

11. *Seregin P. P., Nasredinov F. S., Vasilev L. N.* A study of radiation defects in solids by means of Mössbauer spectroscopy // *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. 1978. V. 45. No. 1. P. 11–45.
12. *Stewart S. J., Borzi R.A., Punte G., Mereader R. C.* Phase stability and magnetic behavior of Fe-doped CuO // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. P. 4983–4986.

REFERENCES

1. *Efimov A. A., Shipatov V. T., Seregin P. P.* Effekt Messbaujera na primesnyh atomah zheleza v So_3O_4 // *Fizika tverdogo tela*. 1969. T. 11. S. 3032–3033.
2. *Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin N. P., Seregin P. P.* Ispol'zovanie messbaujеровского zonda $^{57}\text{mFe}^{3+}$ dlja opredelenija parametrov tenzora GEP v kationnyh uzlah reshetki CuO // *Fizika tverdogo tela*. 1999. T. 41. Vyp. 8. S.1403–1406.
3. *Masterov V. F., Nasredinov F. S., Saidov Shch. S., Seregin P. P., Bondarevskij S. I., Werbatjuk O. K.* Sverhtonkie vzaimodejstviya v uzlah medi reshetki $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, izuchennye metodom emissionnoj messbaujеровской spektroskopii na izotope ^{61}Cu (^{61}Ni) // *Sverhprovodimost': fizika, himija, tehnologija*. 1992. T. 5. Vyp. 7. S. 1339–1341.
4. *Masterov V. F., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Saidov Shch. S.* Eksperimental'noe opredelenie parametrov tenzora kristallicheskogo GEP v uzlah redkozemel'nyh metallov reshetok $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ metodom emissionnoj messbaujеровской spektroskopii na izotope ^{155}Eu (^{155}Gd) // *Sverhprovodimost': fizika, himija, tehnologija*. 1993. T. 6. Vyp. 3. S. 563–567.
5. *Murin A. N., Lur'e B. G., Seregin P. P.* Issledovanie zarjadovyh sostojanij zheleza v oksilah kobal'ta metodom Messbaujera // *Fizika tverdogo tela*. 1968. T. 10. Vyp. 9. S. 2624–2627.
6. *Nasredinov F. S., Seregin P. P.* Issledovanie sostojanija primesnyh atomov olova v okisi nikelja metodom Messbaujera // *Fizika tverdogo tela*. 1973. T. 15. Vyp. 2. S. 385–389.
7. *Seregin P. P., Bondarevskij S. I., Efimov A. A.* Effekt Messbaujera na atomah ^{57}mFe v CoS // *Fizika tverdogo tela*. 1970. T. 12. S. 1841–1842.
8. *Bordovsky G., Marchenko A., and Seregin P.* Mössbauer of Negative Tsenters in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.
9. *Imbert P., Jehanno G., Hodges J. A.* Mössbauer study of super and semiconducting samples of ^{57}Fe -doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ // *Hyperfine Interact.* 1989. V. 50. P. 599–606.
10. *Regel' A. R., Seregin P. P.* Mössbauer investigations of impurity atoms in semiconductors // *Soviet physics. Semiconductors* 1984. V. 18. No. 7. P. 723–734.
11. *Seregin P. P., Nasredinov F. S., Vasilev L. N.* A study of radiation defects in solids by means of Mössbauer spectroscopy // *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. 1978. V. 45. No. 1. P. 11–45.
12. *Stewart S. J., Borzi R. A., Punte G., Mereader R. C.* Phase stability and magnetic behavior of Fe-doped CuO // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. P. 4983–4986.

М. А. Горяев, А. П. Смирнов

ГАЛОГЕНИДЫ СЕРЕБРА КАК УНИКАЛЬНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Рассмотрены механизмы и особенности фотохимических процессов в галогенидах серебра, а также основные их свойства. Показано, что зонная структура полупроводника, широкие возможности его легирования, относительно высокая концентрация межузельных ионов серебра, эффективное образование собственных дефектов при электронном фотовозбуждении представляют такое сочетание свойств галогенидов серебра, которое обеспечивает уникальную фотохимическую чувствительность материалов на их основе.

Ключевые слова: бромид и хлорид серебра, зонная структура полупроводника, электрон-ионный механизм фотолиза, образование собственных дефектов.

