

REFERENCES

1. *Bordovskij G. A., Marchenko A. V.* Identifikacija U⁻tsetrov v kristallicheskih i stekloobraznyh poluprovodnikah i polumetalloh metodom messbaujerovskoj spektroskopii. SPb.: Nauka, 2010. 279 s.
2. *Kastro R. A.* Dvuhjelektronnye tsenry s otritsatel'noj korreljatsionnoj energiej v tverdyh rastvorah Pb_{1-x}Sn_xSe // *Izvestija R im. A. I. Gercena: Estestvennye i tochnye nauki (fizika, matematika, himija, sovremennaja tehnika i tehnologija, estestvoznanie)*. 2007. № 7(26). S. 43–50.
3. *Nasredinov F. S., Prokof'eva L. V., Kurmantaev A. N., Seregin P. P.* Dvuhjelektronnyj obmen mezhdru centrami olova v tverdyh rastvorah Pb_{1-x}Sn_xSe // *Fizika tverdogo tela*. 1984. T. 26. Vyp. 3. S. 862–866.
4. *Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Huzhakulov E. S.* Energeticheskie parametry dvuhjelektronnyh tsetrov olova v PbSe // *FTP*. 2005. T. 39. Vyp. 6. S. 669–672.
5. *Prokof'eva L. V., Nasredinov F. S., Nikulin Ju. A., Seregin P. P.* Nabljudenie metodom Messbaujera Perezarjadki atomov olova v tverdyh rastvorah hal'kogenidov olova i svintsa // *Fizika tverdogo tela*. 1982. T. 24. Vyp. 6. S. 1630–1634.
6. *Tsjendina K. D.* Jelektronnye javlenija v hal'kogenidnyh stekloobraznyh poluprovodnikah. SPb.: Nauka, 1996. 485 s.
7. *Nasredinov F. S., Turaev E. Yu., Seregin P. P., Rakhmatullaev H. B., Bakhadyrkhanov M. K.* Mechanism of the Two-Electron Exchange between Neutral and Ionized Tsenters of Tin in the PbS_{1-x}Se_x Solid Solutions // *Phys. stat. sol.(a)*. 1990. V. 121. № 2. P. 571–577.

M. A. Горяев, А.П. Смирнов

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕАРАТА СЕРЕБРА

Рассмотрены процессы спектральной сенсibilизации красителями фототермографических материалов на основе композиций галогенидов и стеарата серебра. Описана методика измерения показателя преломления порошкообразных материалов. Предложена иммерсионная жидкость для рефрактометрических исследований стеарата серебра. Определен показатель преломления стеарата серебра, величина которого составила 1,515.

Ключевые слова: спектральная сенсibilизация, фототермографические материалы, показатель преломления, рефрактометрия, порошкообразные материалы, иммерсионная жидкость, стеарат серебра.

M. Goryaev, A. Smirnov

THE SPECTRAL SENSITIZATION OF PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIALS AND THE OPTICAL PROPERTIES OF SILVER STEARATE

The processes of spectral sensitization with dyes of photothermographic materials based on the compositions of halogen silver and silver stearate are regarded. The method of refractive index measurement for powder materials is described. The immersion liquid for the refractive investigations of the silver stearate is suggested. It is found that silver stearate refractive index is equal 1,515.

Keywords: spectral sensitization, photothermographic materials, refractive index, refractometry, powder materials, immersion liquid, silver stearate.

В устройствах оперативной регистрации оптических изображений широко используются фототермографические материалы на основе композиций галогенидов серебра и серебряных солей жирных кислот [5; 15]. При изготовлении светочувствительной композиции на поверхности частицы соли жирной кислоты (стеарата серебра) синтезируется галогенид серебра [7]. С помощью различных красителей-сенситизаторов, вводимых в термопроявляемую композицию, можно провести спектральную сенситизацию фототермографических материалов, т. е. сделать чувствительными практически к любой области спектра от синей до ближней инфракрасной [5; 10].

