

-
3. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P.* The influence of amorphization on the local environment of atoms in arsenic chalcogenides // *Glass Physics and Chemistry*. 2008. Т. 34. № 5. S. 543–546.
4. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Terukov E. I.* The effect of amorphization on the local structure of arsenic chalcogenides // *Semiconductors*. 2009. Т. 43. № 1. S. 4–6.
5. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Smirnova N. N., Terukov E. I.* Quantitative X-ray fluorescence analysis of As–Se glasses and films // *Technical Physics Letters*. 2009. Т. 35. № 11. S. 1032–1035.
6. *Mezdrogina M. M., Danilevskii E. Y., Kuzmin R. V., Poletaev N. K., Trapeznikova I. N., Chukichev M. V., Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Eremenko M. V.* The effect of Fe, Cu, and Si impurities on the formation of emission spectra in bulk ZnO crystals // *Semiconductors*. 2010. Т. 44. № 4. S. 426–431.

М. А. Горяев, А. П. Смирнов

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АДСОРБИРОВАННОГО НА СТЕАРАТЕ СЕРЕБРА КРАСИТЕЛЯ И СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Исследована люминесценция красителя на поверхности стеарата серебра. Обсуждается спектральная сенсбилизация композиционных материалов красителями, адсорбированными как на фотопроводнике, так и на диэлектрике.

Ключевые слова: люминесценция адсорбированного красителя, спектральная сенсбилизация, фототермографические материалы.

М. Goryaev, A. Smirnov

LUMINESCENCE OF DYE ADSORBED ON SILVER STEARATE AND SENSITIZATION OF PHOTOTHERMODRAPHIC MATERIALS

The luminescence of dye on the silver stearate surface has been investigated. The spectral sensitization of composed materials by dyes adsorbed both on photoconductor and on dielectrics is discussed.

Keywords: luminescence of adsorbed dye, spectral sensitization, photothermographic materials.

Современные регистрирующие среды являются многокомпонентными системами, и в устройствах оперативной регистрации оптических изображений используются фототермографические материалы на основе композиций галогенидов серебра и серебряных солей жирных кислот [2; 6; 15]. При изготовлении светочувствительной композиции на поверхности частицы соли жирной кислоты (стеарата серебра) синтезируется галогенид серебра [8]. С помощью различных красителей-сенсбилизаторов, вводимых в термопроявляемую композицию, осуществляется спектральная сенсбилизация фототермографических материалов практически в любой области спектра от синей до ближней инфракрасной [7; 10]. При этом красители адсорбируются как на фотохимически чувствительном галогениде серебра, так и на несветочувствительном стеарате серебра. При поглощении света адсорбированным красителем происходят различные фотофизические и фотохимические процессы как в красителе, так и в адсорбенте [1; 5; 13]. В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные характеристики красителя, адсорбированного на стеарате серебра, и

рассмотрен его вклад в совокупный процесс спектральной сенсibilизации композиций на основе галогенидов и стеарата серебра.

Исследования проводили на порошкообразных образцах стеарата серебра, который получался в результате обменной реакции замещения натрия при избыточной концентрации нитрата серебра [8]. Адсорбция красителя проводилась в течение 5–10 минут из этанольного раствора концентрации 10^{-3} М/л, после чего раствор сливался. Окрашенный порошок высушивался и из него приготавливались образцы в виде таблеток одинаковых геометрических размеров с толщиной, позволяющей их считать бесконечно толстым слоем [14].



Рис. 1. Оптическая схема установки для определения квантового выхода люминесценции:
1 — лампа накаливания, 2 — фокусирующая линза, 3 — монохроматор,
4 — приставка диффузного отражения, 5 — светофильтр, 6 — фотокатод ФЭУ

Для определения спектрально-люминесцентных характеристик был использован метод измерения квантового выхода и спектров люминесценции порошкообразных систем путем разбавления исследуемых образцов порошком белого стандарта [3]. Определение абсолютного квантового выхода люминесценции исследуемых образцов проводилось на установке, созданной на базе монохроматора спектрофотометра Beckman, и приставки диффузного отражения (рис. 1). Свет возбуждения от лампы накаливания 1 проходит через монохроматор 3 и попадает на эталон (MgO) или образец, помещенный в приставку 4, которая концентрирует рассеянный свет на фотокатоде фотоумножителя 6 (ФЭУ-100). Стеклопленочные светофильтры 5, стоящие перед фотокатодом, поочередно пропускают либо возбуждающий свет, либо свет люминесценции. Квантовый выход люминесценции определяется по формуле [3]:

$$q = \frac{U_{lum}}{U_0 - U_s} \frac{\tau_{ex} S_{ex} \int I_{\lambda} d\lambda}{\int \tau_{\lambda} S_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda},$$