*M. Goryaev, A. Smirnov***Silver Halides as Unique Photochemically Sensitive Semiconductors**

The mechanisms, features and basic properties of photochemical processes in silver halides are regarded. It is shown that the semiconductor band structure, extensive doping potentials, relative high concentration of interstitial silver ions, effective formation intrinsic defects under electron photoexcitation represent a combination of silver halides properties which provide a unique photochemical sensitivity.

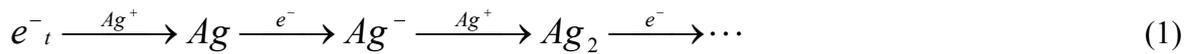
Keywords: silver bromide, silver chloride, band structure of semiconductor, electron-ion mechanism of photolysis, intrinsic defects formation.

Галогениды серебра являлись основой фотографических материалов на протяжении более полуторавековой истории развития фотографии и по сей день широко используются в качестве светочувствительной компоненты классических фотоматериалов, материалов для голографии, материалов с термическим проявлением и люминесцентным считыванием для различных систем экспрессной регистрации информации и других регистрирующих сред [2; 8; 10] с рекордными параметрами, прежде всего, в части высокой чувствительности. Во второй половине XX века проводились интенсивные поиски несеребряных систем, которые могли бы заменить галогениды серебра в фотохимических процессах регистрации изображений [3], но галогениды таллия и меди, азиды, гидриды, оксалаты и перхлораты металлов и другие светочувствительные соединения оказались неконкурентноспособными по отношению к галоидосеребряным фотоматериалам. Одной из важнейших причин неудач таких поисков является тот факт, что фотоматериалы на основе галогенидов серебра обладают колоссальным коэффициентом усиления изображения (до 10^{10}) при химико-фотографической обработке [5; 10]. Однако процессы проявления происходят на первичных относительно стабильных центрах скрытого изображения, формирующихся в результате взаимодействия квантов света с твердым телом, и в настоящей работе рассматриваются особенности процессов фотолиза и свойства галогенидов серебра, обеспечивающие уникальную собственно фотохимическую чувствительность материалов на их основе.

Фотохимическая чувствительность галогенидов серебра во многом определяется их полупроводниковыми свойствами, в первую очередь, зонной структурой этих твердых тел [4; 5; 18]. Из четырех галоидных солей серебра наибольшее практическое использование имеют бромистое и хлористое серебро, поскольку фторид серебра гигроскопичен, а иодид применяется в фотографии в основном в виде смешанных кристаллов с другими галогенидами. В связи с этим мы сосредоточим свое внимание на бромиде и хлориде серебра. Край оптического поглощения и соответственно ширина запрещенной зоны обоих полупроводников определяются непрямыми переходами $L \rightarrow \Gamma$ [18]. Данным обстоятельством объясняется сравнительно малая величина константы прямой рекомбинации свободных электронов и дырок при оптическом возбуждении полупроводников: она составляет $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для AgBr и $2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ для AgCl [14], что во многом способствует достижению величины значений квантового выхода фотолиза галогенидов серебра, близких к единице.

Большинство современных концепций образования продуктов фотолиза в галогенидах серебра заключается в том, что эти процессы являются результатом совокупности

электрон-ионных реакций в решетке твердого тела [4; 5; 10; 18]. По принципу Герни и Мотта [5; 10], фотолитическое серебро образуется в результате движения фотоэлектронов, перешедших в зону проводимости под действием света, к определенным локальным центрам микрокристалла, называемым центрами чувствительности, а затем миграции между-зельных ионов биографического происхождения к тем же центрам. Эти электроны и ионы Ag^+ образуют частицы серебра, которые, в свою очередь, являются эффективными ловушками для электронов. Таким образом, основной процесс образования серебряных центров состоит из многократного повторения двух чередующихся стадий – движения электрона от места его генерации к ловушке и добавления к нему иона Ag^+ в месте захвата:



В соответствии с современными представлениями [5; 18] скорость обмена агрегированного серебра с Ag^+ существенно выше, чем скорость процессов захвата и эмиссии электронов. При этом определяющим основные параметры процесса формирования продуктов фотолиза будет обмен электронами между центром захвата и зоной проводимости, а ионная подсистема в таком приближении эффективно нейтрализует заряд и достраивает центр.