На рис. 1 схематически представлены первичные фотофизические процессы, которые протекают при спектральной сенситизации в гетерогенной системе широкозонный полупроводник — адсорбированный краситель [9].

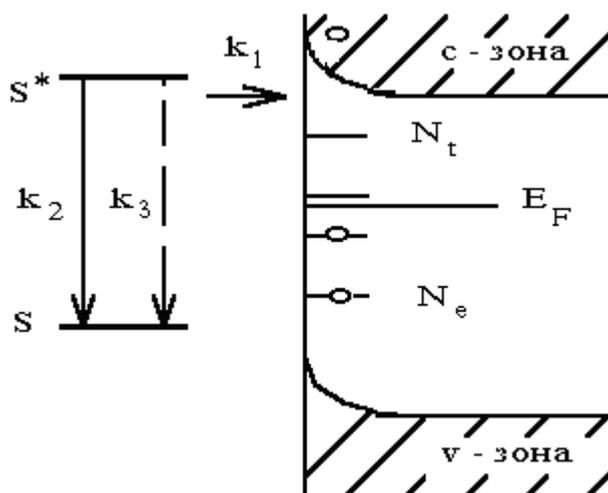


Рис. 1. Схема электронных переходов в системе адсорбированный краситель — широкозонный полупроводник:
 S и S^* — соответственно основное и возбужденное состояния молекулы красителя;
 N_e — заполненные локальные электронные уровни в запрещенной зоне полупроводника;
 N_t — уровни прилипания, E_F — уровень Ферми

При поглощении света красителем полученная при этом энергия может быть передана полупроводнику (переход k_1), высветиться в виде кванта люминесценции (переход k_2) и деградировать внутри молекулы (переход k_3). Мы здесь не рассматриваем процессы передачи энергии на соседние молекулы, поскольку в большинстве случаев оптимальная эффективность сенситизации для красителей достигается при покрытиях поверхности 10–50% монослоя [2; 5; 10; 12].

Скорость внутренней деградации энергии зависит от жесткости скелета молекулы красителя, обуславливающей возможность размена энергии электронного возбуждения по колебательным и вращательным степеням свободы. Для большинства красителей в адсорбированном состоянии наблюдается ужесточение структуры молекулы, и вероятность внутримолекулярной конверсии становится несущественной. На диэлектриках и широкозонных полупроводниках без соответствующих локальных состояний — акцепторов энергии квантовый выход люминесценции адсорбированных красителей достигает величины в десятки процентов [1; 4].

Появление электрона в зоне проводимости как первая стадия спектральной сенсibilизации является результатом либо переноса электрона с возбужденного уровня красителя S^* , либо передачи энергии фотовозбуждения на заполненные локальные электронные уровни в запрещенной зоне с переходом электрона в зону проводимости (см. рис. 1).

В соответствии со схемой рис. 1 при поглощении света красителем полученная энергия фотовозбуждения может быть передана полупроводнику, может высветиться в виде кванта люминесценции и деградировать внутри молекулы с соответствующими константами переходов k_1 , k_2 и k_3 . Квантовая эффективность переноса электронного возбуждения определяется соотношением

$$\Phi_{tr} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}. \quad (1)$$

Современные регистрирующие среды являются сложными многокомпонентными системами, а технология их изготовления такова, что красители-сенсibilизаторы адсорбируются не только непосредственно на фоточувствительных полупроводниках, но и на других компонентах светочувствительных материалов. Так, в фототермографических материалах фоточувствительные микрокристаллы галогенида серебра размером около 0,1 мкм находятся на поверхности диэлектрических микронных частиц солей жирных кислот [7].

Следует отметить, что при спектральной сенсibilизации фототермографических материалов оптимальные концентрации адсорбированных красителей почти на два порядка выше, чем при сенсibilизации традиционных галогидосеребряных фотоматериалов [6; 9]. Это может быть обусловлено тем, что сенсibilизирующее действие оказывает не только краситель, адсорбированный непосредственно на галогениде серебра, но и находящийся на поверхности частиц солей жирных кислот. Эти соли (стеарат серебра), являющиеся диэлектриками, прозрачными во всей видимой области, могут играть роль световода и эффективно осуществлять передачу энергии фотовозбуждения от адсорбированного на нем красителя на центры чувствительности бромида серебра [6].

