствие, - резкого уменьшения внутреннего эффективного поля. Применение кратковременных импульсов поля позволило обнаружить низкотемпературную электроиндуцированную люминесценцию галогенидов серебра [92].

В "наших" экспериментах были исследованы промышленные высокочувствительные фотоматериалы: РМ-1, РМ-В, РФ-3, РФ-1 и другие. Фотографические слои толщиной 150 мкм подвергались в жидком азоте воздействию импульсного электрического поля длительностью $5 \cdot 10^{-6}$ с и амплитудой $20 \div 30$ кВ, что приводило к появлению люминесцентной вспышки. На рис. 2 представлены осциллограммы, отражающие временную зависимость интенсивности электроиндуцированной люминесценции фотослоя РМ-В для разных длин волн спектра излучения. Полное время высвечивания при действии импульсного поля не превышало 10^{-3} с. В спектре электроиндуцированной люминесценции неэкспонированных слоев РМ-В наблюдаются две полосы с $\lambda = 550$ и 680 нм (рис. 3, кривая 1). После предварительной засветки слоя сохраняется только одна коротковолновая полоса (рис. 3, кривая 2). Аналогичные полосы регистрируются и в спектре низкотемпературной фотолюминесценции слоя РМ-В при возбуждении излучением импульсного лазера (рис. 3, кривая 3). Интенсивности фото- и электроиндуцированной люминесценции для удобства отображения приведены к одному масштабу, поскольку интенсивность фотолюминесценции для всех исследованных материалов была на 2 - 3 порядка выше интенсивности электроиндуцированной люминесценции. Изменение интенсивности (I_λ) люминесцентной вспышки от напряженности (E) прикладываемого к образцу импульсного электрического поля носит пороговый характер. На рис. 4 представлены

зависимости I_λ , и эффекта увеличения светочувствительности ($\frac{S_E}{S_0}$) от E. Величину эффекта поля определяли

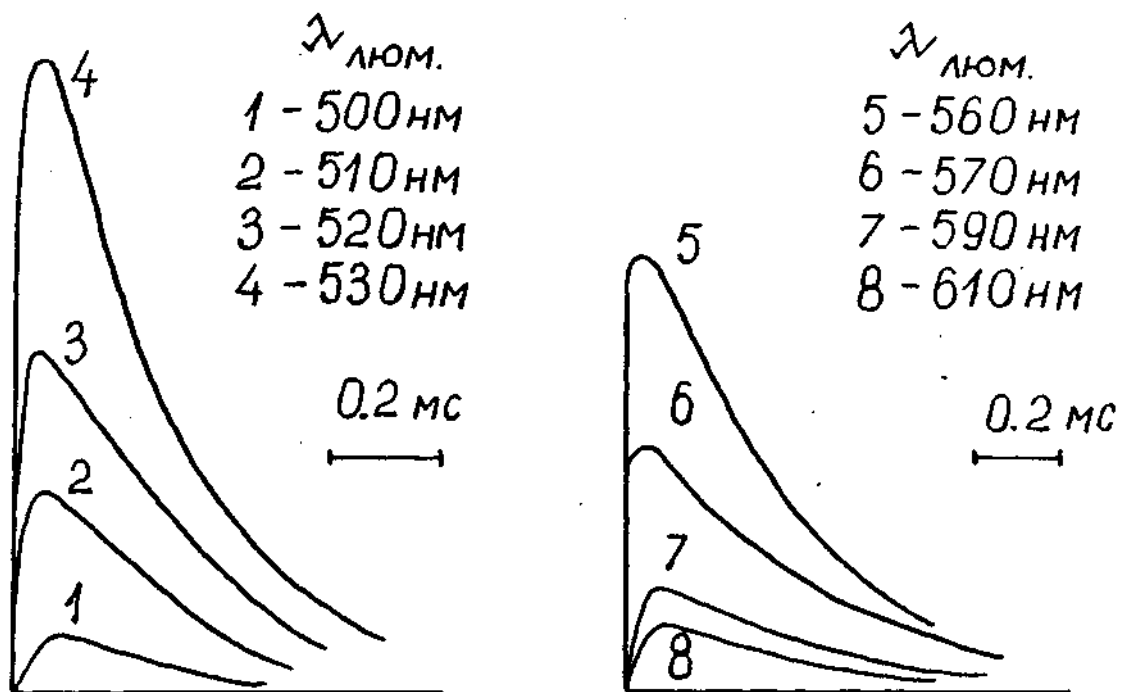


Рис. 2. Временная зависимость интенсивности электроиндуцированной люминесценции фотопленки РМ-В от длины волны (нм).

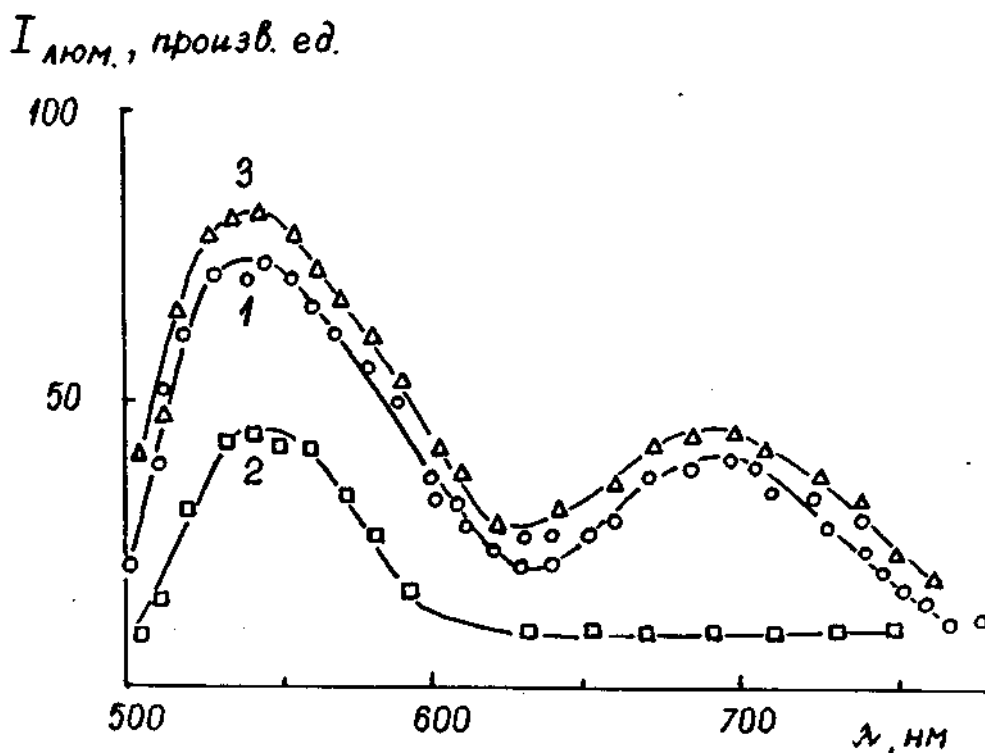


Рис. 3. Спектры фото- (3) и электроиндуцированной (1,2) люминесценции фотослоя РМ-В до (1) и после (2) экспонирования.

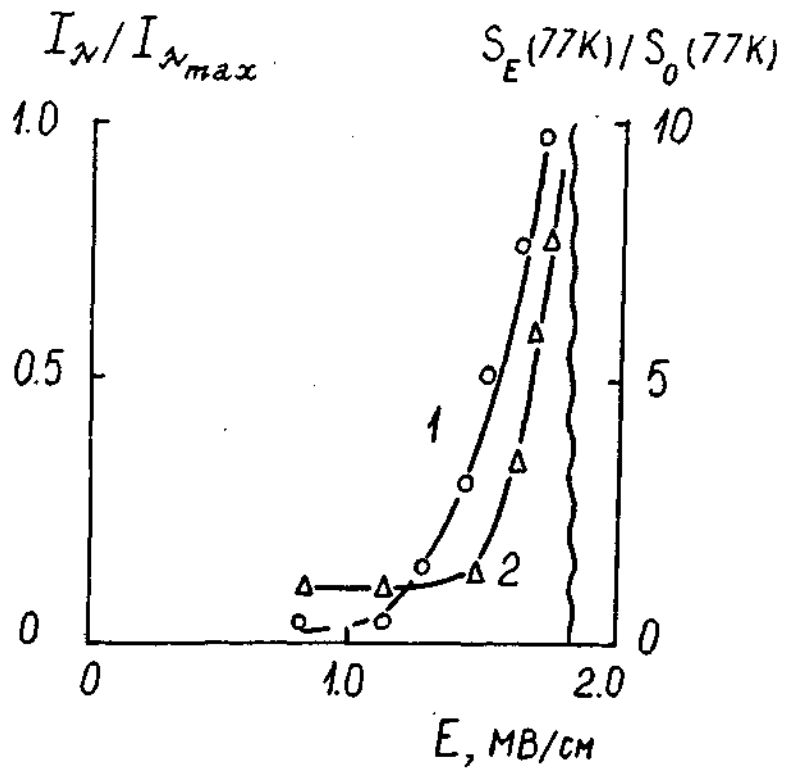


Рис. 4. Зависимость интенсивности (I_λ) электроиндуцированной люминесценции (1) и эффекта повышения светочувствительности фотоэмульсии РМ-В от напряженности электрического поля. $\lambda_{max} = 550$ нм.

По формуле

$$\eta = \frac{S_E}{S_0} \quad (3.1)$$

где S_E и S_0 - чувствительности фотоматериала при экспонировании с полем и без него, определяемые по заданной плотности почернения над уровнем вуали по критерию 0,85. Фотоматериалы экспонировали при температуре жидкого азота излучением лазера синхронно с импульсом поля.

Приведенные на рис. 2 - 4 данные позволяют предположить, что электроиндуцированная люминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией носителей, созданных в решетке галогенида серебра в результате ударной ионизации, а указанный эффект - это люминесцентный аналог явления увеличения светочувствительности в размножающем электрическом поле. Сделанный вывод подтверждается результатами экспериментов, выполненных на различных фотографических эмульсиях. Как и следовало ожидать, вероятность возбуждения электроиндуцированной люминесценции в электрическом поле определенной напряженности значительно больше для крупнозернистых фотоэмульсий, чем для мелкозернистых. Этот результат коррелирует с данными работы [82], в которой авторы указывают, что для пленок Фото-130 и РТ-1 со средним размером микрокристаллов 0,8 и 1,2 мкм начало мультипликации электронов наблюдается при напряженностях поля 3,5 и 2,0 МВ/см, соответственно. В наших экспериментах установлено также, что величина I_λ тем больше, чем больше диэлектрическая проницаемость связующего.

3.2. Исследование поляризационных эффектов в явлении электроиндуцированной люминесценции галогенсеребряных фотографических эмульсий

Воздействие внешнего электрического поля на электронно-дырочные и ионные процессы приводит к изменению светочувствительности фотоматериалов. В тех случаях, когда напряженность поля достаточна для размножения электронно-дырочных пар в микрокристалле, наблюдается значительный прирост светочувствительности [55]. Если же под действием электрического поля неравновесные носители только смещаются к поверхности микрокристаллов и указанное пространственное перераспределение носителей заряда уменьшает вероятность концентрирования электронов у центров чувствительности, то в таком случае происходит ухудшение фотографических характеристик светочувствительного материала. В этом случае наблюдается отрицательный эффект поля (см., например, [56,123,124]). В работах [125-130] было установлено, что эффект повышения светочувствительности во внешнем электрическом поле существенно зависит от электронной и ионной поляризации эмульсионных микрокристаллов. Поскольку обнаруженное недавно явление электроиндуцированной люминесценции фотографических эмульсий [92] обусловлено излучательной рекомбинацией созданных и размноженных электрическим полем электронно-дырочных пар, то в данной работе изучено влияние электронной и ионной поляризации на электроиндуцированную люминесценцию бромйодсеребряных эмульсий.

Как было выяснено ранее [125-128], действие импульсного электрического поля с

максимальной напряженностью $E = 10^6$ В/см и длительностью $\sim 10^{-7}$ с на фотографическую эмульсию при комнатной температуре приводит к ионной поляризации галогенсеребряных микрокристаллов, что не позволяет исследовать отдельно вклад электронной поляризации в суммарный процесс, определяющий изменение светочувствительности. С понижением же температуры подвижность ионов серебра уменьшается, и при температуре жидкого азота сильное импульсное электрическое поле длительностью даже 10^{-5} с не вызывает ионную поляризацию.

В первой серии экспериментов было изучено влияние электронной поляризации на электроиндуцированную люминесценцию. Фотопленка РФ-3 подвергалась воздействию импульса напряжения амплитудой до 30 кВ с временами нарастания и спада $0,3 \cdot 10^{-6}$ с и $5 \cdot 10^{-6}$ с, соответственно. Для исключения инжекционной люминесценции [131] фотопленку изолировали от электродов. После воздействия импульса электрического напряжения возникает вспышка электроиндуцированной люминесценции с временем разгорания 10^{-4} с и продолжительностью $\sim 10^{-3}$ с. В спектре регистрируемого свечения наблюдается зеленая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм. На рис. 5 представлено изменение интенсивности (I_λ) электроиндуцированной люминесценции на длине волны 540 нм при последовательной подаче импульсов электрического поля на образец. Импульсы напряжения подавали с интервалом от 1 до 10 мин. Из приведенной зависимости величины I_λ от числа (N) импульсов внешнего электрического поля следует, что последовательное воздействие первых семи импульсов напряжения с интервалом в 1 мин, приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, после чего стационарный уровень свечения не изменяется. Это связано с тем, что при последовательном однополярном возбуждении происходит поляризация микрокристаллов, обусловленная смещением электронов и дырок к приповерхностной области с последующей их локализацией, что частично уменьшает эффективно действующее поле внутри микрокристаллов.

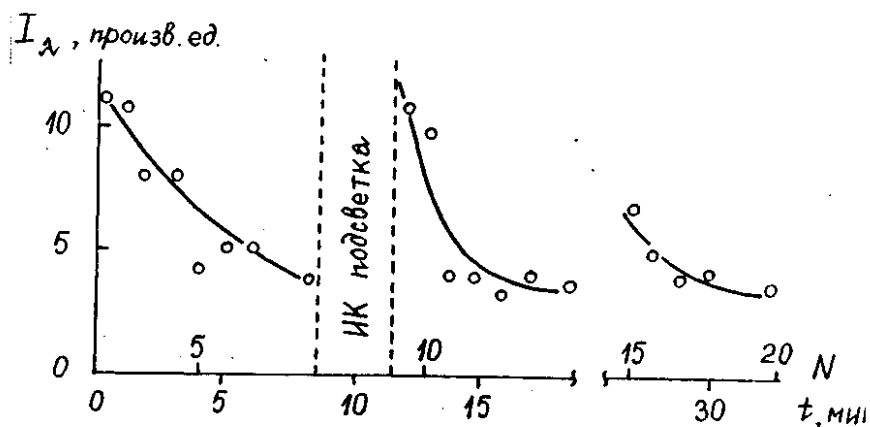


Рис. 5. Зависимость интенсивности (I_λ) электроиндуцированной люминесценции на длине волны 540 нм от последовательного воздействия импульсного напряжения на фотопленку РФ-3. По оси абсцисс отложены порядковый номер (N) импульсов и время (t) их поступления относительно первого.

Электронный характер поляризации подтверждается тем, что после облучения образца инфракрасным светом ($\lambda > 900$ нм), которое освобождает электроны и дырки с уровней локализации, интенсивность люминесценции при последующей подаче импульса электрического поля восстанавливается до исходной. Описанные результаты представлены на рис. 5 - между восьмым и девятым импульсами напряжения фотоэмulsionный слой облучали инфракрасным светом в течение трех минут. Уменьшение электронной поляризации микрокристалла происходит и при хранении образца. Так, например, увеличение продолжительности интервала между 14-м и 15-м импульсами до 10 минут привело к частичному восстановлению интенсивности люминесценции (рис. 5).

С предлагаемым объяснением хорошо согласуются результаты экспериментов, в которых после серии однополярных импульсов изменялась полярность подключения электродов. На рис. 6 представлены зависимости электроиндуцированной люминесценции от последовательного воздействия импульсов напряжения с интервалом 0,5 мин. Каждая последующая серия импульсов подавалась при воздействии поля с полярностью, противоположной предшествующей серии. Оказалось, что, во-первых, при смене полярности электрических импульсов интенсивность люминесцентной вспышки от первого импульса в каждой последующей серии больше, чем в предыдущей, и во-вторых, в каждой серии измерений однополярное воздействие уменьшает интенсивность люминесцентной вспышки до одного и того же уровня. Такой результат свидетельствует о том, что при подаче пяти однополярных импульсов внешнего электрического поля достигается одинаковая электронная поляризация. Следовательно, увеличение интенсивности вспышки люминесценции, обусловлен-

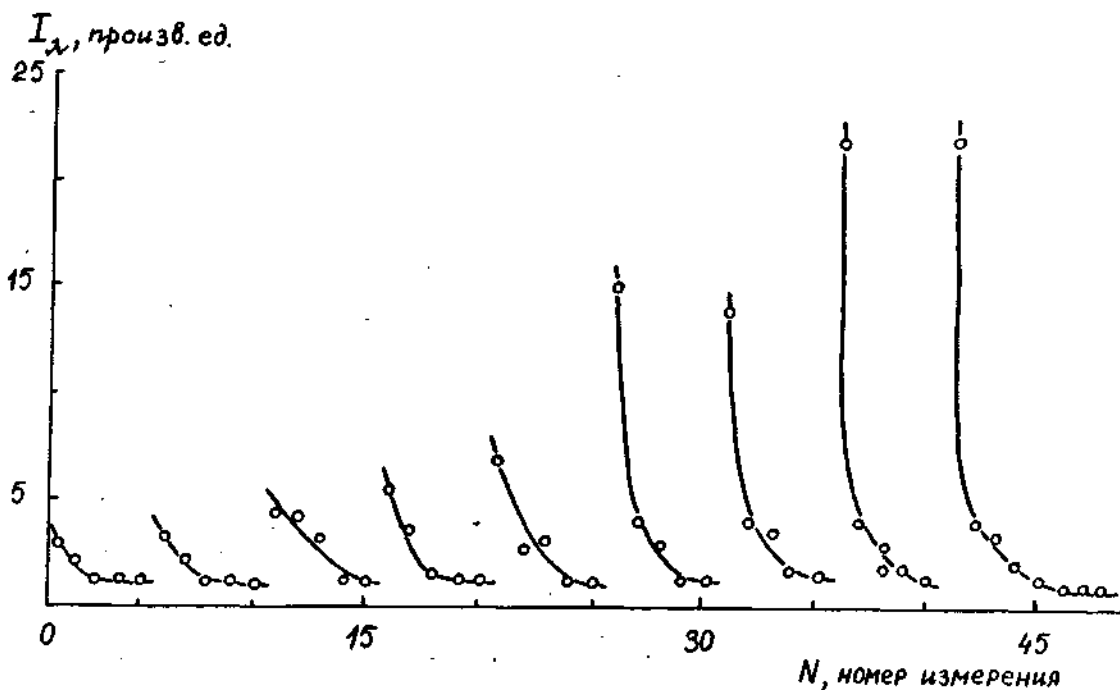


Рис. 6. Зависимость интенсивности (I_λ) электроиндуцированной люминесценции от последовательного воздействия импульсного напряжения на фотопленку РФ-3. После каждых пяти измерений полярность импульсов меняли на противоположную. По оси абсцисс отложен порядковый номер (N) измерения.