Электронно-дырочные процессы, т. е. совокупность полупроводниковых и фотопроводниковых свойств твердого тела, определяются, согласно зонной теории, энергетической структурой электронных состояний данного материала. При этом важное значение для поведения носителей (электронов или дырок) имеют не только состояния в зоне проводимости и валентной зоне, но и локализованные состояния в запрещенной зоне полупроводника, связанные с различными дефектами решетки и примесными центрами. Эти состояния определяют процессы фотопроводимости, поскольку прямая рекомбинация свободных носителей, как правило, является маловероятным процессом по сравнению с непрямой рекомбинацией через локальные центры [4; 5].

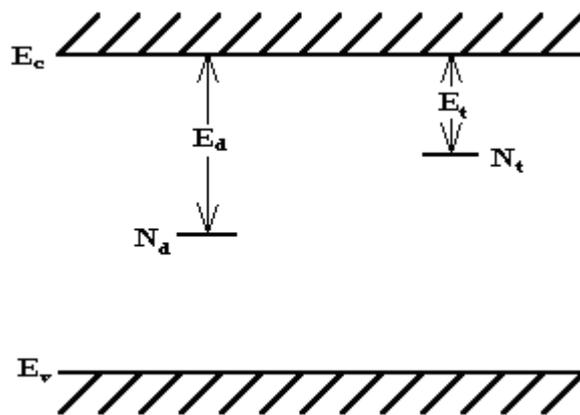


Рис. 1. Энергетическая структура галогенидов серебра с ловушками N_t и акцепторными уровнями собственных дефектов N_d

Время жизни фотоэлектронов определяется тепловой скоростью электронов v , концентрацией уровней прилипания N_t (рис. 1) и их сечением захвата S_n [4]: $\tau = (N_t \cdot v \cdot S_n)^{-1}$. В τ не включается то время, в течение которого электрон захватывается уровнем прилипания и потом термически возбуждается в зону проводимости. Эти электроны потеряны с точки

зрения участия в фотопроводимости, но с точки зрения фотохимического процесса именно захваченные на уровне прилипания носители могут играть определяющую роль, поскольку за время пребывания на уровне прилипания к локализованному электрону может подойти Ag^+ — совершается один из этапов формирования продуктов фотолиза.

Время пребывания электронов на уровнях прилипания можно оценить по формуле [4]: $\tau_{захв} = (N_c \cdot \nu \cdot S_n)^{-1} \exp(E_t/kT)$, где N_c — плотность состояний в зоне проводимости, E_t — энергия ионизации уровня прилипания. При реально возможных значениях $S_n = 10^{-20} - 10^{-15} \text{ см}^2$, $\nu = 10^7 \text{ см/с}$, $N_c = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ даже для уровней, находящихся на глубине 0,1 эВ от дна зоны проводимости, получается при комнатной температуре $\tau_{захв} = 10^{-9} - 10^{-4} \text{ с}$. Такие времена пребывания электрона на локальном уровне вполне достаточны, чтобы захваченный носитель смог принять участие в последующих ионных стадиях фотолиза в галогенидах серебра, поскольку в свете данных по исследованию эффекта Гершеля в неохлажденных фотографических средах [13] инерционность электронной стадии образования продуктов фотолиза не превосходит 10^{-8} с . Таким образом, для фотохимического процесса важную роль играют все локальные состояния, начиная практически с самого дна зоны проводимости. Необходимость учета электронных ловушек в широком энергетическом интервале доказана и исследованиями кинетики фотолиза галогенидов серебра, где достаточно стабильные промежуточные состояния образуются за времена $10^{-9} - 10^{-8} \text{ с}$ [9; 13; 20].

В качестве центров, на которых захватываются носители, могут быть дефекты решетки в виде выступов с эффективным половинным положительным зарядом [18] и локальные электронные состояния, появляющиеся при введении примесей в галогениды серебра. Одним из классических приемов изменения чувствительности в фотографии является химическая сенсibilизация, в процессе которой происходят кардинальные изменения фотографических и полупроводниковых свойств галогенидов серебра. Несложность и разнообразие способов химической сенсibilизации позволяет эффективно регулировать фотохимические процессы в галогенидах серебра. Протекание элементарных электронно-дырочных процессов, а следовательно, и эффективность химической сенсibilизации сильно зависят от таких характеристик, как топография локального распределения примесных добавок в кристалле, от размеров и формы микрокристаллов [6; 17]. Таким образом, для проведения эффективной химической сенсibilизации конкретной светочувствительной системы необходимо предварительно тщательно изучить эту систему, чтобы правильно выбрать тот или иной технологический прием из многообразия методов легирования галогенидов серебра.