С учетом световодного механизма спектральной сенсibilизации эффективность совокупного процесса переноса энергии электронного возбуждения всех молекул красителя в полупроводник будет определяться соотношением

$$\Phi_{tr}' = \frac{1}{c_1 + c_2} \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \left(c_1 + \frac{c_2 q_2 k_2'}{k_2' + k_3'} \right), \quad (2)$$

где c_1 и c_2 — концентрации красителей, адсорбированных соответственно на фоточувствительном полупроводнике и диэлектрике; q_2 — эффективность концентрирования света люминесценции адсорбированного на диэлектрике красителя на полупроводнике; k_2' и k_3' — константы скоростей соответственно излучательной и безызлучательной рекомбинации в молекуле красителя, адсорбированного на диэлектрике.

Для оценки вклада адсорбированных на несветочувствительной органической соли серебра красителей в процесс спектральной сенсibilизации были проведены исследования спектральной чувствительности фотослоев и поглощения красителей [8]. Спектральная зависимость чувствительности фотографических материалов, как правило, повторяет ход поглощения света адсорбированными красителями, за исключением случаев одновременной адсорбции различных агрегированных форм красителя [2; 12]. К сожалению, проведение количественного расчета степени участия красителей, адсорбированных на различных компонентах фотослоя, является трудноразрешимой задачей, так как спектры диф-

фузного отражения очень приблизительно передают истинные спектры поглощения вещества, фиксируя только положение основных полос [13]. Однако качественное сопоставление спектральных зависимостей позволяет сказать, что вклады красителей, адсорбированных на бромиде серебра, и красителей, адсорбированных на стеарате серебра, в общий процесс спектральной сенсibilизации примерно одинаковы [8]. Для количественной оценки эффективности спектральной сенсibilизации по световодному механизму необходимо знать оптические свойства, прежде всего, показатель преломления стеарата серебра, определению которого и посвящена настоящая работа.

В соответствии с технологией [16] сначала получают стеарат натрия из стеариновой кислоты как результат проведения водной реакции:



после чего стеарат серебра получают в результате обменной реакции замещения натрия при избыточной концентрации нитрата серебра:



Полученные образцы стеарата серебра представляют собой частицы в виде вытянутых призм с размерами около микрона [3; 7], поэтому измерить показатель преломления стеарата серебра непосредственно с помощью рефрактометров не представляется возможным, поэтому использовался иммерсионный метод [11; 14]. Следует также отметить, что полученные в работе [3] кристаллические образцы стеарата серебра были очень несовершенны вследствие высокой подвижности метиленовых цепочек остатков жирной кислоты в молекуле стеарата, поэтому образцы обладали сильным светорассеянием и были непригодны для стандартных рефрактометрических исследований. Измерения проводились на несложной установке, в состав которой входили лазерный источник света, фотоэлемент и цифровой вольтметр (рис. 2).