ное изменением полярности, не может быть связано только с ростом напряженности эффективного внутреннего поля, а определяется увеличением числа электронно-дырочных пар, участвующих в развитии лавины. Для понимания описанного эффекта важно иметь в виду, что каждое воздействие однополярного импульса электрического поля способствует смещению и локализации носителей заряда у краев микрокристалла, и поэтому при изменении полярности электрического поля эффективность процесса размножения носителей заряда повышается.

Для выяснения влияния ионной поляризации на эффективность электроиндуцированной люминесценции эмульсионных микрокристаллов были проведены эксперименты, в которых образцы подвергались воздействию не только кратковременного импульсного, но и постоянного электрического поля. Источники напряжения были подключены таким образом, что постоянное электрическое поле создавало разность потенциалов на образце до 5 кВ. Суммарная разность потенциалов на образце зависела от полярности импульса напряжения. Полученные результаты представлены в виде зависимости интенсивности электроиндуцированной люминесценции от последовательного действия ряда импульсов поля с интервалом 0,5 мин. на рис. 7. Эксперимент проводился следующим образом. Воздействие первых пяти импульсов исследовали при отсутствии постоянного электрического поля, а последующих - при одновременном наложении постоянного и импульсного полей. Постоянное электрическое смещение, полярность которого была

противоположна импульсному напряжению, вызвало увеличение интенсивности люминесценции (рис. 7, см. результаты 6-11 измерений). Это связано с тем, что постоянное электрическое поле приводит к ионной поляризации микрокристаллов, которая усиливает внешнее импульсное поле. После

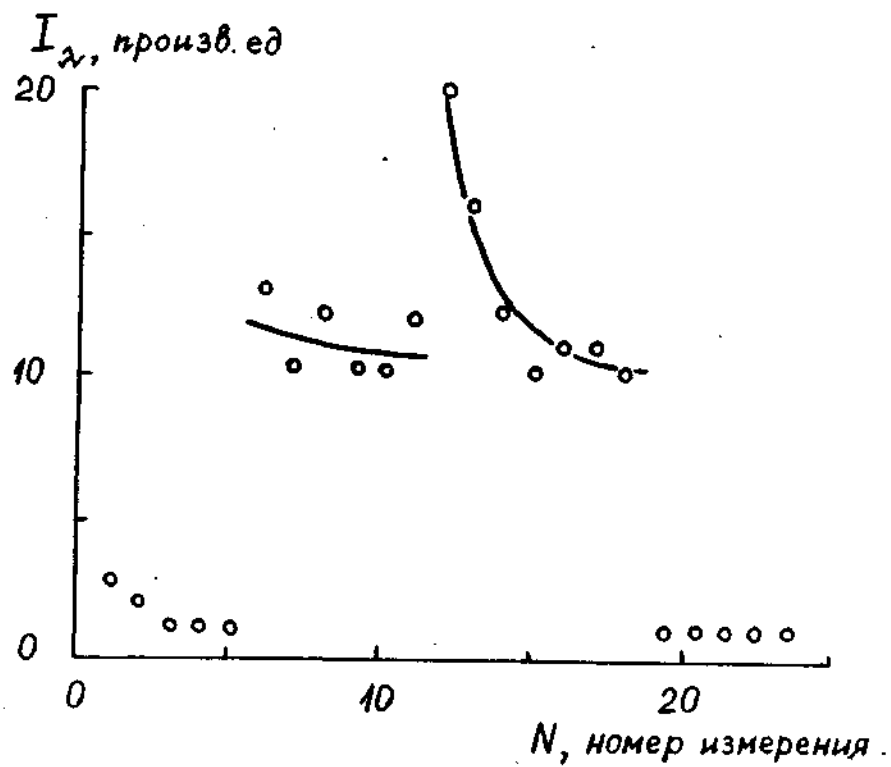


Рис. 7. Зависимость интенсивности (I_λ) электроиндуцированной люминесценции на длине волны 540 нм от последовательного воздействия импульсного и постоянного напряжения на фотопленку РФ-3. По оси абсцисс отложен номер (N) измерения.

11-го импульса была изменена полярность подключения электродов к образцу, что привело к дополнительному увеличению интенсивности люминесценции при последующих 12-14 импульсах, а после 15-го импульса интенсивность свечения совпала с интенсивностью, наблюдаемой от 7-11 импульсов. Аналогичный эффект описан выше (см. рис. б) и связан с увеличением числа первичных электронов, участвующих в развитии лавины. Начиная с 19-го импульса полярность постоянного электрического напряжения совпадала с полярностью импульсного, что привело к полному исчезновению люминесценции. Невозможность возбуждения свечения связана с уменьшением эффективного внутреннего поля микрокристалла из-за ионной поляризации. Сделанный вывод подтверждается тем, что дополнительная инфракрасная подсветка не изменяет действия постоянного электрического поля на электроиндуцированную люминесценцию. Как известно [132, 133], внешнее электрическое поле создает фотоэлектрическое и термоэлектрическое состояния эмульсионных галогенсеребряных микрокристаллов. Из результатов проведенных экспериментов следует, что возникающие в процессе воздействия электрического поля электрическое состояние и низкотемпературная электроиндуцированная люминесценция галогенидов серебра являются конкурентными взаимно исключаящими явлениями.

3.3. Электроиндуцированная люминесценция монокристаллов галогенидов серебра

Несмотря на то, что в настоящее время наиболее вероятным механизмом электроиндуцированной сенсibilизации галогенсеребряных фотоэмульсий следует считать лавинное размножение носителей в сильных электрических полях, вопрос о характере указан-

ного размножения остается открытым. Действительно, размножение носителей может происходить в результате ударной ионизации ионов решетки или же созданных в микрокристалле примесных центров. Простой расчет показывает, что второй процесс требует меньшей энергии, но для его реализации необходимо накопление значительной концентрации продуктов химической сенсibilизации атомно-молекулярной или кластерной дисперсности. Возрастание числа свободных носителей под действием сильного электрического поля эквивалентно увеличению экспозиции фотоэмульсионного слоя, следствием чего является повышение плотности почернения проявленного изображения. При температуре жидкого азота увеличение концентрации неравновесных носителей должно сопровождаться ростом интенсивности рекомбинационного свечения. Однако таким предположениям противоречат результаты сравнительного исследования влияния сильного электрического поля на светочувствительность примитивных и химически сенсibilизированных эмульсии. В работе [84] установлено, что на примитивных эмульсиях величина эффекта повышения чувствительности значительно выше, чем на эмульсиях, подвергнутых химической сенсibilизации, что связывается с рассеянием электронов на примесных центрах.

Для уточнения механизма лавинного размножения была изучена низкотемпературная электроиндуцированная люминесценция галогенсеребряных монокристаллов различного галогенидного состава. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы AgBr , AgBrI и AgCl , выращенные по методу Стокбаргера. Легирование йодом проводилось при добавлении в расплав AgBr и AgCl небольших количеств AgI образцы имели толщину $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ м. В спектрах электроиндуцированной люминесценции монокристаллов AgBr и AgBrI наблю-

даются те же полосы, что и в спектрах фотолюминесценции при возбуждении излучением импульсного азотного лазера ($\lambda = 337 \text{ нм}$). Для примера на рис. 8 приведены спектры фото- и электроиндуцированной люминесценции монокристалла $\text{AgBr} + 0,1 \text{ мол. \% AgI}$. Отметим, что интегральная интенсивность низкотемпературной электроиндуцированной люминесценции всех исследованных монокристаллов значительно выше, чем для фотоэмульсий (\sim в 10^3 раз), что может служить доказательством матричного характера размножения. Сопоставление результатов, представленных на рис. 8 и на рис. 3, свидетельствует о том, что в спектрах фото- и электроиндуцированной люминесценции монокристалла $\text{AgBr} + 0,1 \text{ мол. \% AgI}$ и бромйодсеребряной эмульсии преобладает широкая полоса свечения, обусловленная парными йодными центрами [110]. Поскольку фотолюминесценция в указанных экспериментах возбуждалась светом из области собственного поглощения галогенида серебра, то совпадение описанных спектров дает веское основание предположить, что в сильном электрическом поле размножение носителей происходит за счет ударной ионизации анионов и катионов решетки, а возникающие дырки в дальнейшем локализуются на примесных уровнях излучательной рекомбинации. При этом необходимо иметь в виду, что созданные полем неравновесные носители смещаются к электродам, и их рекомбинация происходит после снятия внешнего напряжения. Движение носителей в поле объемного заряда определяет резкое возрастание интенсивности вспышки электроиндуцированной люминесценции.

Сделанный вывод хорошо подтверждается результатами экспериментов по изучению люминесцентных свойств монокристаллов $\text{AgCl} + 0,1 \text{ мол. \% AgI}$. В отличие от AgBr и AgBrI , спектры фото- и электроиндуцированной люминесценции кристалла AgCl

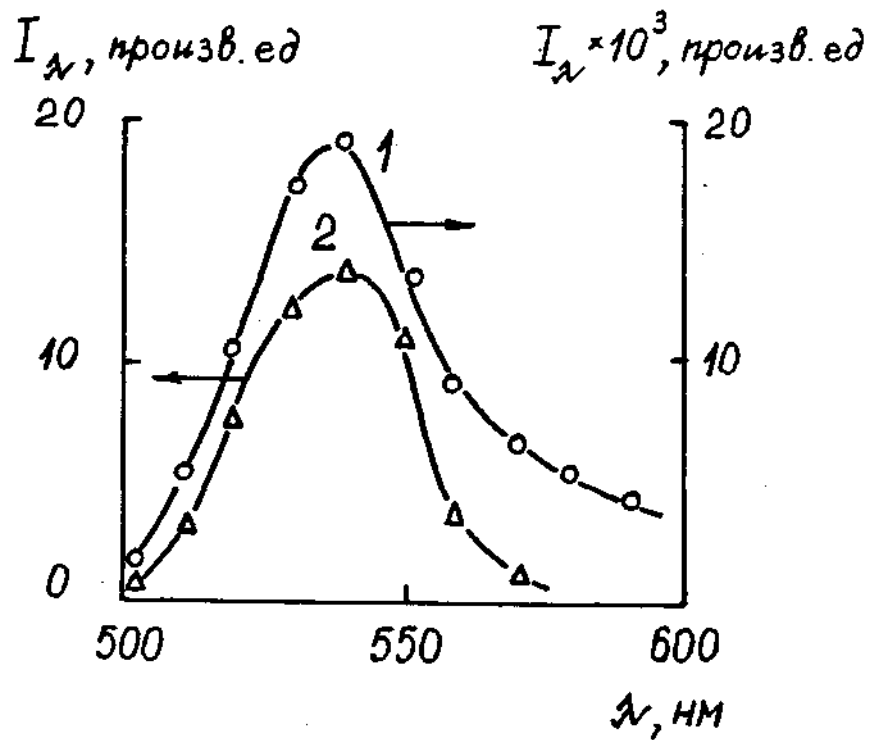


Рис. 8. Спектры фото- (1) и электроиндуцированной (2) люминесценции монокристалла AgBr +0,1 мол. % AgI.

не совпадают (рис. 9). Воздействие внешнего поля приводит к появлению полос, характерных для номинально чистого AgCl, с $\lambda_{\text{max}} = 480$ и 500 нм, которые не наблюдаются в спектре фотолюминесценции (рис. 9, кривые 1 и 2; здесь же на рисунке приведены контуры отдельных полос, полученные по так называемому "эстафетному" методу, описанному в работе [134]). Указанные полосы обусловлены неконтролируемой примесью ионов брома и преднамеренно введенной примесью ионов йода (свечение локализованных на примесях экситонов). Как было установлено ранее [135, 136], наблюдаемая при $4,2$ К полоса с $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм обусловлена излучением автолокализованного экситона, $\text{Ag}^{2+}e$.

При поглощении света хлористым серебром автолокализованный экситон возникает в результате рекомбинации свободного электрона (e) с автолокализованной дыркой (Ag^{2+}). Появление интенсивного низкотемпературного ($T = 77$ К) свечения автолокализованных экситонов в монокристаллах AgCl при действии сильного ($E > 10^6$ В/см) электрического поля однозначно свидетельствует о размножении носителей заряда, связанном, в частности, с ударной ионизацией находящихся в узлах решетки катионов Ag^+ . При обычных (не лазерных) плотностях возбуждения люминесценция автолокализованных экситонов в AgCl наблюдается только в областях $T < 40$ К [110]. Возникновение полосы электроиндуцированной люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм даже при $T = 77$ К указывает на высокую концентрацию создаваемых в сильных электрических полях автолокализованных дырок (Ag^{2+}) и свободных электронов, излучательная рекомбинация которых обуславливает появление свечения автолокализованных экситонов. Дополнительным доказательством размножения носителей в сильном поле за счет ударной ионизации анионов и катионов решетки гало генида

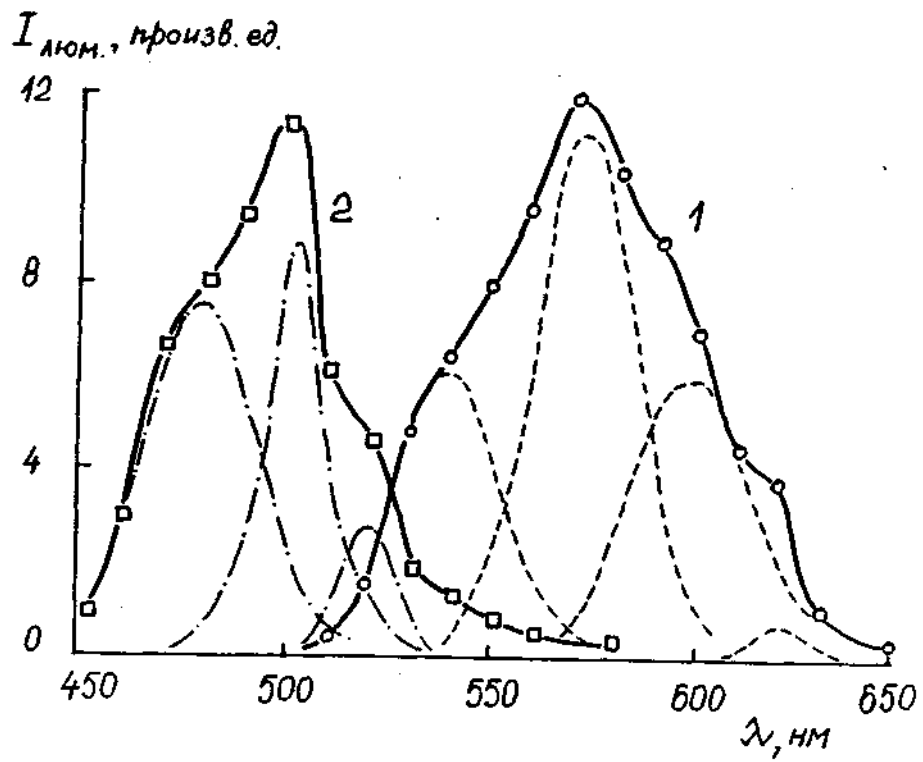


Рис. 9. Спектры фото- (1) и электроиндуцированной (2) люминесценции монокристалла $\text{AgCl} + 0,1 \text{ мол. \% AgI}$.

серебра является также и тот факт, что при пороговом характере зависимости интенсивности (I_λ) люминесцентной вспышки от напряженности внешнего электрического поля (рис. 10) пороговое значение, $E_{п}$, значительно меньше для монокристаллов, чем для фотоэмульсий (сравни рис. 4, кривая 1 и рис. 10).

Размноженные полем электроны участвуют не только в излучательной рекомбинации с дырками, но и в образовании скрытого фотографического изображения. Одинаковый характер процессов, приводящих к увеличению концентрации неравновесных носителей заряда в явлениях электроиндуцированной люминесценции и сенсбилизации подтвержден и при сопоставлении зависимостей I_λ и η от напряженности приложенного к фотоэмульсионному слою электрического поля. Как и следовало ожидать, возрастание I_λ наблюдается только при напряженностях электрического поля, превышающих некоторое пороговое значение, а характер зависимостей $I_\lambda = f(E)$ и $\eta = f(E)$ одинаков (рис. 11).