Не менее важна роль ионной составляющей электрон-ионной реакции фотолиза галогенидов серебра. Равновесные концентрации межзельных ионов Ag_i^+ составляют при комнатной температуре величины порядка 10^{14} см^{-3} для AgBr и 10^{12} см^{-3} для AgCl [18], которых достаточно для эффективного роста образующихся при засветке первичных центров. Такие концентрации, обусловленные энергией связи в кристалле, являются оптимальными для развития фотохимического процесса. В суперионных солях серебра, которые в большинстве своем светочувствительны и где концентрации ионов гораздо выше, не

происходит образования стабильных продуктов фотолиза из-за высокой скорости термического распада атомов по реакции $e^- + Ag^+ \leftrightarrow Ag^0$ [11].

Вместе с тем распад электронных возбуждений в широкощелевых твердых телах может приводить к появлению дополнительных собственных дефектов решетки [1]. Применение термодинамической модели дефектообразования при распаде электронных фото-возбуждений позволило предложить новый механизм фотолиза галогенидов серебра [5; 7].

Образование дефекта в твердом теле с последующим захватом электрона на его уровень зависит от энергетике собственных дефектов решетки (рис.1). Энергии образования дефектов Френкеля составляют 1,35–1,40 эВ для AgCl и 1,0–1,05 эВ для AgBr [16], а уровень межузельного иона серебра с захваченным электроном лежит на глубине порядка 1 эВ ниже дна зоны проводимости [12]. По теории, изложенной в работе [1], может быть оценена концентрация N_d дополнительно образующихся собственных дефектов при температуре T :

$$N_d = \left(\frac{\lambda_e \varphi N_0^2}{\gamma_f N_c} \right)^{1/3} \exp\left(-\frac{W - E_d}{3kT} \right), \quad (2)$$

где $\lambda_e \varphi$ — концентрация электронов при поглощении φ квантов света при квантовом выходе λ_e ; γ_f — скорость рекомбинации свободных электронов на дефекте; N_c — плотность состояний в зоне проводимости; W — энергия образования дефекта; E_d — глубина уровня захвата электрона; N_0 — плотность узлов решетки.

Используя известные параметры для галогенидов серебра, получаем, что для значений $\lambda_e \varphi = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре концентрации появляющихся межузельных ионов серебра лежат в пределах $10^{18} — 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для AgBr и $10^{16} — 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для AgCl. Расчитанные таким образом параметры хорошо согласуются с концентрациями дефектов, необходимых для обеспечения экспериментально наблюдаемых оптических плотностей наведенного поглощения при наносекундном лазерном фотолизе как в монокристаллах галогенидов серебра, так и в мелкозернистых голографических эмульсиях [9].

Для того, чтобы оценить вклад таких процессов в образование стабильных серебряных центров в галогенидах серебра, следует соотнести вероятности различных путей релаксации электронного фотовозбуждения в системе, которые схематически представлены на рис. 2. Прямая рекомбинация электронов и дырок в AgBr и AgCl, как указывалось выше, имеет малую вероятность, поэтому процесс развивается по другим каналам, приводящим в итоге к фотолизу.



Рис. 2. Схемы релаксации электронного фотовозбуждения в галогенидах серебра

Есть две альтернативные возможности образования относительно стабильных серебряных центров в галогидосеребряных материалах, которые, по различным оценкам, содержат от 4 до 10 атомов серебра [10; 18; 19] и лежат на глубине более 0,4 эВ ниже дна зоны проводимости. В соответствии с электрон-ионным механизмом появляющиеся после поглощения света в зоне проводимости фотоэлектроны захватываются на центры чувствительности — дефекты биографического происхождения. Как отмечалось выше, в процессе синтеза фотографических эмульсий микрокристаллы AgCl сильно модифицируются и фотохимически активными дефектами могут быть все состояния, находящиеся на глубине больше 0,1 эВ относительно дна зоны проводимости [4]. В дальнейшем на этих первичных центрах идет концентрирование серебра в результате подхода к нему электронов и межузельных ионов Ag_i^+ по схеме формулы (1).

Другой путь образования серебряных центров (рис. 2) связан с образованием при распаде электронного фотовозбуждения повышенной концентрации собственных дефектов кристалла, в частности, межузельных ионов Ag_i^+ , с локализованными на них электронами. Формирование стабильных центров в этом случае может происходить путем агрегации малоатомных кластеров серебра [12]. Одной из трудно объяснимых проблем в моделях агрегации было противоречие между относительно высокой скоростью накопления атомов серебра в коллоидных частицах и малой скоростью термической генерации атомов. Это противоречие снимается, если учитывать дополнительную генерацию межузельных ионов серебра по термодинамической модели дефектообразования [5; 7].