где U_0 и U_s — сигналы на ФЭУ в области возбуждения соответственно от эталона и образца; U_{lum} — сигнал на ФЭУ в области люминесценции образца; τ_{ex} и S_{ex} — пропускание светофильтра и спектральная чувствительность ФЭУ на длине волны возбуждения; S_{λ} и τ_{λ} — пропускания светофильтра и спектральной чувствительности ФЭУ в области люминесценции; I_{λ} — интенсивность люминесценции.

Спектры люминесценции измерялись на спектрометре, созданном на базе монохроматора МДР-12, с последующим пересчетом на спектральную чувствительность установки.

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, поэтому на диэлектриках квантовый выход люминесценции адсорбированных красителей составляет десятки процентов, а на хорошо сенсibilизируемых фоточувствительных полупроводниках (напри-

мер, галогенидах серебра) свечение отсутствует вследствие эффективной передачи энергии фотовозбуждения адсорбенту [1; 5; 13].

На рисунке 2 представлены спектры люминесценции адсорбированного на стеарате серебра родамина бЖ. Адсорбированные красители имеют, как правило, сильно перекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции [4], что приводит к искажению спектров люминесценции в результате реабсорбции. При разбавлении образцов белым стандартом наблюдается увеличение измеряемой величины технического выхода [14], что сопровождается также изменением спектров люминесценции адсорбированных красителей: наблюдается характерное для уменьшения перепоглощения смещение максимума излучения за счет возрастания интенсивности в коротковолновой части полосы люминесценции при практически неизменном длинноволновом участке (рис. 2). Квантовый выход люминесценции родамина бЖ, адсорбированного на поверхности стеарата серебра, составил 0,45, что сравнимо с этим параметром для адсорбированных на типичных диэлектриках красителей [4].

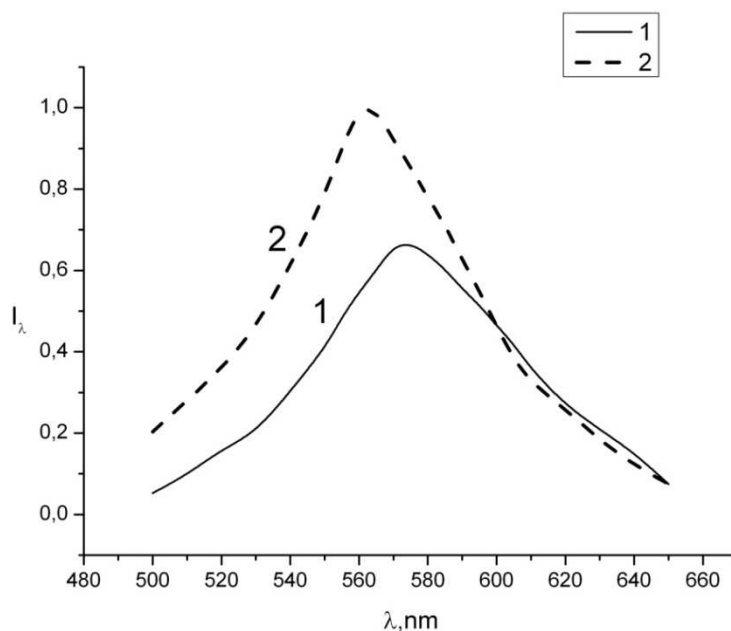


Рис. 2. Спектры люминесценции родамина бЖ на поверхности стеарата серебра:
1 — неразбавленный образец, 2 — разбавленный в 10 раз порошком MgO

При спектральной сенсбилизации термопроявляемых композиций на основе галогенидов и стеарата серебра оптимальные концентрации адсорбированных красителей почти на два порядка выше, чем при сенсбилизации традиционных галогидосеребряных фотоматериалов [7; 10]. Это может быть обусловлено тем, что сенсбилизующее действие оказывает не только краситель, адсорбированный непосредственно на галогениде серебра, но и находящийся на поверхности стеарата серебра. Для оценки правомочности этого предположения определялась доля поверхности бромида серебра и стеарата серебра в композиции. Объем микрокристаллов галогенида по отношению к стеарату серебра составит:

$$C_{vol} = \frac{C_{mol} M_{AgBr} d_{AgSt}}{M_{AgSt} d_{AgBr}},$$

где C_{mol} — молярное содержание галогенида серебра; M_{AgBr} и M_{AgSt} — молекулярные веса бромида и стеарата серебра; d_{AgBr} и d_{AgSt} — плотности бромида и стеарата серебра.