3.4. Особенности люминесценции галогенидов серебра при импульсном возбуждении электрическим полем и излучением лазера

Действие импульсного электрического поля на фотолюминесценцию галогенидов серебра зависит от степени синхронизации моментов включения возбуждающего излучения и импульса напряжения, а также от концентрации неравновесных носителей, созданных светом. Для выяснения особенностей люминесценции при таком возбуждении был проведен следующий эксперимент. Люминесценцию фотопленки РМ-1 возбуждали излучением азотного лазера, а электрическое поле включали в различные моменты высвечивания вспышки

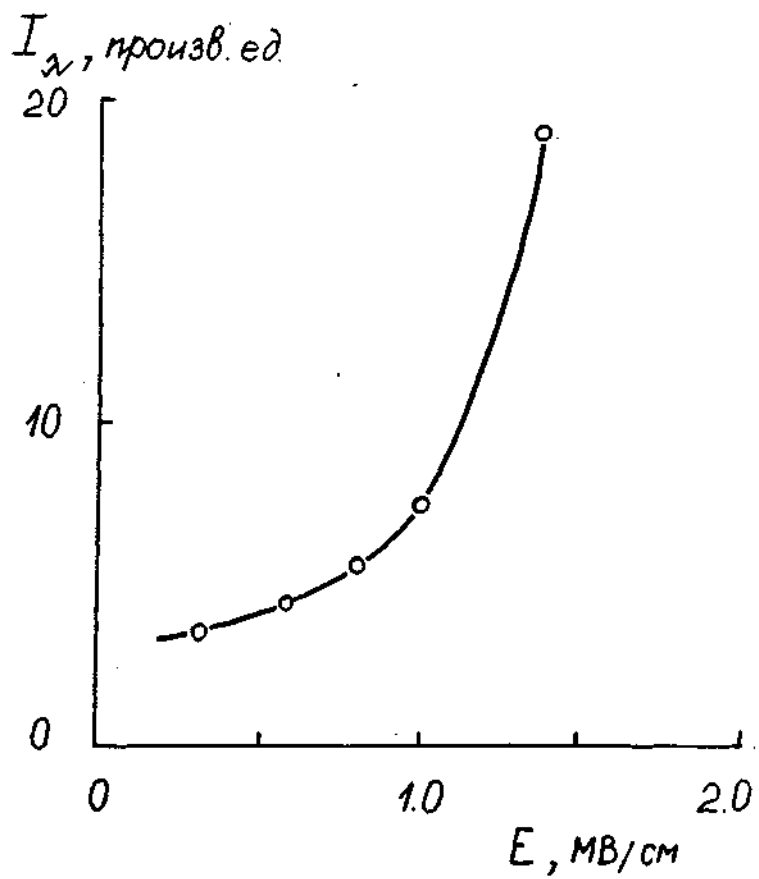


Рис. 10. Зависимость интенсивности (I_{λ}) электроиндуцированной люминесценции монокристалла $\text{AgCl} + 0,1$ мол. % AgI от напряженности (E) электрического поля. $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм.

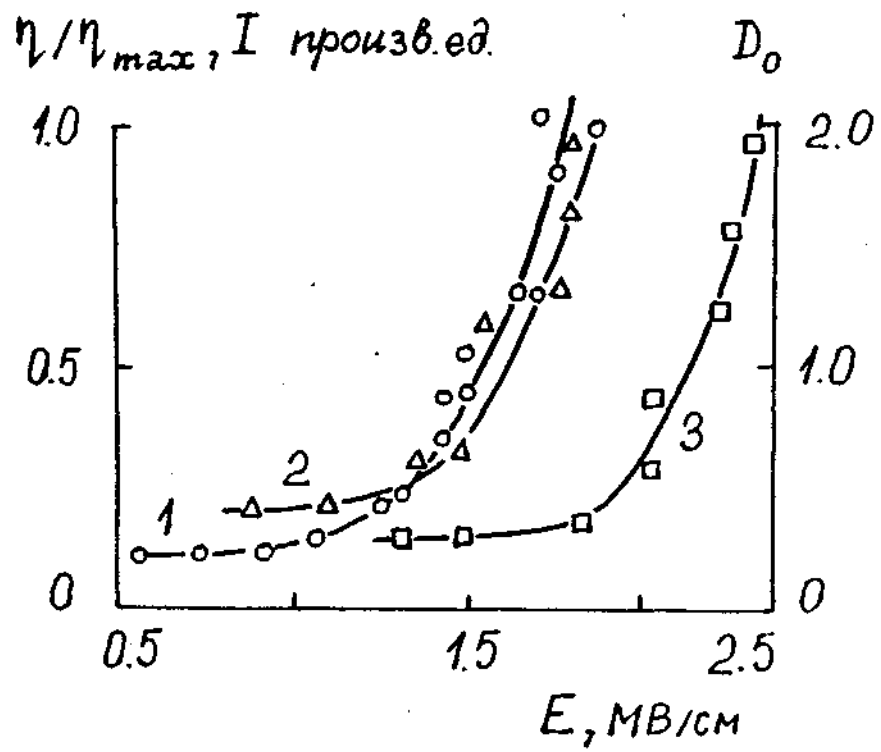


Рис. 11. Зависимости интенсивности электроиндуцированной люминесценции (1), величины $\frac{\eta}{\eta_{\max}}$ (2) и плотности вуали (3) от напряженности приложенного к фотоэмульсионному слою поля.

фотолюминесценции. Оказалось, что если импульс напряжения прикладывается к слою фотографической эмульсии, когда регистрируется дальняя стадия затухания фотолюминесценции, то, независимо от уровня ультрафиолетового возбуждения и амплитуды поля, происходит сложение мгновенных значений интенсивностей фото- (I_1) и электроиндуцированной (I_2) люминесценции (рис. 12). Если же импульс напряжения подается в моменты, соответствующие начальной стадии вспышки фотолюминесценции, то действие поля уже зависит от интенсивности возбуждающего света. Так, при повышении указанного уровня на три порядка эффект стимулирования свечения полем (рис. 13) сменяется эффектом гашения (рис. 14). На начальных стадиях разгорания вспышки фотолюминесценции суммарное действие фото- и электровозбуждения супераддитивно. Важно подчеркнуть, что увеличение интенсивности фотолюминесценции под действием импульса поля наблюдается при тех экспозициях, которые соответствуют образованию центров скрытого фотографического изображения (рис. 12, 13).

Результаты описанной серии экспериментов хорошо согласуются с развиваемыми представлениями об ударном механизме размножения носителей заряда в галогенидах серебра во внешнем электрическом поле [92, 135]. В случае высокой концентрации созданных светом электронно-прочных пар ($\sim 10^4$ пар в одном эмульсионном микрокристалле среднего размера 1 мкм) происходит экранирование внешнего электрического поля в результате поляризации микрокристалла, и эффективное внутреннее поле в микрокристалле оказывается недостаточным для осуществления ударной ионизации ионов кристаллической решетки. Поэтому внешнее поле будет только смещать электроны и дырки к противоположным граням микрокристаллов с возможной локализацией их на глубоких ло-

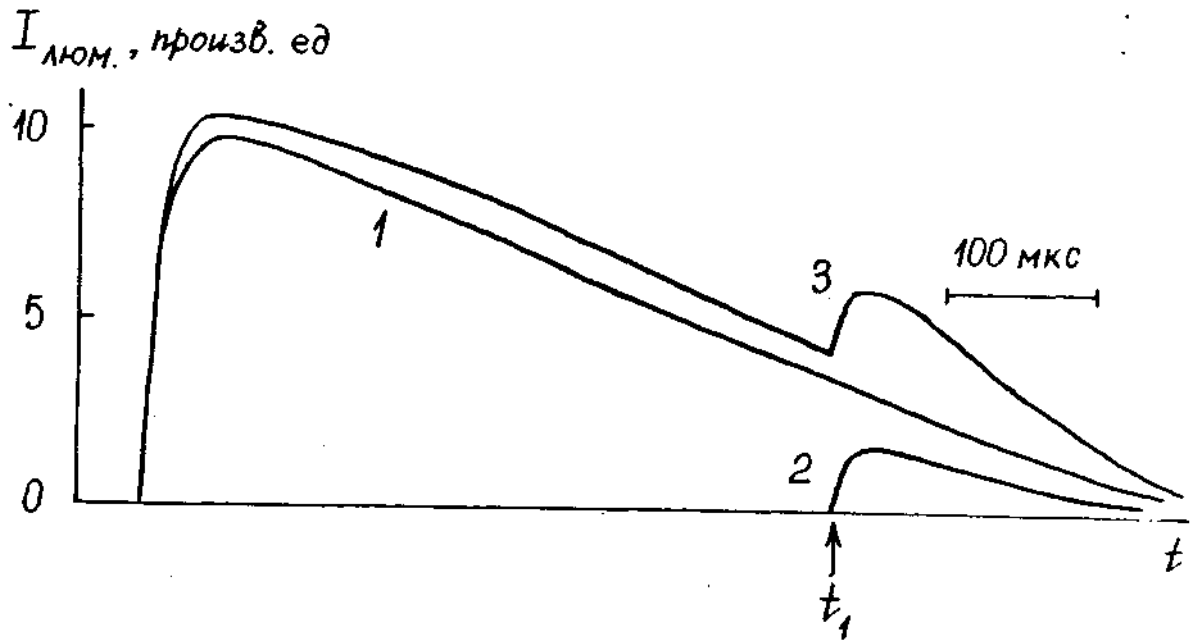


Рис. 12. Временная зависимость интенсивности (I_{λ}) люминесценции ($\lambda_{\text{max}} = 540$ нм) бромйодсеребряных микрокристаллов фотопленки РМ-1 при импульсном возбуждении излучением лазера (1) и электрическим полем (2). Кривая 3 - изменение интенсивности фотолюминесценции при дополнительном включении импульсного электрического поля; t_1 - момент включения поля.

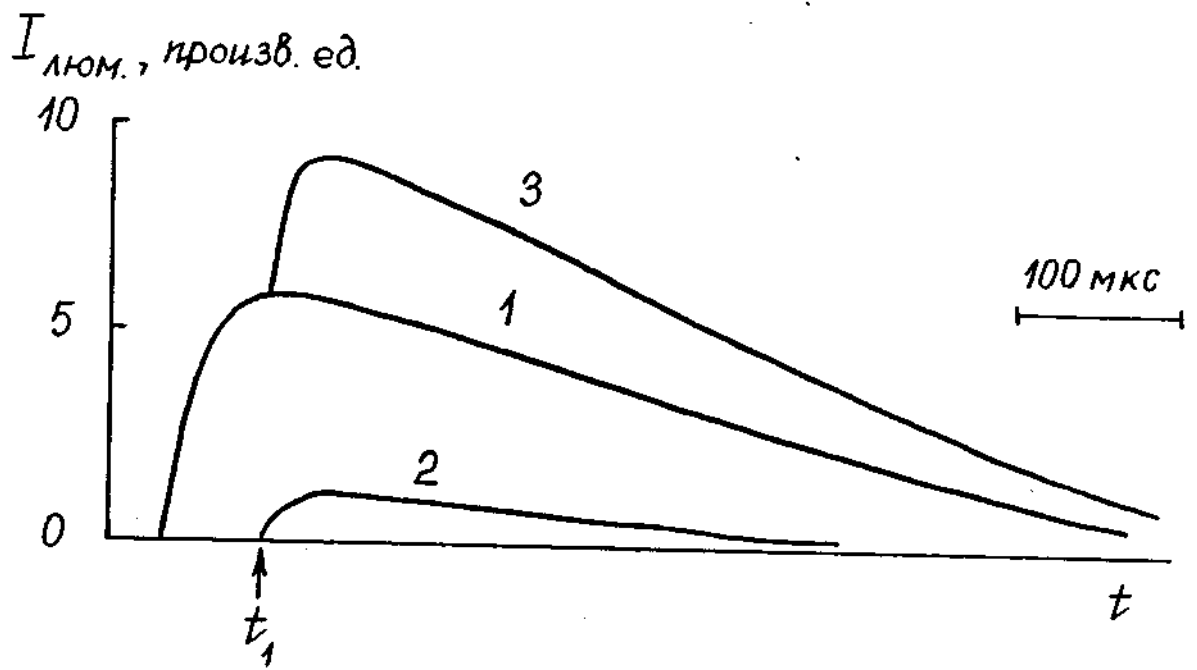


Рис. 13. То же, что на рис. 2.

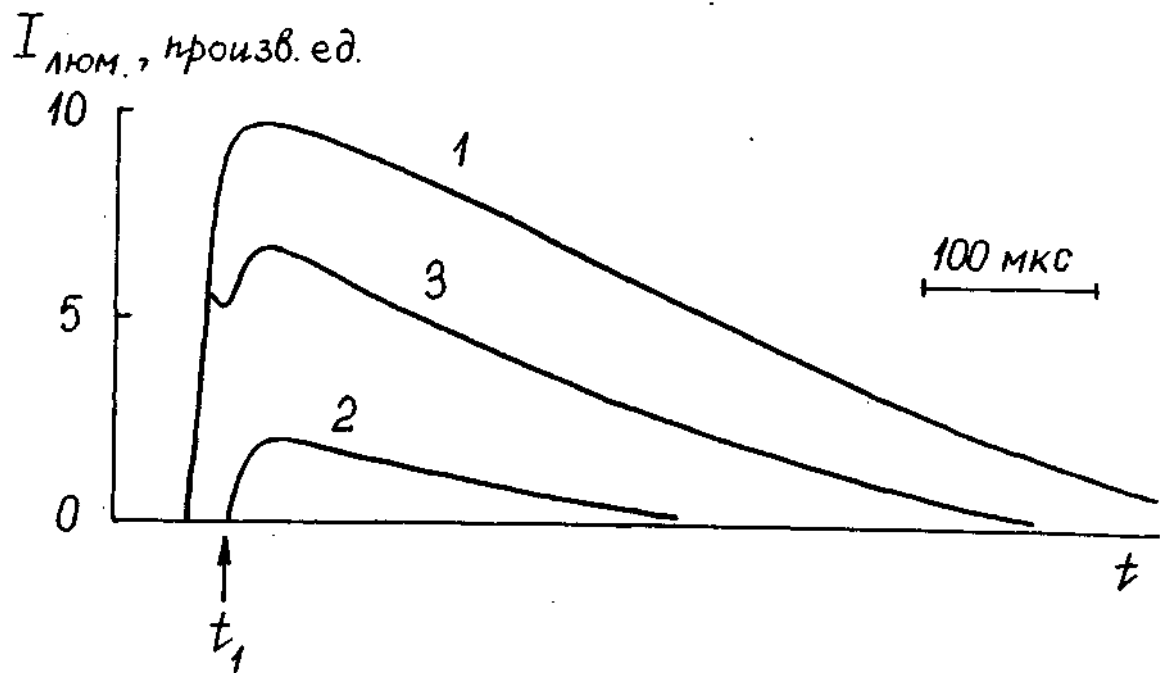


Рис. 14. То же, что на рис. 2, 13, но интенсивность лазерного возбуждения увеличена в 10 раз.

вушках, что приведет к снижению актов излучательной рекомбинации и, как следствие, - к гашению люминесценции (рис. 14). При комнатной температуре описанный процесс может сопровождаться отрицательным эффектом поля. Если же в микрокристалле имеется относительно небольшая концентрация неравновесных электронов и дырок (например, при малых уровнях возбуждения, когда в каждом микрокристалле создается 10-100 электронно-дырочных пар, или же на дальних стадиях затухания фотолюминесценции при любом из использованных нами уровней возбуждения), то возможно размножение носителей заряда в сильном электрическом поле, что сопровождается вспышкой электроиндуцированной люминесценции (рис. 12, 13).

Для количественной оценки действия поля в рассматриваемом случае удобно ввести следующие величины:

I_1' - интенсивность фотолюминесценции в момент (t_1) включения электрического поля;

I_2 - максимальная интенсивность электроиндуцированной люминесценции;

I_3 - максимальная интенсивность суммарного свечения, когда электрическое поле действует на определенной стадии высвечивания фотолюминесценции.

Как отмечалось выше, в случае слабого уровня возбуждения при действии импульсного поля на начальной стадии вспышки фотолюминесценции

$$I_3 > I_1' + I_2$$

а на дальней стадии затухания свечения

$$I_3 = I_1' + I_2$$

Указанное соотношение величин I_1' , I_2 и I_3 в первом и во втором случаях, очевидно, связано со следующей причиной. Как известно, свечение парных йодных центров в бромйодсеребряных микрокристаллах происходит либо в результате рекомбинации свободного электрона с локализованной на парном йодном центре дыркой, либо при рекомбинации с этой дыркой локализованного на некотором центре электрона [136]. Излучение по обоим механизмам приводит к появлению близких по спектральному положению полос люминесценции, находящихся в зеленом участке спектра, причем, излучение на дальних стадиях затухания связано, в основном, с донорно-акцепторной рекомбинацией.

Описанные выше механизмы возникновения зеленой люминесценции бромйодсеребряных микрокристаллов позволяют объяснить характер воздействия электрического поля на фотолюминесценцию. Действительно, для начальной стадии вспышки фотолюминесценции характерно протекание процессов перераспределения электронов и дырок по мелким и глубоким ловушкам. С мелких ловушек носители заряда могут быть освобождены электрическим полем и включены в процесс лавинного размножения. Поэтому в данном случае

$$I_3 > I_1' + I_2$$

На дальних же стадиях затухания свечение возникает при рекомбинации локализованного электрона с локализованной дыркой. Если используемое в наших экспериментах поле не может повлиять на рекомбинацию донорно-акцепторных пар, связанных кулоновской силой, то условия размножения носителей заряда в сильном электрическом поле не будут существенно отличаться от тех, которые соответствуют невозбужденному микрокристаллу. В этом случае наблюдается сложение интенсивностей фото- и электроиндуцированной люминесценции, то есть

$$I_3 = I_1' + I_2$$

Исследование люминесценции монокристалла $\text{AgCl} + 0,1 \text{ мол. \% AgI}$ при импульсном возбуждении излучением лазера и электрическим полем позволило выявить некоторые особенности. Установлено, что при любом из использованных уровней возбуждения

$$I_3 > I_1' + I_2$$

и, кроме того, это соотношение выполняется для любого интервала (Δt) между моментом включения лазерного излучения и подачи импульса напряжения (естественно, что Δt выбирается меньшим, чем продолжительность вспышки фотолюминесценции). Следовало ожидать, что одновременное совместное действие импульсов света и поля приведет к независимому возбуждению голубого свечения матрицы AgCl , а также зеленой люминесценции парных йодных центров и центров, имеющих в "самоактивированных" [137] образцах AgCl . Однако, при указанном способе возбуждения наблюдается свечение, отличное от рассмотренного. Для выяснения механизма этого явления монокристалл облучали одиночными импульсами света, а затем подавали импульс поля с различными задержками ($\Delta t = 0$ ч 1000 мкс).