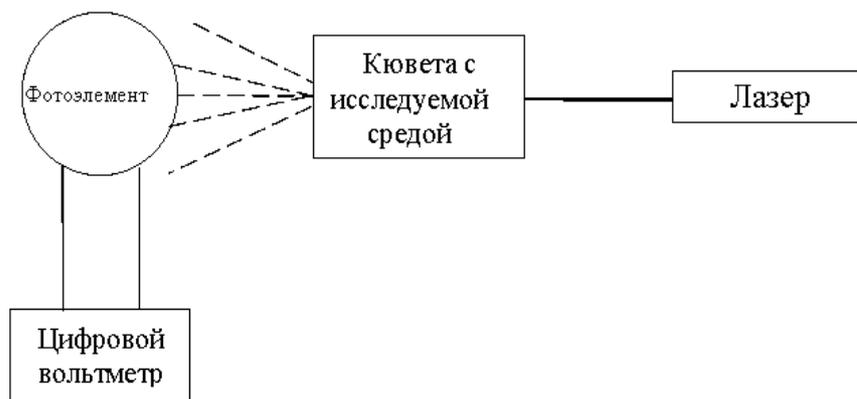


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

В специальную стеклянную кювету засыпается исследуемое вещество (порошок), а затем туда заливается иммерсионная жидкость. Кювета облучается лазером, прошедший через исследуемую среду свет попадает на фотоэлемент, сигнал с которого регистрируется цифровым вольтметром. Если показатели преломления исследуемого порошка и жидкости различны, то при прохождении через образец на многочисленных хаотически ориентиро-

ванных поверхностях микрочастиц происходят неоднократные отражения и преломления параллельного пучка, свет от источника сильно рассеивается, на приемник попадает лишь малая часть исходного светового потока (рис. 3) и величина сигнала на фотоэлементе резко уменьшается.

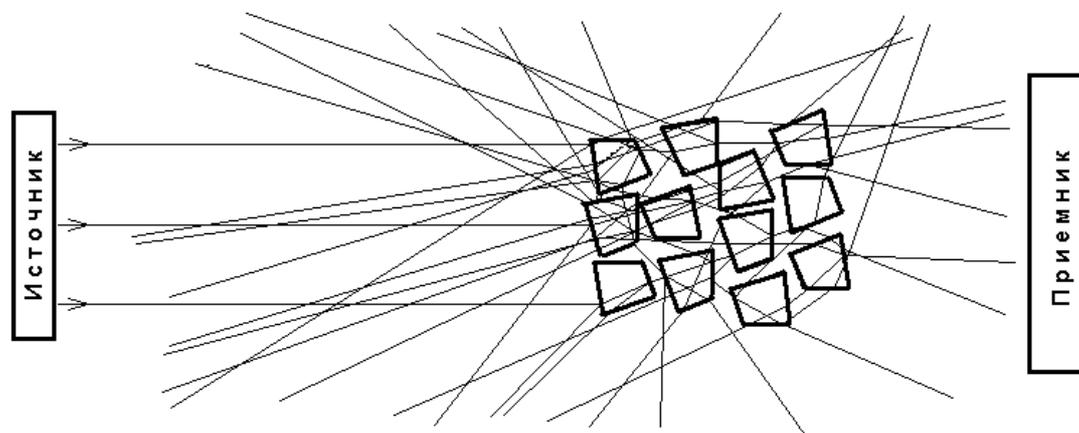


Рис. 3. Прохождение света через порошкообразный образец

В качестве иммерсионной жидкости удобно использовать жидкость на основе водных растворов иодидов кадмия и калия, которая в зависимости от концентрации компонентов позволяет непрерывно изменять показатель преломления в широком диапазоне [17]. Измерения показателей преломления иммерсионных жидкостей проводились с помощью рефрактометра ИРФ-23.

Следует отметить, что при рефрактометрических измерениях, в том числе и иммерсионным методом, необходимо учитывать дисперсию показателя преломления. Для этого целесообразно в установке по измерению прошедшего через кювету рассеянного света использовать источник света с той же длиной волны, что и в рефрактометре. В противном случае необходимо вносить соответствующие поправки. Нами использовался полупроводниковый лазер на арсениде галлия с длиной волны $\lambda = 650$ нм. Разница в показателях преломления иммерсионных жидкостей на этой длине волны по сравнению со стандартной желтой линией натрия ($\lambda = 590$ нм) составляла 0,002.

Данная методика отрабатывалась на порошкообразном стекле с известным показателем преломления. На рис. 4 представлена зависимость регистрируемого сигнала от показателя преломления иммерсионной жидкости. В точке максимума суспензия порошка в растворе становится практически прозрачной, то есть в этих условиях показатель преломления порошкообразного стекла совпадает с показателем преломления иммерсионной жидкости. Полученное значение показателя преломления порошкообразного образца с большой степенью точности (до третьего знака после запятой) соответствует показателю преломления данного стекла, что убедительно доказывает работоспособность и эффективность предложенной методики.