При $M_{AgBr} = 187,8$; $M_{AgSt} = 391,3$; $d_{AgBr} = 6,47$; $d_{AgSt} = 1,40$ [16] и оптимальном $C_{mol} = 0,1$ [7] получаем $C_{vol} = 0,0104$. Даже предположив, что частицы как галогенида, так и стеарата серебра представляют собой кубы, мы получим, что отношение площади стеарата S_{AgSt} к площади галогенида серебра S_{AgBr} составит 25. В действительности же частицы стеарата серебра представляют собой вытянутые призмы, причем, размер основания в 3–5 раз меньше их высоты, а на этих призмах находятся кубические микрокристаллы галогенида серебра размером около 0,1 мкм [8]. В этом случае отношение S_{AgSt}/S_{AgBr} будет около 30 и соответственно в первом приближении на стеарате серебра будет во столько же раз больше адсорбированных молекул красителя. Таким образом, проведенная оценка дает по порядку величины то же соотношение, что и наблюдается на опыте по оптимальным концентрациям сенсibiliзирующих красителей в термопроявляемой композиции.

Адсорбированные на стеарате серебра сенсibiliзаторы высвечивают поглощенную ими энергию фотовозбуждения в виде квантов люминесценции, которые могут поглощаться AgBr. При этом на микрокристалл галогенида серебра попадает не только прямой свет люминесценции, но и часть света, отражаемая, как в световоде, от внутренних поверхностей частицы стеарата серебра [9]. Это обусловлено тем, что стеарат серебра имеет достаточно большой показатель преломления: $n = 1,515$ [12].

Кроме того, в композиции свет люминесценции адсорбированного на стеарате красителя может, как в многоходовой кювете, поглощаться адсорбированным на галогениде серебра красителем. Сенсibiliзаторы имеют, как правило, сильно перекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции [4; 13], эффективно поглощают свет люминесценции; далее процесс развивается по классической схеме. Во всяком случае, эффективность спектральной сенсibiliзации термопроявляемых композиций одними и теми же красителями намного выше, чем для традиционных фотоматериалов [7; 10]. Исследования спектральной чувствительности фотослоев и поглощения красителей показали, что вклады красителей, адсорбированных на бромиде серебра, и красителей, адсорбированных на стеарате серебра, в общий процесс спектральной сенсibiliзации примерно одинаковы [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов И. А., Горяев М. А. Фотопроеессы в полупроводниках с адсорбированным красителем // Журнал физ. химии. 1984. Т. 58. № 5. С.1104–1107.
2. Большаков В. Н., Горяев М. А. Устройства и регистрирующие среды для экспрессного вывода из ЭВМ полутоновых изображений // Оптико-мех. пром. 1991. № 11. С. 68–73.
3. Горяев М. А. Метод определения спектрально-люминесцентных характеристик порошкообразных систем // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. № 11. С.1132–1134.
4. Горяев М. А. Квантовый выход и спектры люминесценции красителей в адсорбированном состоянии // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. № 6. С. 1016–1020.
5. Горяев М. А. Полупроводниковые свойства фотографических материалов // Успехи научной фотографии. 1986. Т. 24. С. 109–119.
6. Горяев М. А. Термопроявляемые фотоматериалы на основе неорганических систем // Журнал научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1991. Т. 36. № 5. С. 421–430.
7. Горяев М. А., Колесова Т. Б. и др. Формирование фотографических свойств термопроявляемых фотоматериалов на основе солей серебра // Технология и свойства материалов для записи информации. Сб. науч. трудов НИИХимФотоПроект. М., 1992. С. 67–77.