На рис. 15 приведены зависимости I_3 от длины волны для двух интервалов Δt : $2,0 \cdot 10 \text{ мкс}$ (начальная стадия вспышки фотолюминесценции, кривая 1) и $5,0 \cdot 10^2 \text{ мкс}$

(стадия затухания вспышки фотолюминесценции, кривая 2). Оказалось, что при изменении Δt происходит перераспределение интенсивности в полосах люминесценции, и при увеличении Δt резко возрастает интенсивность полосы, обусловленной парными йодными центрами,

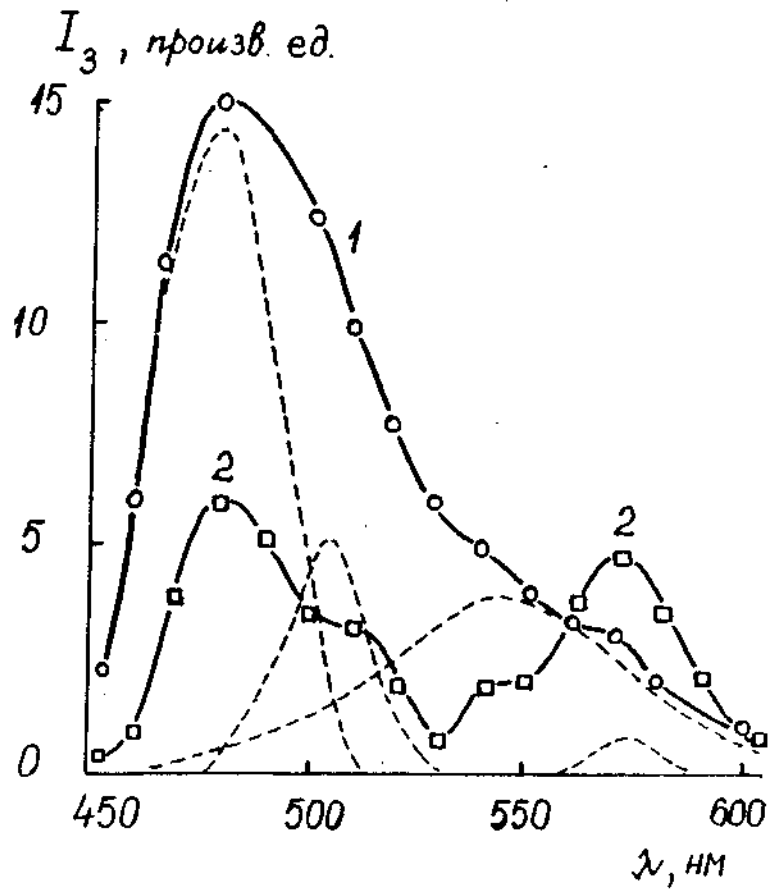


Рис. 15. Спектральное распределение величины I_3 у монокристалла $\text{AgCl} + 0,1$ мол. % AgI для двух интервалов Δt (мкс): $2,0 \cdot 10^1$ (1) и $5,0 \cdot 10^2$ (2).

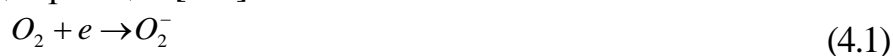
а при $\Delta t = 500$ мкс наблюдается свечение в голубом и зеленом участках спектра, сравнимое по интенсивности.

Приведенные результаты можно объяснить следующим образом. После облучения образца импульсным излучением лазера создается достаточно высокая концентрация электронов и дырок, которые захватываются различными центрами, отличающимися концентрацией, сечением захвата и рекомбинации для носителей заряда, а также энергией термического освобождения с них носителей заряда. В процессе перераспределения носителей заряда по уровням включаются различными каналами рекомбинации. На поздних стадиях затухания фотолюминесценции преобладает излучательная рекомбинация электронов с локализованными на парных йодных центрах дырками (полоса с $\lambda_{\text{max}} = 570$ нм), что подтверждается наличием в указанной полосе вспышки люминесценции при инфракрасной подсветке. Внешнее поле создает дополнительную концентрацию электронов и смещает неравновесные носители заряда к электродам, но не способно освободить дырки. Поэтому при снятии поля электроны, в основном, рекомбинируют с этими локализованными дырками, что приводит к повышению интенсивности свечения парных йодных центров по сравнению с люминесценцией, определяемой остальными каналами рекомбинации. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 14 и 15, позволяют предположить, что наибольшей эффективностью обладают уровни, обуславливающие люминесценцию с $\lambda_{\text{max}} = 480$ и 570 нм. Указанные каналы рекомбинации можно назвать "быстрыми" и "медленными", соответственно, а временное разрешение спектров фото- и электроиндуцированной люминесценции позволяет оценить время туннельной перелокализации дырки на парный йодный центр.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ "ИЗОЛЯЦИОННОГО" МЕХАНИЗМА СУПЕРСЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

В настоящее время известен целый ряд приемов повышения эффективности спектральной сенсibilизации фотографических слоев при помощи дополнительного введения в окрашенную эмульсию различных органических соединений. Если при этом добавленное вещество не сенсibilизирует в области поглощения основного красителя и суммарное действие обеих компонент суперрадикативно, то такое вещество называют суперсенсibilизатором, а явление возрастания спектральной чувствительности - суперсенсibilизацией [1, с. 265].

Процесс спектральной сенсibilизации фотографических эмульсий условно может быть разделен на две стадии - возникновение электрона в эмульсионном микрокристалле после поглощения света адсорбированным красителем (Кр) и участие этого электрона в образовании скрытого фотографического изображения. Молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности микрокристаллов фотографических эмульсий, могут захватывать генерируемые светом электроны из зоны проводимости галогенида серебра [138, 139]. В присутствии влаги возможно протекание следующих реакций [140]:



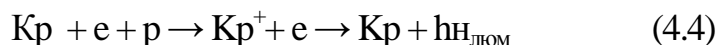
Реакции 4.1 - 4.3 уменьшают вероятность создания каталитически активных центров в галогениде серебра, что существенно влияет на процессы образования скрытого изображения, старения и сохраняемости фотографических материалов [141]. Совершенно ясно, что указанное уменьшение концентрации электронов в зоне проводимости микрокристаллов галогенида серебра за счет десенсibilизирующего действия кислорода должно приводить к уменьшению интенсивности низкотемпературной рекомбинационной люминесценции.

Известно также [142, 11], что молекулярный кислород в основном состоянии эффективно тушит как флуоресценцию, так и фосфоресценцию органических молекул. Поэтому свечение некоторых сенсibilизирующих красителей, адсорбированных на поверхности микрокристаллов фотографических эмульсий, частично погашено кислородом. Таким образом, если изолировать поверхность эмульсионных микрокристаллов от взаимодействия с кислородом и влагой, то можно ожидать увеличения концентрации электронов в зоне проводимости галогенида серебра и на возбужденных уровнях адсорбированных красителей и, как следствие этого, - возрастания интенсивности низкотемпературного свечения галогенида серебра и красителей. Следует ожидать, что при комнатной температуре изоляция поверхности микрокристаллов от окружающей среды может повлиять на эффективность спектральной сенсibilизации.

В работах [143-145] было предложено вводить в фотографическую эмульсию гидрофобные вещества, которые образуют "изоляционную" прокладку между поверхностью микрокристалла и связующим. Наличие такой прокладки, действительно, способствует повышению эффективности спектральной

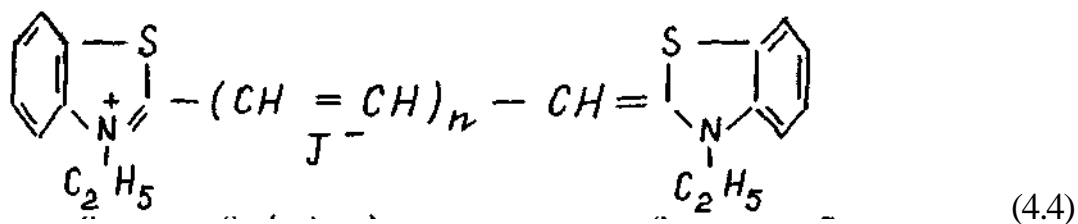
сенсibilизации фотографического процесса, а также увеличению интенсивности возбуждаемой по рекомбинационному механизму низкотемпературной люминесценции галогенида серебра и адсорбированного красителя [143].

Свечение красителя возникает по схеме



где e и p - электрон и дырка, созданные при возбуждения светом из области собственного поглощения галогенида серебра.

В качестве "изолирующих" веществ были выбраны следующие органические соединения: С,N - дифенилнитрон (I); С -(О-хлорфенил), N -фенилнитрон (II); С -фенил, N -(n-толил) нитрон (III); С -(n-глетоксифенил), N -(n -толил) нитрон (IV); С -(О-хлорфенил), N -(n -толил) нитрон (V); а также азо- и азоксибензол. Фотографические и люминесцентные исследования проводили на примитивных монодисперсных AgBr-эмульсиях (микрочастицы имели октаэдрическую огранку и средний размер 0,07 мкм, концентрация желатины 3%, содержание AgBr 0,2 моль/л), полученных методом контролируемой двухструнной эмульсификации при $p_{\text{Br}} = 1,5$. Спектральную сенсбилизацию осуществляли введением тиаполикарбоданинов следующей формулы:



с различной длинен (n) полиметиновой цепи. Сенсбилизующие красители и суперсенсбилизаторы вводили в эмульсию в виде спиртовых растворов в концентрациях, соответственно, $5 \cdot 10^{-5}$ моль/ моль AgBr и (0,01 ч 1,0) 10^{-2} моль/ моль AgBr.

Для выяснения роли различных нитронов в процессах суперсенсбилизации были проведены предварительные эксперименты по влиянию указанных соединений на люминесцентные свойства водно-желатиновых растворов спектральных сенсбилизаторов. На рис.

16 и 17 для примера приведены спектры возбуждения люминесценции красителей в 10% растворах желатины до (рис. 16, 17, кривые 1) и после (рис. 16, 17, кривые 2). Из представленных результатов видно, что добавление в желатиновый раствор красителей С, N - дифенилнитрона приводит к гипсохромному сдвигу полосы возбуждения люминесценции красителей. Такой результат может быть объяснен следующим образом. В гомогенной желатиновой среде часть энергии молекул красителя расходуется на связь с молекулами желатины, а нитроны, в силу своей гидрофобности, уменьшают эффективность межмолекулярного взаимодействия красителей и желатины. Можно предположить, таким образом, что уже в гомогенной среде происходит "изоляция" молекул красителя от желатины.

Далее было исследовано влияние гидрофобных соединений на люминесцентные свойства примитивных AgBr - эмульсий. Изученные органические соединения оказывают неодинаковое влияние на люминесцентные свойства AgBr - эмульсий, и на рис. 18 для примера, приведены спектры люминесценции указанных эмульсий при введении С, N - дифенилнитрона в различных концентрациях. Оказалось, что концентрационная зависимость эффекта повышения интенсивности оранжевой люминесценции носит экстремальный характер для всех гидрофобных веществ, а максимальный эффект наблюдается для азоксибензола.

Гидрофобные органические соединения отличаются от известных суперсенсибилизаторов слабыми электроно- и дырочноакцепторными свойствами и характеризуются относительно большими-электрохимическими потенциалами окисления и восстановления в растворах. Для выяснения характера адсорбции указанных соединений на поверхности микрокристаллов (то есть является ли "изоляционная

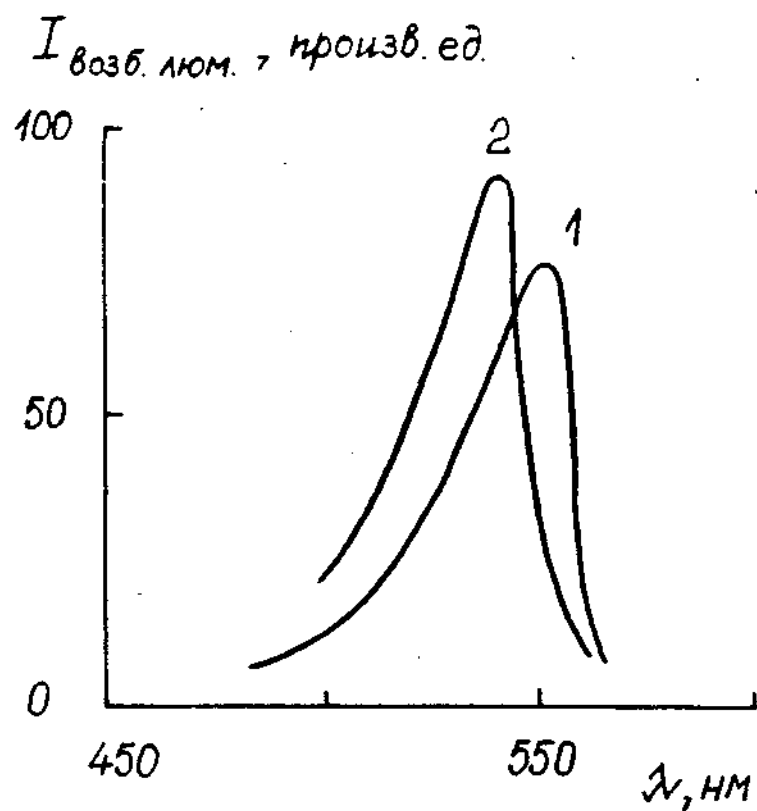


Рис. 16. Спектры возбуждения люминесценции желатинового раствора 2,2 - диэтилтиокарбонийодида до (1) и после (2) дополнительного введения С, N -ди-фенилнитрона. $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ нм}$.

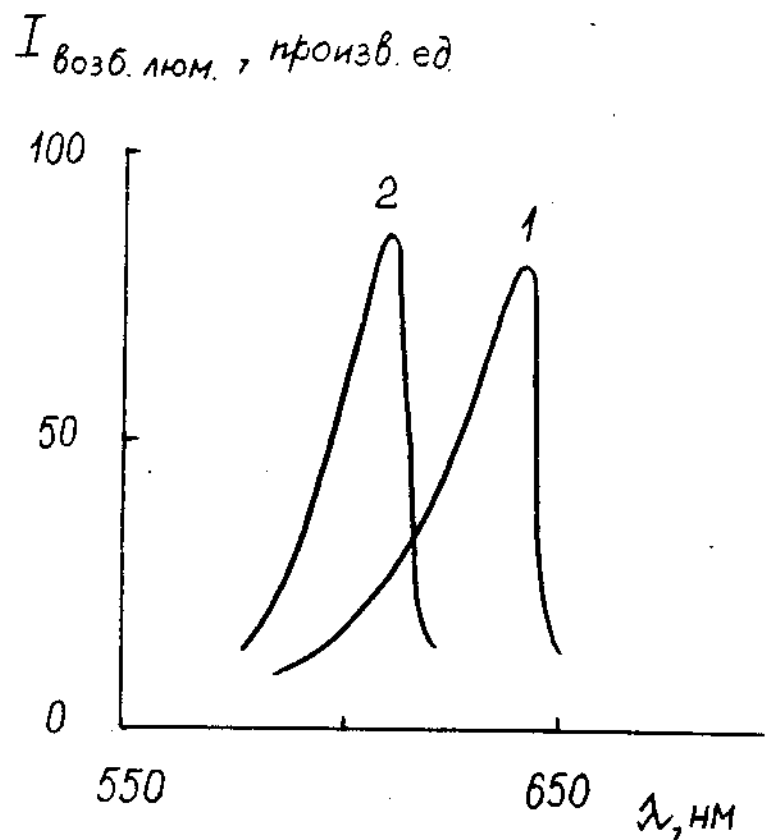


Рис. 17. Спектры возбуждения люминесценции желатинового раствора пиридиновой соли 3,3'-ди-г-сульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианинбетаина до (1) и после (2) дополнительного введения С, N-дифенилнитрона. $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ нм}$.

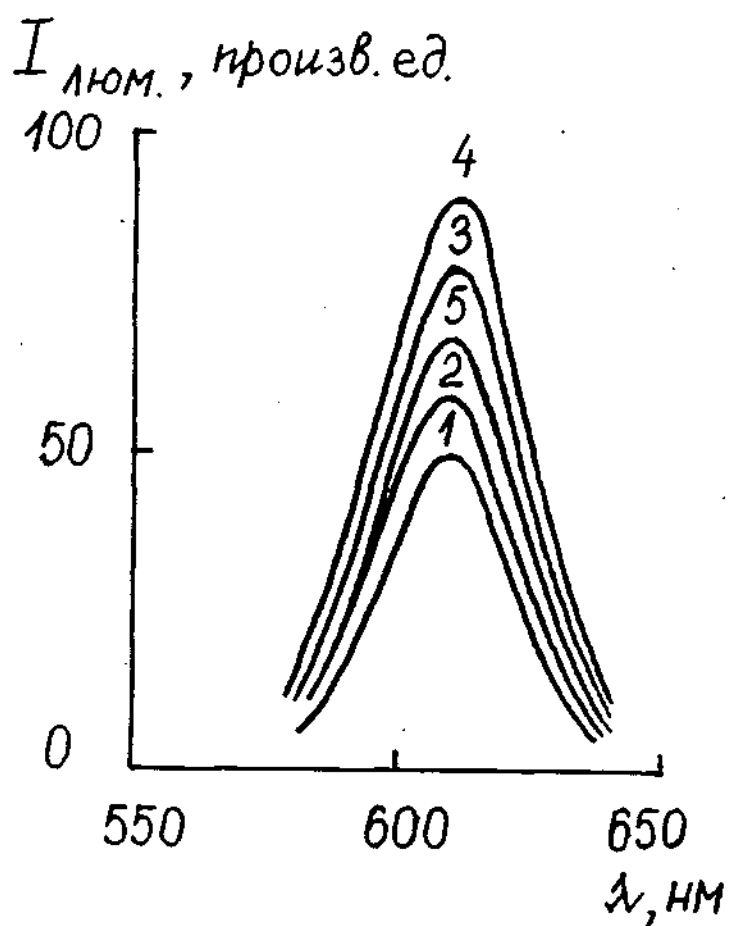


Рис. 18. Спектры люминесценции АдВг -эмульсии до (1) и после (2-5) введения С, N -дифенилнитрона в различных концентрациях (моль/моль АдВг). $I_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$. 1 - контрольный образец; 2- $3 \cdot 10^{-4}$; 3 10^{-3} ; 4- $3 \cdot 10^{-3}$; 5- 10^{-2} .