Необходимо отметить, что процесс агрегации серебра может происходить и в результате отдельной миграции катион-электронных пар [12; 21], причем на поверхности концентрация серебра идет только за счет нейтральных атомов, а в объеме велика роль динамического равновесия серебряных центров с зоной проводимости галогенида [21], т. е. пути формирования стабильных серебряных центров (рис. 2) за счет электрон-ионных реакций и термодинамического образования собственных дефектов пересекаются.

Для выбора начального этапа одного из двух путей формирования серебряных центров по схеме рис. 2 необходимо, в первую очередь, оценить вероятности первичного акта фотохимического процесса. С этой целью рассмотрим простейшую энергетическую структуру галогенида серебра с уровнями дефектов биографического происхождения N_f и собственных дефектов N_d (рис. 1).

Вероятность захвата электронов с тепловой скоростью v на ловушки N_f сечением захвата S_n определяется формулой $\eta_1 = N_f \cdot v \cdot S_n$ [4], а вероятность спонтанного, вызванного тепловыми флуктуациями образования дефекта с участием электронного возбуждения по теории [1] вычисляется по формуле:

$$\eta_2 = \frac{a^3 v_0 N_0^2}{N_c} \exp\left(-\frac{W - E_d + E}{kT}\right), \quad (3)$$

где a — параметр решетки, v_0 — частота перескоков дефекта между соседними точками решетки, E — энергия активации движения дефекта.

Сравнив η_1 и η_2 , можно определить, по какому каналу пойдет развитие фотохимического процесса. Роль термодинамического дефектообразования возрастает при малой концентрации дефектов биографического происхождения, и с привлечением термодинамического механизма может быть объяснено выполнение закона взаимозаместимости (результат фотолиза определяется произведением интенсивности света на время экспонирования

и не зависит от каждого из этих параметров в отдельности) для примитивных фотографических эмульсий, в которых количество центров чувствительности сравнительно невелико. Вероятность процесса за счет термодинамического образования межзельных ионов серебра при комнатной температуре $\eta_2 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ для AgBr, а для AgCl величина $\eta_2 \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$, т. е. эффективность термодинамического механизма образования первичных серебряных центров в AgCl значительно ниже, и поэтому в примитивных хлоросеребряных эмульсиях наблюдается невзаимозаменяемость при высоких уровнях освещенности, а для бромосеребряных эмульсий отклонения от закона взаимозаменяемости отсутствуют [15].

Концентрация дополнительных собственных дефектов N_d в соответствии с формулой (2) зависит от интенсивности света, поэтому рассмотренную схему фотолиза с участием процессов термодинамического механизма образования собственных дефектов в галогенидах серебра следует принимать во внимание при создании современных фотоматериалов для регистрации быстропротекающих процессов, где используются интенсивные источники света при малых временах экспонирования.

В заключение следует сказать, что основными физико-химическими свойствами галогенидов серебра, определяемыми природой химической связи и обеспечивающими их высокую фотохимическую чувствительность, являются:

- энергетическая структура электронных зон полупроводников, обуславливающая непрямые оптические переходы и малую вероятность прямой рекомбинации возбужденных электронов;
- возможность управления электронными процессами с помощью простых технологических приемов легирования полупроводников;
- оптимальная равновесная концентрация межзельных ионов серебра;
- высокая эффективность образования собственных дефектов при распаде электронного возбуждения полупроводника.

В галогенидах серебра реализуется уникальное сочетание указанных свойств, которое обуславливает их широкое использование в материалах для фотохимической регистрации информации. Необходимо отметить, что совокупность этих свойств, а также возможность управления спектром фотохимической чувствительности с помощью спектральной сенсibilизации красителями [5; 8; 10] обеспечивают галогеносеребряным фотоматериалам непревзойденные фотографические характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1969. 188 с.
2. *Горяев М. А.* Галогениды серебра как основа материалов для фотохимической регистрации информации: Сб. научн. трудов: II Всерос. конфер. по фотонике и информац. оптике. М.: НИЯУ МИФИ, 2013. С. 95–96.
3. *Горяев М. А.* Регистрирующие процессы на несеребряных фотохимически чувствительных материалах // Журнал научн. и прикл. фотогр. 1994. Т. 39. № 3. С. 55–66.
4. *Горяев М. А.* Полупроводниковые свойства фотографических материалов // Успехи научн. фотогр. 1986. Т. 24. С. 109–119.
5. *Горяев М.* Физические основы фотохимии твердого тела. Saarbrücken: LAMBERT Academic Publ., 2013. 144 с.
6. *Горяев М. А., Герасимов В. С.* Химическая сенсibilизация серебряных фототермографических материалов // Журнал научн. и прикл. фотогр. 2003. Т. 48. № 2. С. 32–39.