Однако для стеарата серебра в качестве иммерсионной жидкости невозможно использовать водные растворы, так как стеарат серебра не смачивается водой. По этой причине в качестве иммерсионной жидкости использовались растворы солей в ацетоне, который смачивает стеарат серебра. При изменении концентрации йодида кадмия и йодида калия в растворе можно непрерывно менять показатель преломления иммерсионной жидкости в диапазоне от 1,38 до 1,57.

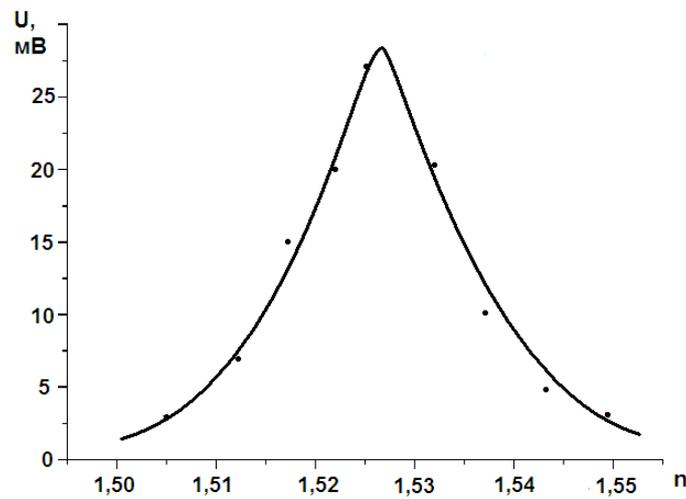


Рис. 4. Зависимость величины сигнала на фотоэлементе от показателя преломления иммерсионной жидкости для образца стекла

На рис. 5 представлены результаты рефрактометрических исследований порошкообразного стеарата серебра по описанной выше методике с применением предложенной иммерсионной жидкости.

Из зависимости уровня сигнала, регистрируемого вольтметром на фотоэлементе, от показателя преломления иммерсионной жидкости видно, что максимум пропускания суспензии соответствует показателю преломления иммерсионной жидкости 1,515. Следовательно, показатель преломления стеарата серебра определяется этой величиной, так как именно при данном значении показателя преломления иммерсионной жидкости наблюдается минимальное рассеяние света в образце и наибольшее количество света попадает на фотоэлемент, пройдя через исследуемую среду.

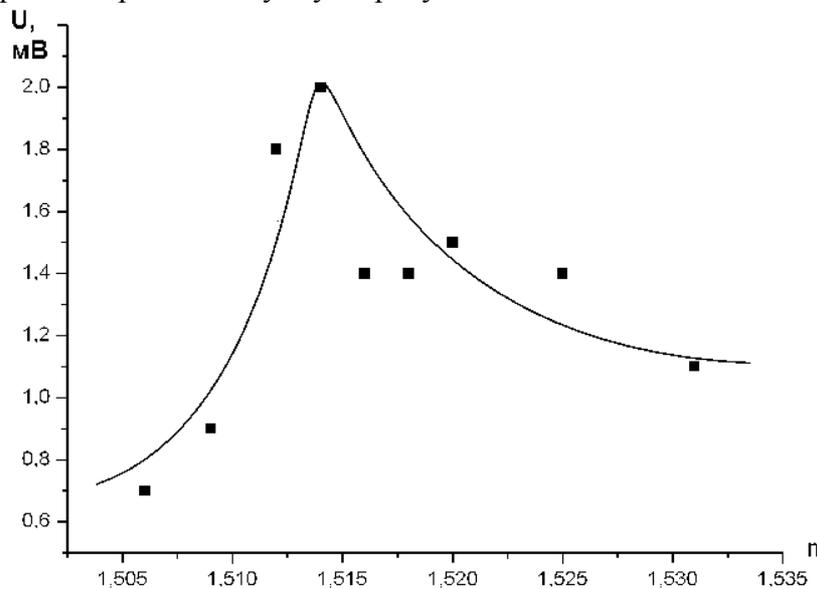


Рис. 5. Зависимость величины сигнала на фотоэлементе от показателя преломления иммерсионной жидкости для стеарата серебра