прокладка сплошной) были проведены следующие эксперименты, результаты которых представлены на рис. 19 и 20. Как видно на рис. 19а и 19б, присутствие С,N -дифенилнитрона в примитивной AgBr -эмульсии не изменяет характера тушащего действия метилвиологена на люминесценцию. Известно, что метилвиологен является мощной ловушкой электронов и эффективным тушителем люминесценции, в особенности, при возбуждении светом из области собственного поглощения AgBr. Из рис. 19а следует, что С,N -дифенилнитрон не препятствует проникновению молекул метилвиологена к поверхности микрокристаллов галогенида серебра.

На рис. 20б показана эволюция спектров люминесценции AgBr -эмульсии, подвергнутой химической сенсibilизации в течение 2 часов в присутствии С,N -дифенилнитрона. Для сравнения на рис. 20а приведены спектры люминесценции контрольной эмульсии без нитрона. Как следует из представленных данных, результаты оказались одинаковыми, то есть введение нитрона не сказалось на кинетике созревания AgBr -эмульсии. Кроме того, следует подчеркнуть, что созревание, несмотря на наличие "изолирующей" прокладки, протекает практически с той же скоростью. Следовательно, оболочка из С,N -дифенилнитрона не является сплошной.

Несомненный интерес представляет сравнительное исследование указанных органических соединений с различной степенью гидрофобности. На рис. 21 приведены спектры люминесценции AgBr -эмульсии, содержащей различные нитроны в концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ моль/ моль AgBr. Все нитроны способствуют увеличению интенсивности (I) оранжевой люминесценции AgBr -эмульсий ($\lambda_{\max} = 610$ нм), хотя возрастание I при использовании различных нитронов не одинаков.

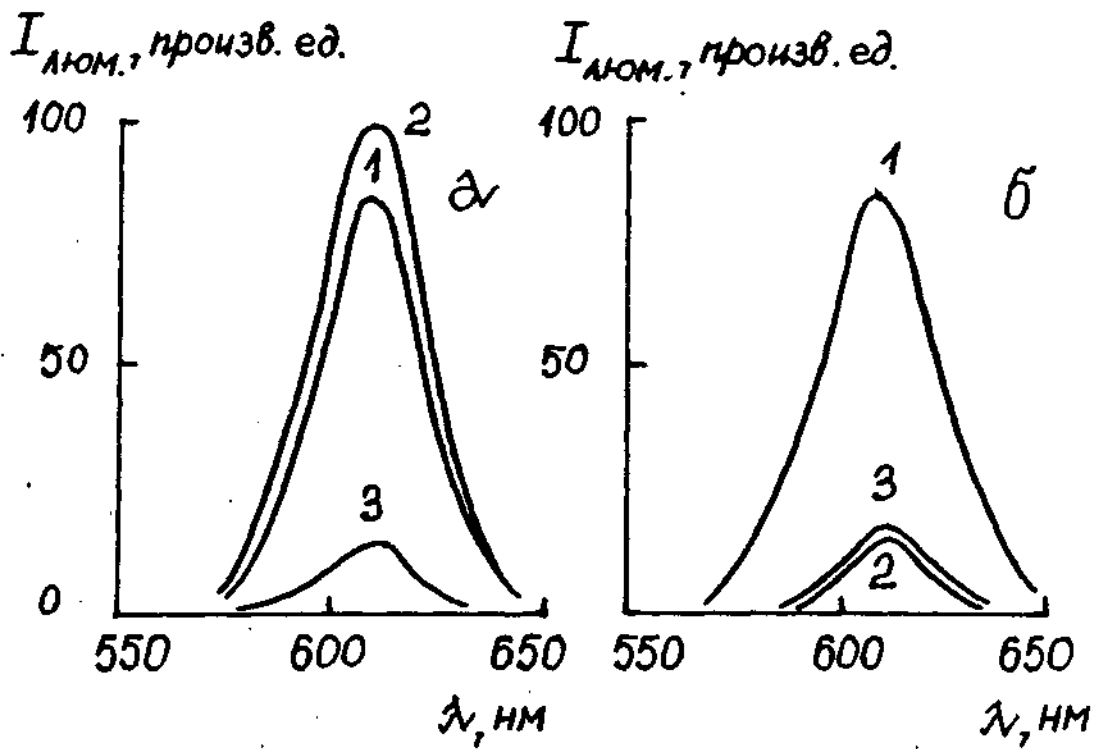


Рис. 19. Спектры люминесценции AgBr -эмульсии до (1) и после (2,3) последовательного введения растворов С, N -дифенилнитрона и метилвиологена (а) и метилвиологена, а затем С, N -дифенилнитрона (б). Концентрации С, N -дифенилнитрона и метилвиологена $3 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-5} моль/моль AgBr, соответственно

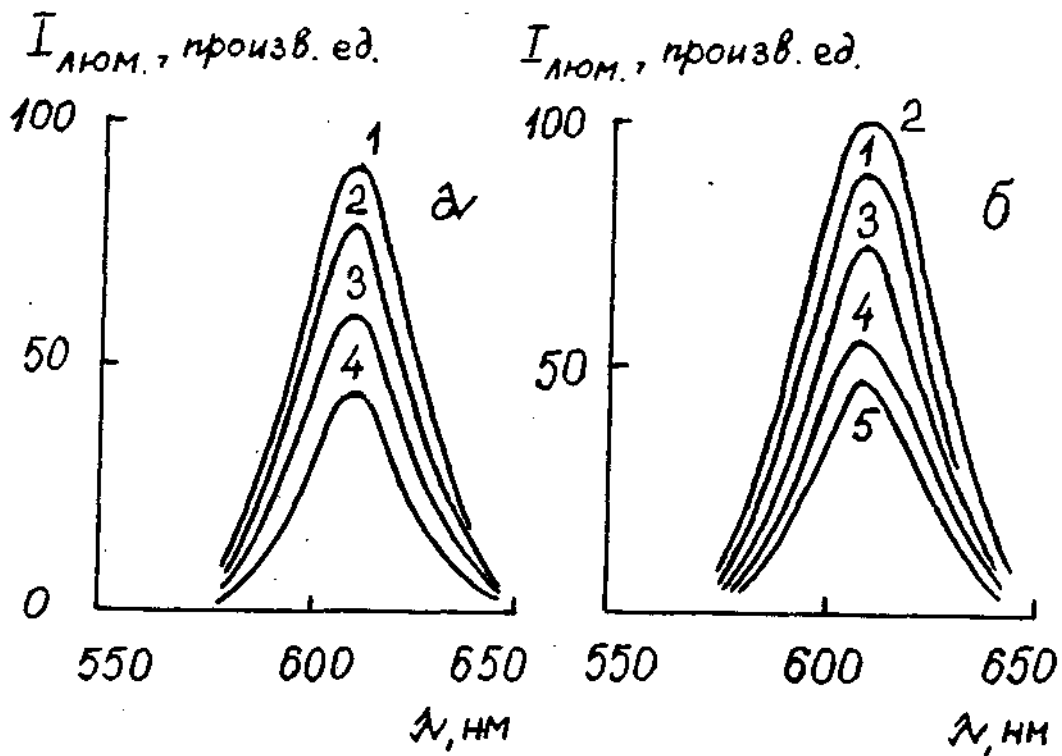


Рис. 20. Спектры люминесценции AgBr -эмульсии без C,N-дифенилнитрона (а) и с дополнительным введением C,N -дифенилнитрона (б) ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgBr). Кривые 2,3,4 на рис. (а) и 3,4,5 на рис. (б) соответствуют 30, 60 и 120 минутам созревания.

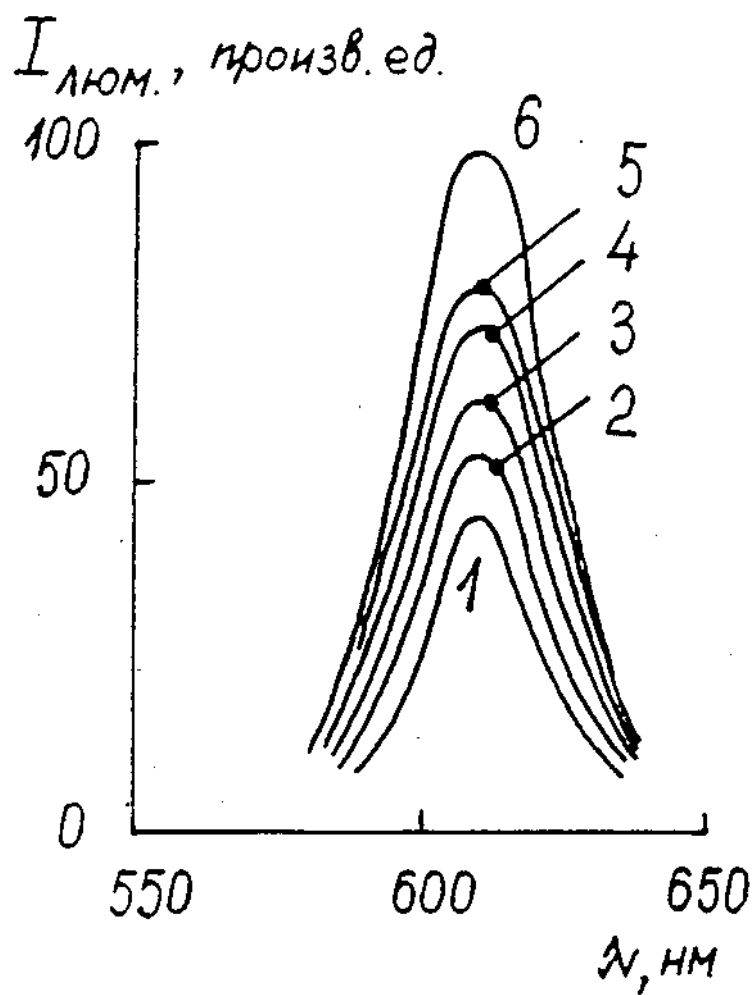


Рис. 21. Спектры люминесценции AgBr -эмульсии до (1) и после (2-6) введения различных (I-V) нитронов: 1 - контрольный образец; 2 - I; 3 - II; 4 - III; 5 - IV; 6 - V.

Кроме того, было установлено, что в этом же случае происходит и возрастание интенсивности вспышки свечения, стимулируемой инфракрасным светом. Такой результат согласуется с предположением о том, что гидрофобные вещества, адсорбированные на поверхности эмульсионных микрокристаллов, препятствуют потере фотоэлектронов по реакциям 4.1 - 4.3 и тем самым увеличивают интенсивность низкотемпературной рекомбинационной люминесценции и величину локализованной на глубоких ловушках светосуммы.

Аналогичный результат получен и для спектрально сенсibilизированных эмульсий - добавление спиртовых растворов различных нитронов приводит к повышению интенсивности, как оранжевого свечения галогенида серебра, так и флуоресценции адсорбированного красителя. Для примера на рис. 22 приведены спектры люминесценции AgBr -эмульсии, сенсibilизированной 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианиниодидом и содержащей гидрофобные соединения I - V. На рис. 23 - 26 приведены спектры свечения бромосеребряных эмульсий, сенсibilизированных 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодидом (рис. 23), 3,3'-диэтилтиадикарбоцианиниодидом (рис. 24), 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианиниодидом (рис. 25) и 3,3'-диэтилтиатетракарбоцианиниодидом (рис. 26) и содержащих некоторые из исследованных нитронов. В спектрах свечения указанных эмульсий наблюдаются описанные в литературе [18] полосы флуоресценции. Люминесценция в данном случае обусловлена рекомбинацией свободных электронов с катион-радикалами адсорбированных красителей.

Следует отметить, что наблюдаемое на опыте увеличение интенсивности низкотемпературной люминесценции может определяться ослаблением тушения свечения по ионному механизму [146]

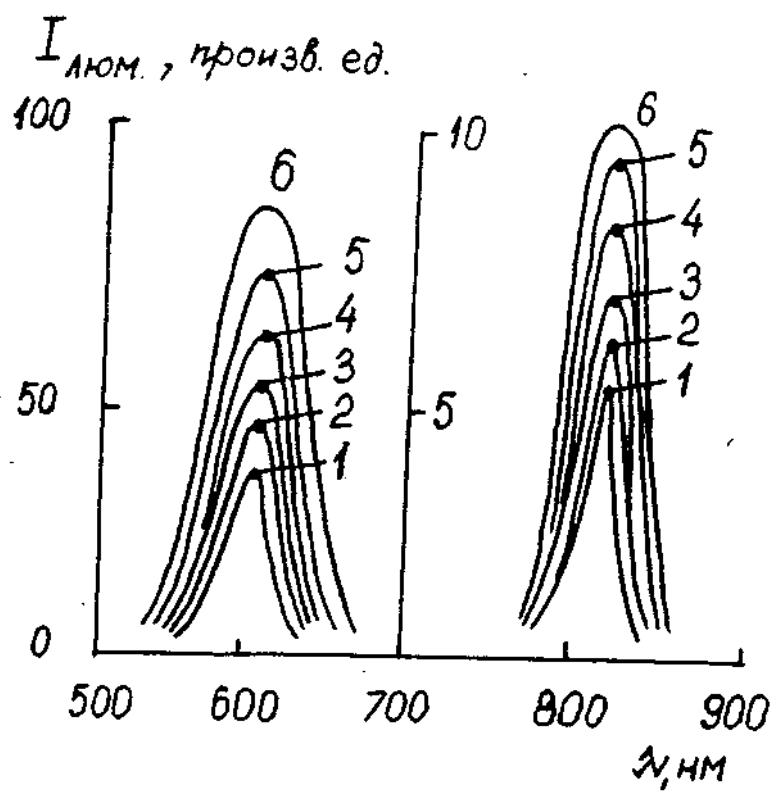


Рис. 22. Спектры люминесценции AgBr -эмульсии, сенсibilизированной 3,3'-диэтилтрикарбонийодидом ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr), до (1) и после (2-6) введения различных (I-V) нитронов: 2-I; 3 - II; 4 - III; 5 - IV; 6 - V.

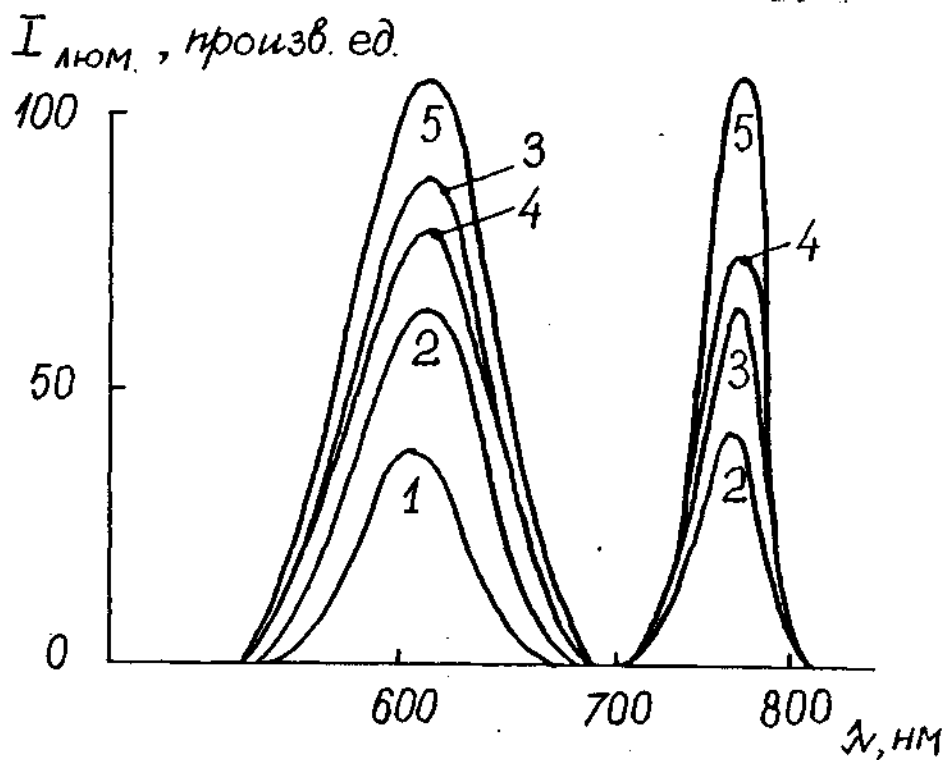


Рис. 23. Спектры люминесценции бромосеребряной эмульсии до (1) и после (2) введения 3,3'-диэтилтиакарбоцианинйодида ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr) и дополнительного введения растворов (10^{-3} моль/моль AgBr) азоксибензола (3), азобензола (4) и С,N-дифенилнитрона (5).

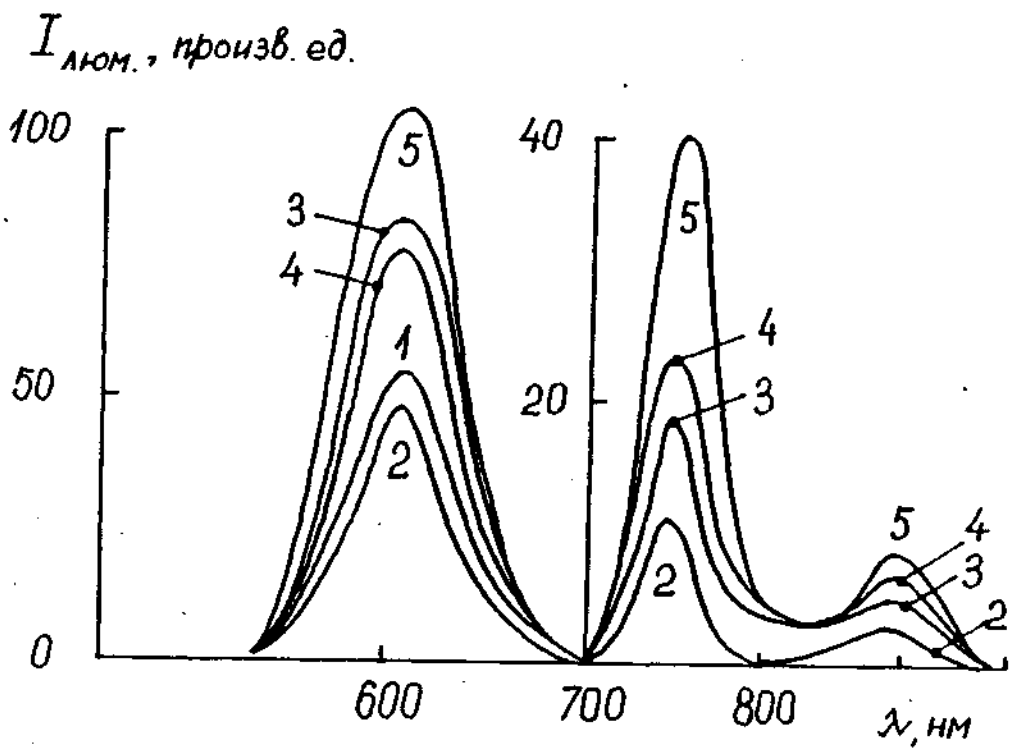


Рис. 24. Спектры люминесценции бромосеребряной эмульсии до (1) и после (2) введения 3,3'-диэтилтиадикарбонийиодида ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr) и дополнительного введения растворов (10^{-3} моль/моль AgBr) азобензола (3), азоксибензола (4) и С,N-дифенилнитрона (5).