7. Горяев М. А., Герасимов В. С. Образование и агрегация дефектов при фотолизе AgHal и AlH_3 // Журнал физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1890–1894.
8. Горяев М. А., Смирнов А. П. Спектральная сенсibilизация фототермографических материалов и оптические свойства стеарата серебра // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2012. № 144. С. 29–36.
9. Горяев М. А., Тибilов С. С. Кинетика первичных процессов фотолиза галогенидов серебра // Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра. Кемерово: КемГУ. 1986. С. 12–22.
10. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
11. Картужанский А. Л. Суперионные соли серебра и их значение для фотографии // Журнал научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1989. Т. 34. № 1. С. 70–76.
12. Кехва Т. Э., Кавецкий А. Г., Киселев А. П., Плаченoв Б. Т. Электронные возбуждения и релаксационные процессы в кристаллах галогенидов серебра // Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра. Кемерово: КемГУ, 1986. С. 29–44.
13. Михайлов В. Н., Стаселько Д. И. Освобождение и захват носителей зарядов при возбуждении микрокристаллов галоидосеребряных эмульсий импульсами актиничного и неактиничного излучений // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 75. № 5. С. 1001–1008.
14. Новиков Г. Ф., Рабенoк Е. В., Алфимов М. В. Исследование элементарных стадий фотолиза галогенидов серебра методом микроволновой фотопроводимости // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 3. С. 204–212.
15. Фаленс П. Образование скрытого изображения в фотографических эмульсиях при высоких интенсивностях экспозиции // Журнал научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1986. Т. 31. № 3. С. 230–239.
16. Corish J. Calculated and experimental defect parameters for silver halides // J. Chem. Soc., Farad. Trans. II. 1989. V. 85. № 5. P. 437–456.
17. Gahler S., Roewer G. // J. Inf. Rec. Mater. 1990. V. 18. № 4. P. 285–296.
18. Hamilton J. F. The silver halide photographic process // Advances in Physics. 1988. V. 37. № 4. P. 359–441.
19. Mitchell J. W. The basic concepts of the photoaggregation theory // J. Imag. Sci. Techn, 1995. V. 39. № 3. P. 193–204.
20. Schreiber E., Stolz H., Osten W. von der. Picosecond resonance fluorescence and energy transfer of localized electron states in silver halides // J. Luminescence, 1987. V. 38. № 1–6. P.173–175.
21. Zhelev V., Malinowski J. Transfer of latent image centers // J. Imag. Sci., 1987. V. 31. № 1. P. 47–49.

REFERENCES

1. Vinetskij V. L., Holodar' G. A. Statisticheskoe vzaimodejstvie elektronov i defektov v poluprovodnikah. Kiev: Naukova dumka, 1969. 188 s.
2. Gorjaev M. A. Galogenidy serebra kak osnova materialov dlja fotohimicheskoy registracii informacii // Sb. Nauchn. trudov: II Vseros. konfer. po fotonike i informats. optike. M.: NIJaU MIFI, 2013. S. 95–96.
3. Gorjaev M. A. Registrirujushchie protsessy na neserebrjanyh fotohimicheski chuvstvitel'nyh materialah // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. 1994. T.39. № 3. S. 55–66.
4. Gorjaev M. A. Poluprovodnikovye svojstva fotograficheskikh materialov // Uspehi nauchn. fotogr. 1986. T. 24. S. 109–119.
5. Gorjaev M. Fizicheskie osnovy fotohimii tverdogo tela. Saarbrucken: LAMBERT Academic Publ., 2013. 144 s.
6. Gorjaev M. A., Gerasimov V. S. Himicheskaja sensibilizatsija serebrjanyh fototermograficheskikh materialov // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. 2003. T.48. No 2. S. 32–39.
7. Gorjaev M. A., Gerasimov V. S. Obrazovanie i agregacija defektov pri fotolize AgHal i AlH_3 // Zh. fiz. himii. 2004. T. 78. No 10. S. 1890–1894.
8. Gorjaev M. A., Smirnov A. P. Spektral'naja sensibilizacija fototermograficheskikh materialov i opticheskie svojstva stearata serebra // Izv. RGPU. 2012. No 144. S. 29–36.
9. Gorjaev M. A., Tibilov S. S. Kinetika pervichnyh protsessov fotoliza galogenidov serebra. // V kn.: Fizicheskie protsessy v svetochuvstvitel'nyh sistemah na osnove solej serebra. Kemerovo: KemGU. 1986. S. 12–22.