Полученное значение показателя преломления стеарата серебра может использоваться для дальнейших исследований фотофизических и фотохимических процессов в рассматриваемых фототермографических материалах на основе солей серебра. В частности, появляется возможность количественно оценить эффективность сенсibilизации (рассчитать величину q_2 в формуле (2)) за счет передачи энергии фотовозбуждения от молекул красителей, адсорбированных на частицах стеарата серебра, на фотохимически чувствительный галогенид серебра по световодному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акимов И. А., Горяев М. А.* Фотопроцессы в полупроводниках с адсорбированным красителем // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 5. С. 1104–1107.
2. *Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И.* Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
3. *Андреев В. М.* Исследование реакций термического и фотохимического разложения карбоксилатов серебра и их применение в фотоматериалах: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1982. 151 с.
4. *Горяев М. А.* Квантовый выход и спектры люминесценции красителей в адсорбированном состоянии // Оптика и спектр. 1981. Т. 51. № 6. С. 1016–1020.
5. *Горяев М. А.* Термопроявляемые фотоматериалы на основе неорганических систем // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1991. Т. 36. № 5. С. 421–430.
6. *Горяев М. А.* Световодный механизм спектральной сенсibilизации красителями фотопроцесов в системе полупроводник—диэлектрик // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 21. С. 40–43.
7. *Горяев М. А.* Управление фотохимической чувствительностью термически проявляемых серебряных материалов // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 6. С. 963–966.
8. *Горяев М. А.* Дополнительные пути повышения эффективности спектральной сенсibilизации фототермографических систем // Журн. научн. и прикл. фотогр. 1998. Т. 43. № 3. С. 1–8.
9. *Горяев М. А.* Сенсibilизация фотопроцесов в регистрирующих средах // Физика неупорядоченных и наноструктурированных оксидов и халькогенидов металлов. СПб.: Изд-во РГПУ, 2011. С. 306–325.
10. *Горяев М. А., Шатири Б. И.* Сенсibilизация серебряных термопроявляемых фотоматериалов в ближней инфракрасной области // Журн. научн. и прикл. фотогр. 1997. Т. 42. № 2. С. 65–67.
11. *Горяев М. А., Смирнов А. П.* Рефрактометрия порошкообразных твердых тел // Мат-лы XI Межд. конф. «Современный физический практикум». Минск, 2010. С. 225–227.
12. *Джеймс Т. Х.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
13. *Иванов А. П.* Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1969. 592 с.
14. *Иоффе Б. В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 260 с.
15. *Morgan D. A.* 3M's Dry Silver technology — an ideal medium for electronic imaging // J. Phot. Sci. 1993. V. 41. № 1. P. 108–109.
16. Патент № 2054705, 1996.
17. Патент № 2134708, 1999.

REFERENCES

1. *Akimov I. A., Gorjaev M. A.* Fotoprocesy v poluprovodnikah s adsorbirivannym krasitelem // Zhurn. fiz. himii. 1984. T. 58. № 5. S. 1104–1107.
2. *Akimov I. A., Cherkasov Ju. A., Cherkashin M. I.* Sensibilizirovannyj fotoeffekt. M.: Nauka, 1980. 384 s.
3. *Andreev V. M.* Issledovanie reaktsij termicheskogo i fotohimicheskogo razlozhenija karboksilatov srebra i ih primenenie v fotomaterialah: Dis. ... kand. him. nauk. Novosibirsk, 1982. 151 s.
4. *Gorjaev M. A.* Kvantovyj vyhod i spektry ljuminescensii krasitelej v adsorbirivannom sostojanii // Optika i spektr. 1981. T. 51. № 6. S. 1016–1020.