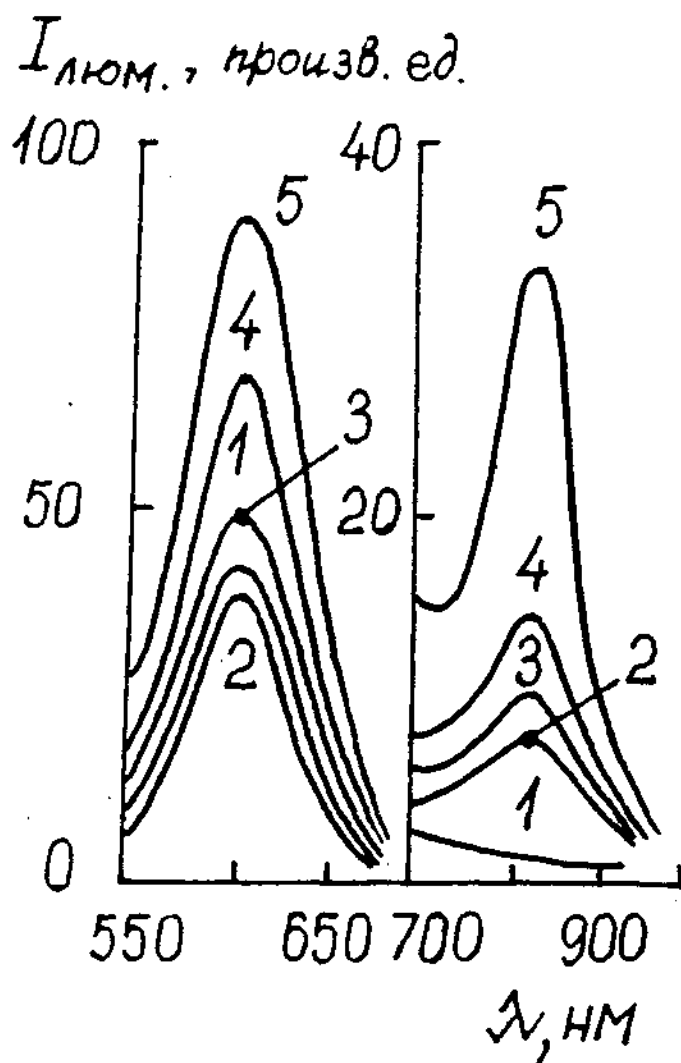


Рис. 25. Спектры люминесценции бромосеребряной эмульсии до (1) и после (2) введения 3,3'-диэтилтрикарбоцианиниды (10^{-5} моль/моль AgBr) и дополнительного введения (3-5) спиртовых растворов с различной концентрацией (10^{-3} моль/моль AgBr) С,N-дифенилнитрона: 3-1,0; 4-3,0; 5-10,0.

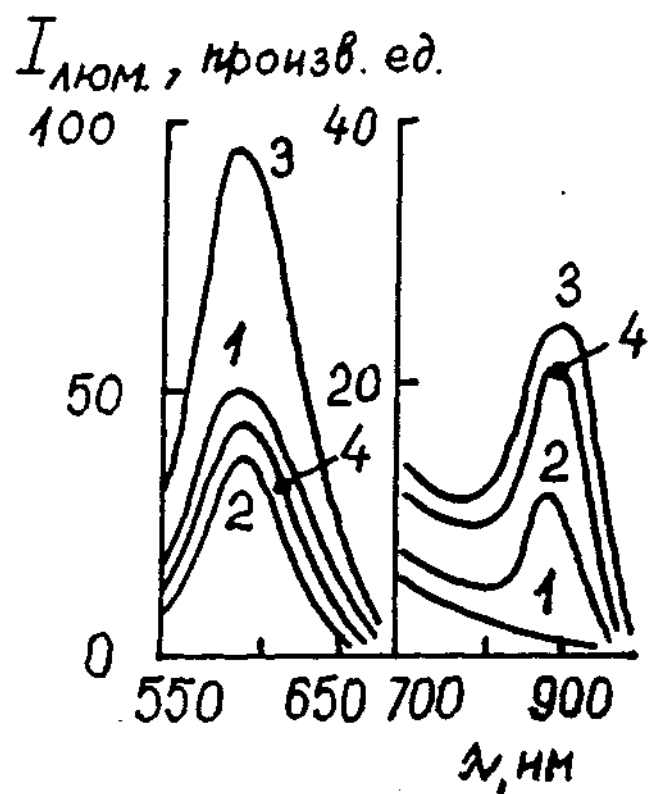


Рис. 26. Спектры люминесценции бромосеребряной эмульсии до (1) к после (2) введения 3,3'-диэтилтиатетракарбоцианиниодида (10^{-5} моль/моль AgBr) и дополнительного введения (3,4) спиртовых растворов с различной концентрацией (10^{-3} моль/моль AgBr) C,N -дифенилнитрона: 3 - 1,0; 4 - 10,0.

при связывании поверхностных подвижных ионов серебра гидрофобными соединениями. Для проверки этого предположения были проведены соответствующие эксперименты, которые показали, что исследованные гидрофобные вещества не изменяют характер температурного тушения люминесценции AgBr и адсорбированного красителя. Полученные результаты согласуются с известными данными о том, что гидрофобные соединения слабо адсорбируются на микрокристаллах, а их взаимодействие с поверхностью твердой фазы и красителем значительно хуже, чем с желатиной. Кроме того, как указывалось ранее, наличие в AgBr -эмульсии соединений I - V не влияет на процесс химического созревания (рис. 20 а, б).

Для количественной оценки повышения интенсивности люминесценции AgBr -эмульсии, содержащей различные гидрофобные вещества, можно ввести величину

$$\mu = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (4.6)$$

где I_0 и I - максимальные интенсивности полосы люминесценции галогенида серебра при отсутствии (I_0) и наличии (I) нитрона. На рис. 27 приведена зависимость величины μ_1 для оранжевой полосы свечения AgBr -эмульсии от концентрации (C) различных нитронов, содержащихся в эмульсии. Аналогичные зависимости, характеризующие изменение (μ_2) интенсивности флуоресценции 3,3' - диэтилтиатрикарбоцианиндодида (полоса с $\lambda_{\max} = 820$ нм) при изменении концентрации гидрофобных соединений I - У, представлены на рис. 28.

Сравнительные люминесцентные и сенситометрические исследования показали, что при концентрациях нитронов, соответствующих максимуму зависимостей $\mu_1 = f(C)$ и $\mu_2 = f(C)$ (рис. 27,

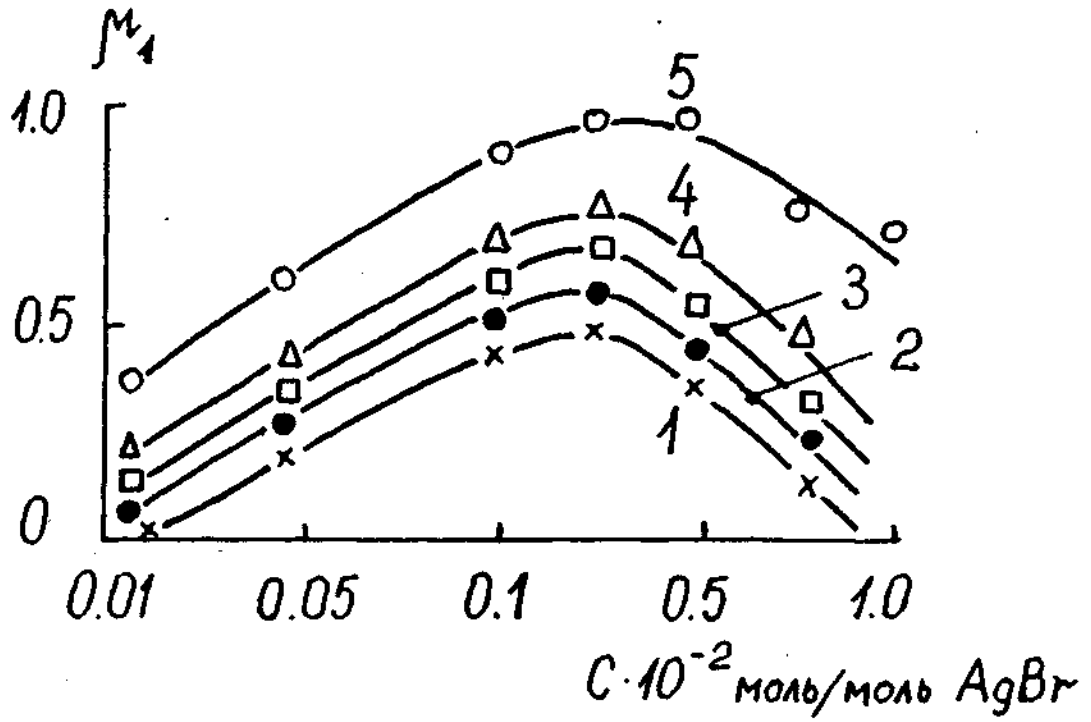


Рис. 27. Зависимость величины μ_1 для оранжевой полосы ($\lambda_{\max} = 610$ нм) люминесценции AgBr-эмульсии от концентрации различных нитронов. Кривые (1-5) относятся к различным (I-V) нитронам, соответственно.

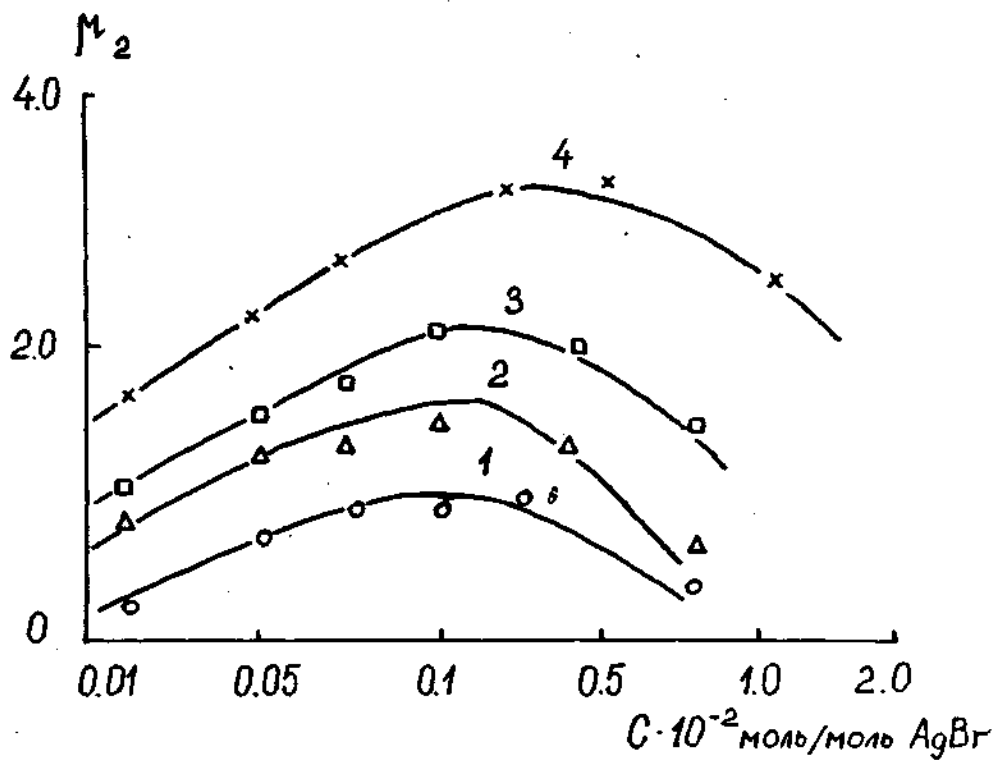


Рис. 28. Зависимость величины μ_2 для люминесценции адсорбированного на эмульсионных микрокристаллах красителя от концентрации введенных в эмульсию нитронов. Кривые 1-4 относятся к различным (I, II, III, V) нитронам: 1-I; 2-II; 3-III; 4-V.

28), наблюдается наибольший прирост собственной светочувствительности AgBr – эмульсии и наибольшая эффективность спектральной сенсibilизации карбоцианинами. Уменьшение величин μ_1 и μ_2 при $C > 3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgBr, очевидно, обусловлено десорбцией желатины и красителя с поверхности микрокристаллов гидрофобными соединениями. Действительно, известно, что оранжевое свечение микрокристаллов бромида серебра появляется в присутствии желатины [147]. Из представленных на рис. 27 и 28 зависимостей следует также, что характер влияния нитронов на люминесценцию галогенидов серебра и адсорбированных красителей неодинаков. Это связано с различной гидрофобностью указанных соединений, которая характеризуется коэффициентом распределения ($K_{распр}$) нитрона в двухфазной системе октанол - вода

$$K_{распр} = \frac{C_{окт}}{C_{H_2O}} \quad (4.7)$$

где $C_{окт}$ - концентрация соответствующего нитрона в октанолe, C_{H_2O} - то же, но в воде. Гидрофобность ($K_{распр}$) определяли по методике, описанной в работе (6). Оказалось, что коэффициент распределения монотонно растет в ряду нитронов от I до V (рис. 29) и увеличение $K_{распр}$ коррелирует с влиянием нитронов на люминесцентные и фотографические свойства AgBr-эмульсии.

В работе [144] было установлено, что эффективность суперсенсibilизации нитроном инфрахроматических материалов выше, чем орто- и панхроматических. В связи с этим важно подчеркнуть, что увеличение в присутствии нитронов интенсивности флуоресценции адсорбированных на эмульсионных микрокристаллах тиополикарбоцианинов не одинаково для различных красителей и определяется длиной полиметиновой цепи. Указанные результаты, представленные на рис. 30 в виде зависимостей

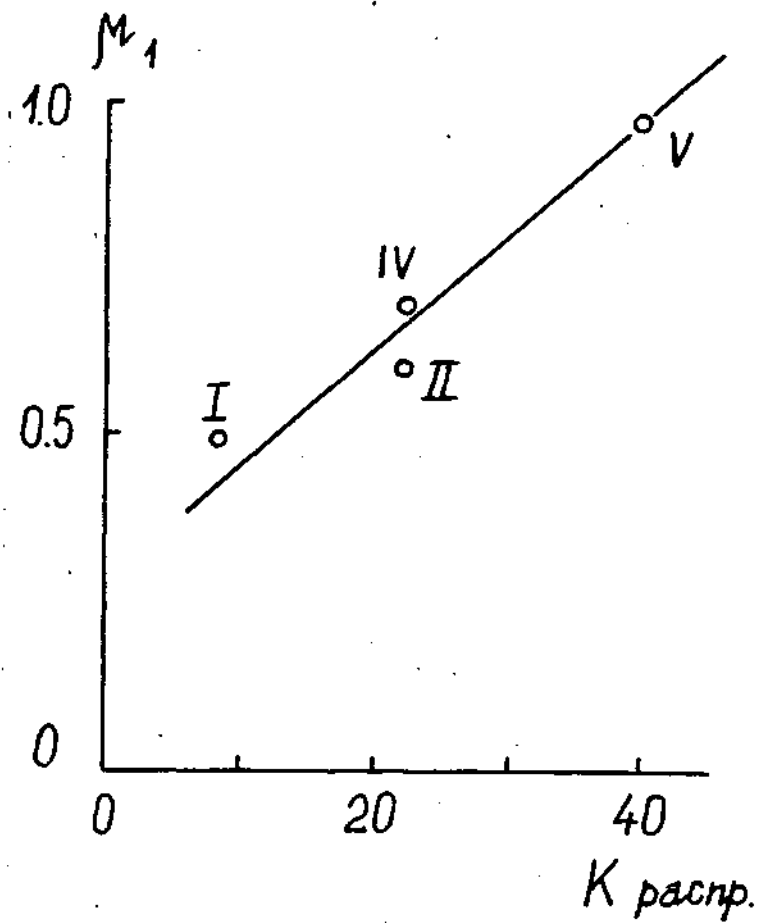


Рис. 29. Зависимость величины μ_1 , для оранжевой полосы ($\lambda_{max} = 610$ нм) люминесценции AgBr-эмульсии от коэффициента распределения различных нитронов. Цифры у экспериментальных точек - номера соответствующих нитронов.