-
8. *Горяев М. А.* Управление фотохимической чувствительностью термически проявляемых серебряных материалов // Журнал прикл. химии. 1994. Т. 67. № 6. С. 963–966.
 9. *Горяев М. А.* Световодный механизм спектральной сенсibilизации красителями фотопроцессов в системе полупроводник-диэлектрик // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 21. С. 40–43.
 10. *Горяев М. А., Колесова Т. Б. и др.* Способ изготовления композиции регистрирующего слоя термопроявляемого фотоматериала // Патент № 2041483 (РФ). Оpubл. Б. И. 1995. № 22.
 11. *Горяев М. А.* Дополнительные пути повышения эффективности спектральной сенсibilизации фототермографических систем // Журнал науч. и прикл. фотогр. 1998. Т. 43. № 3. С. 1–8.
 12. *Горяев М. А., Смирнов А. П.* Спектральная сенсibilизация фототермографических материалов и оптические свойства стеарата серебра // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2012. № 144. С. 29–36.
 13. *Горяев М.* Физические основы фотохимии твердого тела. Фотолиз неорганических твердых тел. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ. 2013. 144 с.
 14. *Иванов А. П., Предко К. Г.* Оптика люминесцирующего экрана. Минск: Наука и техника, 1984. 271 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. *Vand V., Aitken A., Campbell R. K.* Crystal structure of silver salts of fatty acids. // Acta cryst. 1949. V. 2. № 6. P. 398–403.

REFERENCES

1. *Akimov I. A., Gorjaev M. A.* Fotoprotsessy v poluprovodnikah s adsorbirovannym krasitelem // Zh. fiz. himii. 1984. T. 58. № 5. S. 1104–1107.
2. *Bol'shakov V. N., Gorjaev M. A.* Ustrojstva i registrirovushchie sredy dlja ekspressnogo vyvoda iz EVM polutonoovyh izobrazhenij // Optiko-meh. prom. 1991. № 11. S. 68–73.
3. *Gorjaev M. A.* Metod opredelenija spektral'no-ljuminestsentnyh harakteristik poroshkoobraznyh sistem // Pis'ma v ZHTF. 1980. T. 6. № 11. S. 1132–1134.
4. *Gorjaev M. A.* Kvantovyy vyhod i spektry ljuminestsentsii krasitelej v ad-sorbirovannom sostojanii // Optika i spektroskopija. 1981. T. 51/ № 6. S. 1016–1020.
5. *Gorjaev M. A.* Poluprovodnikovye svojstva fotograficheskikh materialov // Uspehi nauchnoj fotografii. 1986. T. 24. S. 109–119.
6. *Gorjaev M. A.* Termoprojavljaemye fotomaterialy na osnove neorganicheskikh sistem // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematogr. 1991. T. 36. № 5. S. 421–430.
7. *Gorjaev M. A., Kolesova T. B. i dr.* Formirovanie fotograficheskikh svojstv termoprojavljaemykh fotomaterialov na osnove solej serebra // Tehnologija i svojstva materialov dlja zapisi informacii: Sb. nauch. trudov NIИHimFotoProekt. M., 1992. S. 67–77.
8. *Gorjaev M. A.* Upravlenie fotohimicheskoy chuvstvitel'nost'ju termicheski projavljaemykh serebrjanykh materialov // Zh. prikl. himii. 1994. T. 67. № 6. S. 963–966.
9. *Gorjaev M. A.* Svetovodnyj mehanizm spektral'noj sensibilizatsii krasiteljami fotoprotsessov v sisteme poluprovodnik-dijelektrik // Pis'ma v ZHTF. 1994. T. 20. № 21. S. 40–43.
10. *Gorjaev M. A., Kolesova T. B. i dr.* Sposob izgotovlenija kompozitsii registrirovushchego sloja termoprojavljaemogo fotomateriala // Patent № 2041483 (RF). Opubl. B. I. 1995. № 22.
11. *Gorjaev M. A.* Dopolnitel'nye puti povysheniya effektivnosti spektral'noj sensibilizatsii fototermograficheskikh sistem // Zh. nauchn. i prikl. fotogr. 1998. T. 43. № 3. S. 1–8.
12. *Gorjaev M. A., Smirnov A. P.* Spektral'naja sensibilizatsija fototermograficheskikh materialov i opticheskie svojstva stearata serebra // Izv. RGPU im. A. I. Gertsena. 2012. N 144. S. 29–36.
13. *Gorjaev M.* Fizicheskie osnovy fotohimii tverdogo tela. Fotoliz neorganicheskikh tverdyyh tel. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ. 2013. 144 s.
14. *Ivanov A. P., Predko K. G.* Optika ljuminestsirujushchego ekrana. Minsk: Nauka i tehnika, 1984. 271 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. *Vand V., Aitken A., Campbell R. K.* Crystal structure of silver salts of fatty acids. // Acta cryst. 1949. V. 2. № 6. P. 398–403.