5. Gorjaev M. A. Termoprojavljaemye fotomaterialy na osnove neorganicheskikh system // Zhurn. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1991. T. 36. № 5. S. 421–430.
6. Gorjaev M. A. Svetovodnyj mehanizm spektral'noj sensibilizatsii krasiteljami fotoprocessov v sisteme poluprovodnik—dijelektrik. // Pis'ma v ZhTF. 1994. T. 20. № 21. S. 40–43.
7. Gorjaev M. A. Upravlenie fotohimicheskoj chuvstvitel'nost'ju termicheski projavljaemyh serebrjanyh materialov // Zhurn. prikl. himii, 1994. T. 67. № 6. S. 963–966.
8. Gorjaev M. A. Dopolnitel'nye puti povyshenija effektivnosti spektral'noj sensibilizatsii fototermograficheskikh system // Zhurn. nauchn. i prikl. fotogr. 1998. T. 43. № 3. S. 1–8.
9. Gorjaev M. A. Sensibilizatsija fotoprotsessov v registrirovushchih sredah // Fizika neuporjadochennyh i nanostrukturirovannyh oksidov i hal'kogenidov metallov. SPb.: Izd-vo RGPU, 2011. S. 306–325.
10. Gorjaev M. A., Shapiro B. I. Sensibilizatsija serebrjanyh termoprojavljaemyh fotomaterialov v blizhnej infrakrasnoj oblasti // Zhurn. nauchn. i prikl. fotogr. 1997. T. 42. № 2. S. 65–67.
11. Gorjaev M. A., Smirnov A. P. Refraktometrija poroshkoobraznyh tverdyh tel // Mater. XI Mezhd. konf. «Sovremennyy fizicheskij praktikum», Minsk, 2010. S. 225–227.
12. Dzhejms T. H. Teoriya fotograficheskogo processa. L.: Himija, 1980. 672 s.
13. Ivanov A. P. Optika rasseivajushchih sred. Minsk: Nauka i tehnika, 1969. 592 s.
14. Ioffe B. V. Refraktometricheskie metody himii. L.: Himija, 1983. 260 s.
15. Morgan D. A. 3M's Dry Silver technology — an ideal medium for electronic imaging // J. Phot. Sci. 1993. V. 41. № 1. S. 108–109.
16. Patent № 2054705, 1996.
17. Patent № 2134708, 1999.

Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин

ВЛИЯНИЕ ПЛЕНОК КВАЗИЖИДКОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЛЬДА

Обнаружено, что существуют различия в значениях удельной теплоемкости для гранулированного и объемного льда. В ходе дополнительных экспериментов был обнаружен факт перехода квазизжидкого слоя (КЖС) с поверхности гранул льда на поверхность измерительной ячейки и на гранулы песка в механической смеси гранулированный лед — песок, а также эффект гравитационного стекания КЖС на дно измерительной ячейки. Установлено, что с течением времени система «гранулированный лед — песок» релаксирует к равновесному состоянию, характеризующему аддитивной теплоемкостью.

Ключевые слова: гранулированный лед, объемный лед, калориметрия, удельная теплоемкость, температурные зависимости, механическая смесь гранулированный лед — песок.

G. Kopusov, A. Tyagunin

THE INFLUENCE OF FILMS OF QUASILIQUID ICE SURFACE LAYER ON THERMAL PROPERTIES OF DISPERSE SYSTEMS ON THE BASIS OF GRANULATED ICE

It has been found that there are distinctions in values of a specific thermal capacity for the granulated and volume ice. Additional experiments gave evidence that quasiliquid layer (QLL) passes from ice granules surface to the measuring cell surface and to the sand granules in the mechanical mix the granulated ice — sand, and that there is an effect of gravitational running off QLL on a measuring cell bottom. Eventually system «the granulated ice — sand» is relaxed to the equilibrium condition characterised by an additive thermal capacity.

Keywords: granulated ice, volume ice, calorimetry, specific thermal capacity, temperature dependences, mechanical mix of granulated ice — sand.