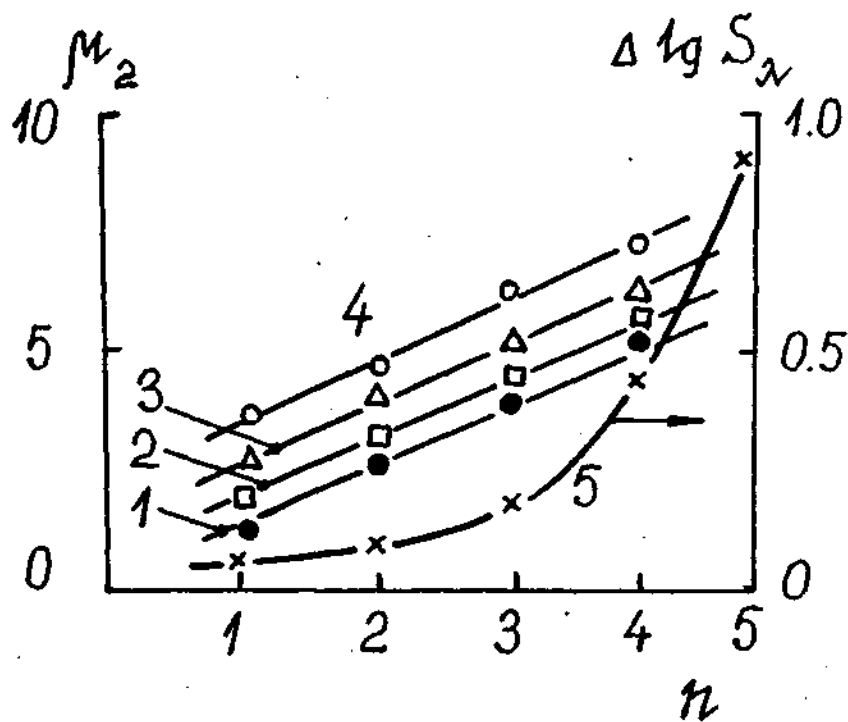


fig. 30. Зависимость величин μ_2 и $\Delta \lg S_\lambda$ для AgBr эмульсии, сенсibilизированной тиополикарбонацианинами при дополнительном введении нитронов, от длины (n) полиметиновой цепи красителей. Концентрация красителей $5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr, нитронов $3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgBr. Кривые 1-5 относятся к различным (II - V) нитронам: 1 - II; 2 - III; 3 - IV; 4, 5 - V.

$$\Delta \lg S_{\lambda} = \lg \left(\frac{S_{\lambda}}{S_{\lambda}^0} \right) \quad (4.8)$$

и $\mu_2 = f(n)$ хорошо подтверждают "изоляционный" механизм суперсенсibilизации. В формуле (4.8) S_{λ}^0 - спектральная чувствительность AgBr - эмульсии, сенсibilизированной одним из цианиновых красителей с определенной длиной полиметиновой цепи, а S_{λ} - спектральная чувствительность указанной эмульсии при дополнительном введении раствора суперсенсibilизатора V. Действительно, с увеличением числа (СН=СН)-групп в ряду цианиновых красителей одного и того же строения происходит углубление их наинизшего вакантного уровня под зоной проводимости AgBr [1 с. 282]. Таким образом, растет электроноакцепторная функция и увеличивается время жизни электронов, захваченных по схеме



Поэтому эффективность действия "изоляционной" прокладки, препятствующей переходу электрона от анион-радикала красителя (Кр⁻) к молекуле кислорода, будет возрастать в ряду красителей с n- от 1 до 5, что хорошо согласуется с экспериментально установленными фактами.

Дополнительным подтверждением ингибирующего действия гидрофобных соединений относительно потери фотоэлектрона по реакциям (4.1)-(4.3) может служить следующий результат. На рис. 31 показана зависимость интенсивности электроиндуцированной люминесценции AgBr -эмульсии с С,N -дифенилнитроном от напряженности импульсного электрического поля. Как следует из рис. 31, порог электроиндуцированной люминесценции указанной эмульсии

$$\Delta \lg S_{\lambda} = \lg \left(\frac{S_{\lambda}}{S_{\lambda}^0} \right) \quad (4.8)$$

и $\mu_2 = f(n)$, хорошо подтверждают "изоляционный" механизм суперсенсibilизации. В формуле (4.8) S_{λ}^0 - спектральная чувствительность AgBr -эмульсии, сенсibilизированной одним из цианиновых красителей с определенной длиной полиметиновой цепи, а S_{λ} - спектральная чувствительность указанной эмульсии при дополнительном введении раствора суперсенсibilизатора V. Действительно, с увеличением числа (СН=СН)-групп в ряду цианиновых красителей одного и того же строения происходит углубление их наинизшего вакантного уровня под зоной проводимости AgBr [1 с. 282]. Таким образом, растет электроноакцепторная функция и увеличивается время жизни электронов, захваченных по схеме



Поэтому эффективность действия "изоляционной" прокладки, препятствующей переходу электрона от анион-радикала красителя (Кр⁻) к молекуле кислорода, будет возрастать в ряду красителей с n от 1 до 5, что хорошо согласуется с экспериментально установленными фактами.

Дополнительным подтверждением ингибирующего действия гидрофобных соединений относительно потери фотоэлектрона по реакциям

(4.1)-(4.3) может служить следующий результат. На рис. 31 показана зависимость интенсивности электроиндуцированной люминесценции AgBr - эмульсии с С, N -дифенилнитроном от напряженности импульсного электрического поля. Как следует из рис. 31, порог электроиндуцированной люминесценции указанной эмульсии значительно ниже, чем для эмульсии без нитрона (сравни с рис. 4, кривая 1), что связано, по-видимому, с сохранением электронов, размноженных полем в объеме микрокристаллов при помощи гидрофобного соединения.

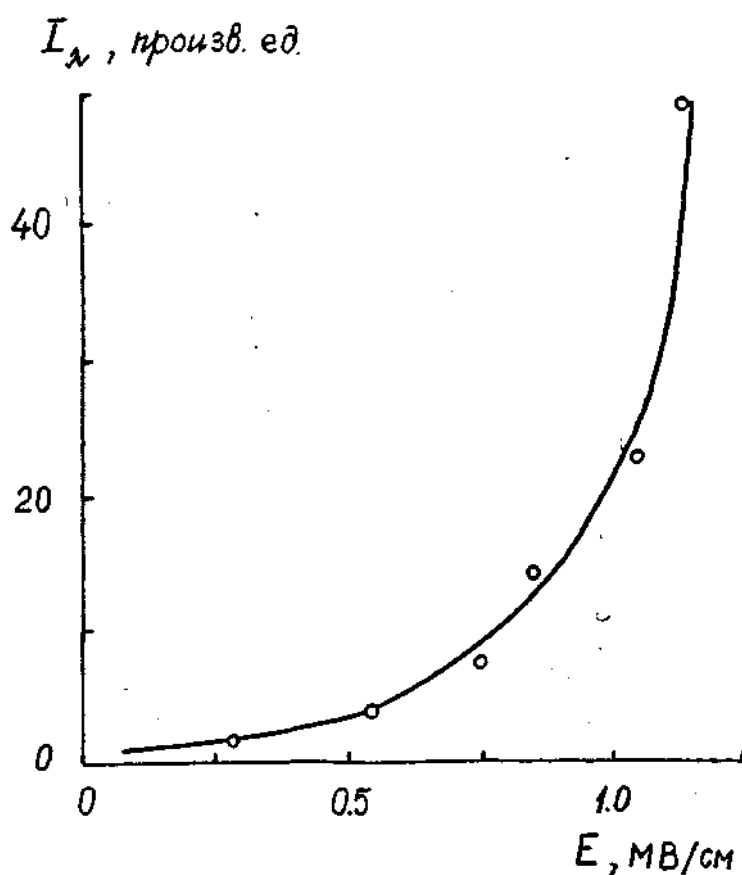


Рис. 31. Зависимость интенсивности (I_λ) электроиндуцированной люминесценции AgBrI -эмульсии, содержащей С,N -дифенилнитрон ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgBrI) от напряженности электрического поля (E), $\lambda_{\text{люм}}=570$ нм.

Сравнение результатов люминесцентных и фотографических исследований подтверждает вывод о том [143-145], что "изоляционный" механизм суперсенсibilизации гидрофобными соединениями связан с торможением реакций десенсibilизации и самодесенсibilизации, в которых участвуют электроноакцепторный краситель, кислород и влага.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены особенности низкотемпературной люминесценции микрокристаллов фотографических эмульсий и монокристаллов галогенидов серебра, возникающей при действии импульсного ($\tau \approx 300$ нс) электрического поля с напряженностью $E > 10^6$ В/см (так называемая электроиндуцированная люминесценция - ЭИЛ). Установлено, что в области $E \geq 10^6$ В/см увеличение напряженности поля сопровождается резким возрастанием интенсивности свечения. Полученный результат свидетельствует о том, что ЭИЛ определяется процессом размножения носителей заряда во внешнем электрическом поле.

2. Изучены спектры фото- и электроиндуцированной люминесценции галогенидов серебра. Обнаружено совпадение указанных спектров у AgBr и AgBrI -микрокристаллов и монокристаллов. Установлено, что в спектре низкотемпературной ($T = 77$ К) ЭИЛ монокристалла AgClI наблюдается полоса 2,45 эВ (свечение автолокализованного экситона, $Ag^{2+}e$), которая не возбуждается излучением лазера. Возникновение свечения $Ag^{2+}e$ обусловлено процессом ионизации катионов решетки AgClI ускоренными в электрическом поле носителями заряда.

3. Для фотоэмульсионных слоев установлен одинаковый характер изменения плотности почернения при экспонировании во внешнем электрическом поле и интенсивности низкотемпературной электроиндуцированной люминесценции при увеличении E в области $E \geq 10^6$ В/см. Это доказывает одинаковый механизм наблюдаемых явлений, который связан с размножением носителей заряда во внешнем электрическом поле.

4. Изучено влияние электронной и ионной поляризации галогенидов серебра, возникающей во внешнем электрическом поле, на эффект электроиндуцированной люминесценции.

5. Исследовано влияние электрического поля на фотолюминесценцию галогенидов серебра. Показана зависимость эффекта воздействия внешнего электрического поля на фотолюминесценцию от концентрации созданных светом носителей заряда.

6. Установлено, что введение гидрофобных органических соединений в галогенсеребряные фотографические эмульсии сопровождается увеличением интенсивности рекомбинационной люминесценции эмульсионных микрокристаллов и адсорбированных на поверхности твердой фазы красителей-сенсibilизаторов. Интенсивность свечения увеличивается с ростом степени гидрофобности используемого вещества. Обнаружено сопряженное изменение величин, характеризующих прирост светочувствительности ($T = 300$ К) и интенсивности низкотемпературного свечения фотоэмульсионных слоев в зависимости от концентрации введенного гидрофобного соединения. На основании полученных результатов обоснован "изоляционный" механизм суперсенсibilизации инфракрасных фотоматериалов.

7. С помощью единой люминесцентной методики выяснены

механизмы двух разнородных процессов - влияния внешнего электрического поля на светочувствительность фотоэмульсионных слоев и суперсенсibilизации гидрофобными органическими соединениями, способствующих повышению эффективности образования фотографического изображения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1960, 672 с.
2. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972, 399 с.
3. Bloch O., Renwick F.F. Auramine as a Sensitizer, - *Photogr. J.*, 1920. v.60, N 14, p.145-147.
4. Dietz F. Zum Stand der Theorie der spectralen Sensibilisierung. Teil 1-2. –*J. Signal AM*, 1978, Bd .6, Hf.4, S.245-266.
5. Шапиро Б.И. Современное состояние теории суперсенсibilизации негативных галогенсеребряных фотографических материалов. -*Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1980, т.25, №1, с.64-75.
6. Шапиро Б.И. Проблемы суперсенсibilизации фотографических материалов. - *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1986, т.31, № 1, с.68-79.
7. West W., Carroll B.H. Photo-Conductivity in Photographic Systems. – *J. Chem. Phys.*, 1947, v.15, N8, p.529-536.
8. West W., Carroll B.H. Energy Transfer in the Photo-Sensitization, Supersensitization and Antisensitization. - *J. Chem. Phys.*, 1951, v.19, N4, p.417-427.
9. Теренин А.Н. Фотохимия красителей. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947, 353 с.
10. Rosenoff A.E., Norland K.S., Ames A.E., Walworth V.K., Bird G.R. The Resolved Spectra of Small Cyanine Dye Aggregates and Mechanism of Supersensitization. - *Photogr. Sci.Eng.*, 1968, v.12, N4. p.185-195.
11. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977, 311 с.
12. Förster J. 10-th Spier's Memorial Lecture. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. - *Disc. Faraday Soc.*, 1959, N27, p.7-17.
13. Dexter D. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. -*J. Chem. Phys.*, 1953, v.21, N5, p.836-850.
14. Zuckerman B., Mingace H. Spectral Sensitization, Supersensitization and the Mechanisms of Dye-Sensitized Photoconductivity in AgBr Single Crystals. - *J. Chem. Phys.*, 1969, v.50, N8, p.3432-3444.
15. Zuckerman B. The Mechanism of Spectral Supersensitization of Silver Bromide. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1970, v.14, N5, p.336-341.
16. Bird G.R., Zuckerman B., Ames A.E. Structure of Dye Aggregates and the Mechanism of Photosensitization of AgBr. - *Photochem. Photobiol.*, 1968, v.8, N5, p.393-410.
17. Gilman P.B. Review of the Mechanisms of Supersensitization. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1974. v.18, N4, p.418-430.
18. Gilman P.B., Koszelak J.D. Luminescent Evidence for the Hole-Trapping Mechanism of Supersensitization of J-Aggregates. - *J. Photogr. Sci.*, 1973,

v.21, N2, p.53-70.

19. Penner J.L., Gilman P.B. Spectral Shifts and Physical Layering of Sensitizing Dye Combinations in Silver Halide Emulsions. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1976, v.20, N3, p.97-106.
20. Riester O. Supersensitizers. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1969, v.13, N1, p.13-17.
21. Brünner R., Oberth A.E., Pick G., Sheibe G. Zum Mechanismus der Übersensibilisierung photographischer Emulsionen - ein Beitrag zum Problem der Energieübertragung. - *Z. Electrochem.*, 1958, B.62, H.2, S.132-145.
22. Brünner R., Graf A., Sheibe G. Über einige Klassen von neuartigen Übersensibilisatoren für Pseudoisocyanine. - *Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem.*, 1959, B.53, H.3, S.214-221.
23. Давыдов А.С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976, 558 с.
24. Лифшиц Э.Б., Натансон С.В., Левкоев И.И. О влиянии цветных недиффундирующих компонент на процесс оптической сенсibilизации галогеносеребряных эмульсий. - *Успехи научн. фотогр.*, 1962. т.8, с.44-54.
25. Натансон С.В. О возможности повышения эффекта оптической сенсibilизации. - *Журн. научн, и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1963. т.8, № 5, с.362-369.
26. Natanson S.V. On the Possibility of Increasing the Effect of Sensitization. - *J. Photogr. Sci.*, 1962. v.10. N 1. p.9-14.
27. Натансон С.В., Лифшиц Э.Б. Об основных явлениях, обуславливающих спектральную сенсibilизацию галогеносеребряных эмульсий. - *Успехи научн. фотогр.*, 1976, т.17, с.23-42.
28. Riester O. Spectral Sensitization by Desensitizers. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1974. v.18, N 3, p.295-301.
29. 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.
30. 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.230-243.
31. Jones J.E., Gilman P.B. Study of the Mechanism of Supersensitization of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1973. v.17. N 4, p.367-372.
32. Gilman P.B. A Review of the Electrochemical Boundaries for the Photochemistry of Spectrally Sensitized Silver Halide Emulsions. - *Pure Appl. Chem.*, 1977. v.49. p.357-377.
33. Carroll B.H. The Vogel Centennial: Dye Sensitization, Past and Future. Closing Summary of Conference. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, v.18. N 4. p.454-456.
34. Collier S.S. Study of the Mechanism of Self-Supersensitization of an Efficient J-Aggregate. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1974. v.18. N 4. P.430-440.
35. Nelson R.C. A Mechanism for the Supersensitization of Pseudocyanine. - *J. Photogr. Sci.*, 1974, v.22. N1. p.56-59.

36. Tributsch H., Gerischer H. The Use of Semiconductor Electrodes in the Study of Photochemical Reactions. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, B.73, H.8, S.850-854.
37. Gerischer H., Tributsch H. Electrochemische Untersuchungen zur Spectralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristalen. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1968. B.72, H.3, S.437-445.
38. Tributsch H., Gerischer H. Electrochemische Untersuchungen über den Mechanismus der Sensibilisierung und Übersensibilisierung an Einkristallen. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969. B.73, H.3, S.251-260.
39. Tributsch H. Electrochemische Untersuchungen über die Sensibilisierungseigenschaften und das Photochemische Verhalten von Pseudoisocyanine-Farbstoffaggregaten an ZnO-Elektroden. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, B.73, H.6, S.582-590.
40. Watanabe J., Fujishima A., Honda K. Effect of Hydroquinone on the Electrochemical Spectral Sensitization of CdS Single Crystal Electrode. - Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1975. B.79, H.12, S.1213-1217.
41. Fujishima A., Iwase J., Watanabe J., Honda K. Evidence for the Oxidation of Supersensitizers at the CdS-Electrode. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v.97, N 14, p.4134-4135.
42. Dietz F. Zum Stand der Theorie der spectralen Supersensibilisierung. Teil 2. - J. Signal AM. 1978, B.6, H.5, S.341-361.
43. Авт. свид. № 154474 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий (Вомпе А.Ф., Курепина Г.Ф., Левкоев. И.И., Свешников Н.Н., Борин А.В., Вульфсон Н.С., Казымов А.В., Донча Л.К., Василенко Г.Е., Иванова Л.В., Мониц Н.В., Рыскина С.И., Силецкая Н.В.). - Оpubл. в Б.И., 1963, № 9.
44. Авт. свид. № 184613 (СССР). Способ повышения светочувствительности галогенсеребряных фотоматериалов (Борин А.В., Мишакова М.В., Шаймарданова Л.Р., Левин Я.А., Швинк Н.А.).-Оpubл. в Б.И., 1966, № 15.
45. Авт. свид. № 142524 (СССР). Способ получения галогенсеребряных инфрахроматических слоев, сенсibilизированных трикарбодиаминовыми красителями (Ахмедзянов М.А., Кухтин В.А., Слесарева В.И., Борин А.В., Хайкин К.М., Кириллова К.М.). -Оpubл. в Б.И., 1961, № 21.
46. Ахмедзянов М.А., Лернер С.А., Сотникова И.П., Фахрутдинов А.С., Фатанянц С.Г. Исследование некоторых арилфосфинов в качестве активаторов оптической сенсibilизации. -Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1969, т.14, № 2, с.148-149.
47. 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.
48. Шапиро Б.И. Современное состояние теории спектральной сенсibilизации и десенсibilизации галогенидов серебра органическими красителями. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и

- кинематогр., 1977, т.22, № 2, с.143-156.
49. Белоус В.М., Жуков С.А., Орловская Н.А., Климзо Э.Ф., Шапиро Б.И. К вопросу о механизме суперсенсibilизации фотографических материалов. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1983, т.28, № 5, с.370-373.
 50. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980, 403 с.
 51. Klein E., Mateec R. Studies of the Effects of the Constant Fields on the Latent Image Formation. - Z. Electrochem., 1959, V.63, N.9, S.833-838.
 52. Картужанский А.Л. Элементарные фотографические процессы в электрическом поле. - Успехи физ. наук, 1961, т.73, № 3, с.471.
 53. Haynes J.R., Shokley W.S. Radiative Recombination of Electrons and Holes in Silicon. Phys.Rev., 1951, v.82, p.935-941.
 54. Hamilton J.F., Brady L.E. Enhancement of Formation of Latent Image in Emulsion Grains by Electric Field. -J. Appl. Phys., 1959. v.30, N6, p.1893-1899.
 55. Rothstein J.F. Enhancement of Photographic Speed and Sensitivity by Electric Fields. – Photogr. Sci. Eng., 1960, v.4, N1, p.5-11.
 56. Калашникова В.И., Самойлович Д.М., Певчев Ю.Ф., Финогенов К.Г. О влиянии электрического поля на плотность почернения фотографических эмульсий. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, т.9, № 6, с.464-466.
 57. Певчев Ю.Ф., Калашникова В.И., Коновалова Л.П. О механизме влияния импульсного электрического поля на фотографический процесс. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1970, т.15, №4, с.250-256.
 58. Смирнов Ю.П., Мейкляр П.В., Мусина А.Н. Влияние импульсного электрического поля на топографию центров скрытого изображения модельных эмульсионных микрокристаллов. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1983, т.28, № 1, с.50-54.
 59. Певчев Ю.Ф., Коновалова Л.П. О влиянии импульсного электрического поля на топографию скрытого фотографического изображения. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1970, т.15, №2, с.145-147.
 60. Калашникова В.И., Певчев Ю.Ф., Финогенов К.Г. О влиянии электрического поля на чувствительность фотографических эмульсий. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, т.12, № 1, с.42-45.
 61. Самойлович Д.М., Ардашев И.В. О механизме влияния импульсного электрического поля на образование скрытого фотографического изображения. - Докл. АН СССР, 1969, т.184, №2, с.327-330.
 62. Колюбин А.А., Кожанов Е.В. Об ориентации центров проявления в микрокристаллах фотографических слоев, экспонированных с приложением электрического поля. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1972, т. 17, №4, с.250-253.
 63. Колюбин А.А. О возможности управления чувствительностью ядерной фотографической эмульсии с помощью электрического поля. Дисс.