10. *Dzhejms T. H.* Teorija fotograficheskogo protsessa. L.: Himija, 1980. 672 s.
11. *Kartuzhanskij A. L.* Superionnye soli serebra i ih znachenie dlja fotografii // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1989. T. 34. No 1. S. 70–76.
12. *Kehva T. E., Kavetskij A. G., Kiselev A. P., Plachenov B. T.* Elektronnye vozbuзhdenija i relaksatsionnye protsessy v kristallah galogenidov serebra // Fizicheskie protsessy v svetochuvstvitel'nyh sistemah na osnove solej serebra. Kemerovo: KemGU, 1986. S. 29–44.
13. *Mihajlov V. N., Stasel'ko D. I.* Osvobozhdenie i zahvat nositelej zarjadov pri vozbuзhdenii mikrokrystallov galoidoserebrjanyh emul'sij impul'sami aktinichnogo i neaktinichnogo izlucheni // Opt. i spektr. 1993. T.75. No 5. S. 1001–1008.
14. *Novikov G. F., Rabenok E. V., Alfimov M.V.* Issledovanie elementarnyh stadij fotoliza galogenidov serebra metodom mikrovolnovoj fotoprovodimosti // Him. vysokih energij. 2005. T.39. No 3. S. 204–212.
15. *Falens P.* Obrazovanie skrytogo izobrazhenija v fotograficheskikh emul'sijah pri vysokih intensivnostjah ekspozitsii // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1986. T. 31. No 3. S. 230–239.
16. *Corish J.* Calculated and experimental defect parameters for silver halides // J. Chem. Soc., Farad. Trans. II. 1989. V. 85. № 5. P. 437–456.
17. *Gahler S., Roewer G.* // J. Inf. Rec. Mater. 1990. V. 18. № 4. P. 285–296.
18. *Hamilton J. F.* The silver halide photographic protsess // Advances in Physics. 1988. V.37. № 4. P. 359–441.
19. *Mitchell J. W.* The basic contsepts of the photoaggregation theory // J. Imag. Sci. Techn. 1995. V. 39. № 3. P. 193–204.
20. *Schreiber E., Stolz H., Osten W. von der.* Picosecond resonance flurestsentse and energy transfer of localized electron states in silver halides // J. Luminescence. 1987. V. 38. № 1–6. P. 173–175.
21. *Zhelev V., Malinowski J.* Transfer of latent image tsenters // J. Imag. Sci. 1987. V. 31. № 1. P. 47–49.

P. A. Кастро, Е. Н. Лушин, П. В. Петреков

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА

Представлено исследование диэлектрических свойств и молекулярной подвижности в поли-N-метилаллил-5-винилтетразоле (МПВТ-А). Измерения проведены с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol в широком диапазоне частот и температур и детально проанализированы с целью выявления зависимости релаксационного поведения от структуры.

Ключевые слова: тетразол, релаксационные процессы, диэлектрическая спектроскопия.

Rene A. Castro, E. Lushin, P. Petrekov

Dielectric Properties of Polymeric Composites Based on Tetrazol

A research of the dielectric properties and molecular mobility in the poly-N-methylallyl-5-viniltetrazol (MPVT-A) is presented. The measurements have been conducted with the aid of Dielectric Spectroscopy in the broad band of the frequencies and temperatures. They have been analyzed in detail with the aim of identifying the dependence of relaxation behaviour on the structure.

Keywords: tetrazole, relaxation processes, dielectric spectroscopy.

Первые полимерные производные тетразолов были синтезированы еще в начале 60-х годов прошлого столетия. Учитывая высокие энергетические характеристики тетразола, наряду с относительно низкой чувствительностью к удару, к трению, с относительно вы-