- канд. физ.-мат. наук, Москва, 1972, 172 с.
64. Горлин Г.Б., Парицкий Л.Г., Багданавичюс А.А. Особенности воздействия электрического поля на чувствительность фотографической эмульсии при низкой температуре. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1972, т.17, № 4, с.300-301.
 65. Горлин Г.Б., Парицкий Л.Г., Пузанова Т.В. Обращение эффекта Гершеля в электрическом поле. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1972, т.17, № 5, с.387-389.
 66. Ардашев И.В., Самойлович Д.М. Особенности образования скрытого изображения в кристаллах галогенидов серебра с учетом роли приповерхностного слоя зарядов. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1973, т.18, №1, с.28-31.
 67. 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.
 68. Калашникова В.И., Колюбин А.А., Лемешко Б.Д., Певчев Ю.Ф. Ядерные эмульсии с управляемой чувствительностью. - Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, т.37, № 7, с.1514-1517.
 69. Смирнов Ю.П. Влияние желатины на топографию центров проявления и ионную проводимость эмульсионных микрокристаллов. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1974, т.19, № 3, с.224-225.
 70. Коротаев Н.Н., Мейкляр П.В. Фотоэлектрические явления в фотографических слоях. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1974, т.19, № 3, с.204-210.
 71. Горлин Г.Б., Парицкий Л.Г., Рывкин С.М., Туланов В.Т. Влияние постоянного электрического поля на эффект Ротштейна. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1976, т.21, №1, с.59-61.
 72. Горлин Г.Б. Исследование действия электрического поля на формирование изображения в галогенидах серебра и разработка полупроводниковой фотографической системы с управляемой чувствительностью. Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук, Одесса, 1977, 16 с.
 73. Галашин Е.А. Термодинамическая теория фотографической чувствительности. Дисс. докт. хим. наук, Москва, 1971, 452 с.
 74. Кравцов А.Е., Пипа В.А., Резников М.В., Фок М.В. Методы визуализации изображений. - Тр. ФИАН, 1981, т.129, с.13-65.
 75. Уланов В.М. Управление чувствительностью фотографических материалов электрическим полем. - Журн. Научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1986, т.31, №2, с.114-122.
 76. Pat.37119824 (USA). A Method of Photographic Speed Enhancement by Strong Electric Field (McMaster R.C., Rhoten M.L.), 1973.
 77. Калашникова В.И., Кожанов Е.В. О влиянии электрического поля на чувствительность микрокристаллов хлористого свинца. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1979, т.24, №1, с.50-51.
 78. Беляев Г.К., Ковтун А.Д., Макаров Ю.М., Никонов Н.А. Изменение

- светочувствительности фотографических слоев в электрическом поле. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1979, т.24, №4, с.241-245.
79. Диденко А.Я., Калашникова В.И., Крылов А.В. Мультипликационный механизм управления чувствительностью и динамическая память фотографической эмульсии. - Сб. докл. Всес. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981, с.106.
 80. Samoylovich D.M., Ardashev J.V. Behavior of Space Charge in Photoemulsion Crystals Subjected to Impulse Electric Fields. - Photogr. Sci. Eng., 1973, v.17, N3, p.351-353.
 81. Гущин Е.М., Жуков В.В., Лебедев А.Н., Сомов С.В. Увеличение чувствительности фотопленки в импульсном электрическом поле. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1984, т.29, № 4, с.285-289.
 82. Кожанов Е.В., Уланов В.М. О возможности повышения абсолютной светочувствительности фотографической эмульсии с применением электрического поля. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1979, т.24, № 4, с.292-295.
 83. Картужанский А.Л., Уланов В.М. Особенности образования скрытого изображения в режиме лавинного размножения электронов. - В сб.: Химия твердого состояния, Кемерово, Гос. университет, 1981, с.24-34.
 84. Картужанский А.Л., Уланов В.М. Эффекты в фотоэмульсионных микрокристаллах, обусловленные размножением носителей в сильных электрических полях. - Физ. и техн. полупроводн., 1982, т.16, № 2, с.337-339.
 85. Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Островский В.А. Исследование действия электрического поля на чувствительность галогенсеребряной фотоэмульсии при экспонировании наносекундными световыми импульсами. - Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф., М., 1983, с.87.
 86. Уланов В.М. Влияние сильного электрического поля на характеристики фотографических материалов. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1982, т.27, № 3, с.223-225.
 87. Тарасов В.И., Уланов В.М. О влиянии температуры на эффект мультипликации. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983, т.28, №1, с.61-63.
 88. Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Островский В.А. Электроиндуцированная сенсбилизация галогенсеребряных эмульсий. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1985, т.30, № 5, с.376-379.
 89. Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Островский В.А. Действие повторных электрических импульсов на эффект повышения светочувствительности фотографических эмульсий. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1986, т.31, №1, с.53-55.
 90. Уланов В.М. Электропоглощение в микрокристаллах. - Журн. техн. физики, 1982, т.52, №3, с.545-547.
 91. Авт. свид. №1200714 (СССР). Способ записи скрытого изображения на галоидносеребряных фотоносителях, преимущественно в условиях

- фонового воздействия (Диденко А.Я., Лемешко Б.Д. Островский В.А.).-
Опубл. в Б.И., 1985, №48.
92. Белоус В.М., Диденко А.Я., Жуков С.А., Лемешко Б.Д., Островский В.А., Чурашов В.П. Электроиндуцированная люминесценция микрокристаллов фотографических эмульсий. - Тез. докл. Всес. конф. "Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра", Кемерово, 1986, с.28-29.
 93. Хениш Г. Электролюминесценция, М.: Мир, 1964, 455 с.
 94. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов, М.: Наука, 1974, 279 с.
 95. Hippel R. Electronic Breakdown of Solid and Liquid Insulators. - J. Appl. Phys., 1938, v.8, N12, p.815-832.
 96. Frölich H. Electrical Breakdown in Some Crystals. -Proc. Roy. Soc., 1937, v.A-60, N2, p.230-241.
 97. Shockley W. Hot Electrons in Germanium and Ohm's Law. -Bell Syst. Techn. J., 1951, v.30, p.990-999; Shockley W. Problems Related to p-n Junctions in Silicon. - Czechoslov. J. Phys., 1961, v.11, N 2, p.88-121.
 98. Чуенков В.А. К поведению валентных полупроводников типа германия в сильном электрическом поле. - Журн. техн. физики, 1958, т.28, №4, с.470-479.
 99. Келдыш Л.В. К теории ударной ионизации в полупроводниках. - Журн. exper. и теор. физики, 1965, т.48, №12, с.1692-1707.
 100. Wolff P.A. Theory of Electron Multiplication in Silicon and Germanium. - Phys. Rev., 1954, v.95, p.1415-1420.
 101. Chynoweth A.G. Ionization by Electrons and Holes in Silicon. - Phys. Rev., 1958, v.109, p.1537-1543.
 102. Чуенков В.А. К теории ударной ионизации в полупроводниках. - Физ. тв. тела, 1967, т.9, № 1, с.48-58.
 103. Фотонное умножение в кристаллах. Труды ИФ АН ЭССР, 1976, №34.
 104. Ильмас Э.Р., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. Фотонное умножение в кристаллах. - Опт.- и спектр., 1965, т.18, №4, с.631-635.
 105. Иванов С.Н., Ильмас Э.Р., Лущик Ч.Б., Михайлин В.В., Фотонное умножение в кристаллах и - Физ. тв. тела, 1973, т.15, № 5, с.1574-1578.
 106. Мелешкин Б.Н., Михайлин В.В., Орановский В.Е., Ореханов П.А. Пастерняк И., Пачесова С., Саламатов А.С., Фок М.В., Яров А.С. Фотонное умножение в щелочно-галогидных кристаллах. - Труды ФИАН им. Лебедева, 1975, т.80, с.140-148.
 107. Белоус В.М., Ильмас Э.Р. Об эффекте фотонного умножения в хлористом серебре. - Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т.9, №4, с.698-700.
 108. Белоус В.М., Ильмас Э.Р., Роозе Н.С. Роль размножения электронных возбуждений в люминесценции и фотографическом процессе в галогенидах серебра. - Физ. тв. тела, 1969, т.11, №3, с.606-612.

109. Роозе Н.С. Размножение электронно-дырочных пар в фотографической эмульсии. - Физ. тв. тела, 1974, т.16, № 5, с.1557-1559.
110. Белоус В.М., Барда Н.Г., Долбинова Э.А., Куусманн И.Л., Лущик Ч.Б., Роозе Н.С. Электронные возбуждения, люминесценция и образование скрытого изображения в галогенидах серебра. - Журн. Научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1978, т.23, №6, с.460-472.
111. Диденко А.Я., Добродеев Н.А. Ударная ионизация в бромиде серебра. В сб.: Кинетические явления в полупроводниках и диэлектриках. Энергоатомиздат, 1985, с.90-94.
112. Диденко А.Я., Добродеев Н.А., Мамонов М.Н. Расчет коэффициента ударной ионизации и функции распределения электронов в микрокристаллах фотоэмульсии. - Тез. докл. Всес. конф. "Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра", Кемерово, 1986, с.62.
113. Левшин В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951, 456 с,
114. Белоус В.М., Орловская Н.А., Толстобров В.И., Чибисов К.В. Функции примесных центров, возникающих при сернистой сенсibilизации галогенидосеребряных фотографических эмульсий. Докл. АН СССР, 1977, т.235, №6, с.1339-1342.
115. Белоус В.М. Некоторые особенности люминесценции серебряно-галоидных кристаллофосфоров. Дисс. канд. физ.-мат. наук, Саратов, 1964, 250 с.
116. Matossi F., Nudelman S. Electroluminescence Excited by Short Field Pulses. - Phys. Rev., 1955, v.99, N4; p.1100-1103.
117. Авт. свид. №1173380 (СССР). Способ фотографирования на серебряногалоидном фотоносителе (Диденко А.Я., Лемешко Б.Д. Островский В.А.)- Оpubл. в Б.И., 1985, №30, с.194.
118. Ахмеров А.Ю., Белоус В.М., Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Островский В.А. Механизм электроиндуцированной люминесценции галогенсеребряных фотоматериалов. - Препринт МИФИ, М., 1988, 23 с.
119. Белоус В.М., Дьяченко Н.Г. О влиянии инфракрасного света на люминесценцию хлористого серебра. Известия АН СССР, 1961, Т.ХХV, №4, с.547-548.
120. Белоус В.М., Дьяченко Н.Г. О влиянии инфракрасного света на люминесценцию хлористого серебра,- Опт. и спектроскоп., 1961, т.10, №5, с.649-652.
121. Белоус В.М. Люминесцентные и электретные свойства некоторых фотохимически чувствительных кристаллофосфоров и фотографических эмульсий. Дисс. докт. физ.-мат. наук, Одесса, 1970, 398 с.
122. Мейдингер В. Химия фотографических процессов. Сб. статей, ИЛ, 1951, с. 9.
123. Бабалов М.А., Долгошеин Б.А., Лучков Б.И., Соснин Ф.Р., Изучение чувствительности фотоэмульсий в больших электрических полях. -

- Приб. и техн. эксперим., 1962, №5, с.178-179.
124. Песков М.З., Мейкляр П.В. Влияние электрического поля на фотографические свойства эмульсионных слоев. -Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, т.12, № 5, с.352-357.
 125. Аكوпова А.Б., Бабаханян Б.А., Гарибян Г.М., Маградзе Н.В., Мелкумян Л.В. О распределении скрытого изображения в ядерных эмульсиях под действием импульсного электрического поля. - Докл. АН СССР, 1971, т.200, № 3, с.617-619.
 126. Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Островский В.А., Тужиков М.В. Влияние длительности фронта высоковольтного импульса на величину эффекта изменения чувствительности фотографической эмульсии. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1986, т.31. № 4, с.291-294.
 127. Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Островский В.А., Мороз И.П., Влияние температуры на электроиндуцированное вуалеобразование и светочувствительность фотографической эмульсии в сильном электрическом поле. -Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1987, т.32, №4 с.252-255.
 128. Авт. свид. №1105854 (СССР). Способ фотографирования на галоидно-серебряном носителе (Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Тужиков М.В., Островский В.А.).- Опувл в Б.И., 1984, № 29.
 129. Гуцин Е.М., Лебедев А.Н., Сомов С.В. О роли электронной поляризации в эффекте Ротштейна. - Журн. техн. физ., 1986, т.56, № 10, с.1973-1979.
 130. Диденко А.Я., Островский В.А., Лемешко Б.Д. Изменение чувствительности фотографических материалов при воздействии высоковольтными импульсами напряжения. -Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1987, т.32, №2, с.138-141.
 131. Vacek V. Electroluminescence of AgCl Crystals Excited by Short Field Pulses. - Phys. Stat. Sol., 1967, v.23, N1, p.105-111.
 132. Белоус В.М., Бугриенко В.И., Маринчик В.К. Исследование фотоэлектретного состояния фотографических эмульсий. -Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1970, т.15, №1, с.61-63.
 133. Маринчик В.К. Бугриенко В.И., Белоус В.М. Термоэлектретное состояние фотоэмульсионных слоев. - Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1970, т.15, №2, с.151-153.
 134. Михайленко В.И., Кучеренко Б.И. Определение структуры сложного спектрального контура, состоящего из симметричных полос. - Опт. и спектр., 1975, т.37, №5, с.115-119.
 135. Ахмеров А.Ю., Белоус В.М., Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Люминесценция галогенидов серебра при импульсном возбуждении электрическим полем и излучением лазера. - Тез. докл. Всес. сов. "Люминесценция молекул и кристаллов", Таллин, 1987, с.110.
 136. Kanzaki H., Sakuragi S., Sakamoto H. Luminescence of Paired Iodine Centers.-Sol. St. Comm., 1971, v.9, p.2285.
 137. Белоус В.М., Чибисов К.В. Люминесцентные исследования

- хлорсеребряных фотографических эмульсий. - Докл. АН СССР, 1969, т.187, № 3, с.593-596.
138. James T.H. Some Effects of Environment on Latent Image Formation by Light. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1970, v.14, N1, p.84-96.
139. Games T.H. Modification of Spectral Sensitization by Alteration in Environment. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, v.18, N1, p.100-108.
140. Babcock T.A., Michrina B.P., McCue P.A., James T.H. Effect of Moisture on Photographic Sensitivity. - *Photogr. Sci. Eng.*, 1973, v.17, N4. p.373-381.
141. Картужанский А.Л., Борин А.В., Иванов В.О. Процессы старения и сохраняемость фотографических материалов. М.: Химия, 1976, с.126.
142. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1977, 190 с.
143. Ахмеров А.Ю., Белоус В.М., Шапиро Б.И. Влияние гидрофобных органических соединений на люминесценцию спектрально сенсibilизированных микрокристаллов AgBr. - *Опт. и спектр.*, 1960, т.48, №1, с.178-180.
144. Шапиро Б.И., Михайлов В.П., Демчук М.И., Чернявский А.Ф., Вакар А.Г., Михеева Л.И. Исследование инфрахроматических фотослоев для спектроскопии в широком интервале времен экспонирования. - *Журн. прикл. спектроскопии*, 1981, т.35, №1, с.79-84.
145. Шапиро Б.И. Окислительно-восстановительные реакции в процессах спектральной сенсibilизации. - *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1981, т.26, №3, с.208-220.
146. Белоус В.М. О механизме образования скрытого фотографического изображения в бром- и йодобромосеребряной эмульсиях. - *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1967, т.12, №4, с.297-299.
147. Ефимов С.П., Захаров В.И., Картужанский А.Л., Мартыш Г.Г., Шур Л.И. 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.351-357.