

06.3;07

©1994

## СВЕТОВОДНЫЙ МЕХАНИЗМ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЯМИ ФОТОПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОДНИК

*М.А.Горяев*

Спектральная сенсбилизация красителями внутренне-го фотоэффекта и фотохимических процессов является одним из важнейших способов управления уровнем и спектром чувствительности различных систем регистрации информации [1,2]. В настоящее время в основном рассматриваются два альтернативных механизма спектральной сенсбилизации: перенос энергии фотовозбуждения или перенос электрона с красителя в светочувствительный широкозонный полупроводник. Несмотря на убедительные доказательства реализации в ряде светочувствительных систем одного или другого механизма, многие авторы сходятся в том, что право на жизнь имеют оба подхода, а преимущественное осуществление одного из путей преобразования поглощенной красителем энергии зависит от конкретных условий той или иной системы [1-3]. В последнее время для оперативной регистрации полутоновых изображений широкое распространение получили термопроявляемые фотоматериалы типа "Dry silver" [4,5]. В этих материалах центры скрытого изображения формируются в галогениде серебра, а усиление изображения осуществляется за счет каталитического восстановления на таких центрах серебра из органической соли серебра. Светочувствительным компонентом здесь является галогенид серебра, поэтому для регулирования уровня и спектра чувствительности применяются методы, хорошо известные для классических галоидосеребряных систем. Однако оптимальные концентрации вводимых красителей намного выше, чем для традиционных фотографических эмульсий.

В классических фотоматериалах сенсбилизующее действие оказывает краситель, непосредственно адсорбированный на галогениде серебра [1,2]. В работах [5,6] было высказано предположение, что в термопроявляемых композициях в сенсбилизации участвует и краситель, находящийся на диэлектрике — органической соли серебра. В настоящей работе проведена оценка этого предположения

и рассмотрены пути эффективной передачи диэлектриком энергии от красителя на центры чувствительности в полупроводнике.

Нами использовались композиции, в которых бромид серебра синтезировался непосредственно на поверхности стеарата серебра [5,7]. При этом оптимальное содержание галогенида серебра по отношению к стеарату составляло около 10 молярных %. Объемная концентрация микрокристаллов  $\text{AgBr}$  в композиции может быть определена по формуле

$$C_{\text{vol}} = (C_{\text{mol}} \cdot M_{\text{AgBr}} \cdot d_{\text{AgSt}}) / (M_{\text{AgSt}} \cdot d_{\text{AgBr}}),$$

где  $C_{\text{mol}}$  — молярное содержание галогенида серебра,  $M_{\text{AgBr}}$  и  $M_{\text{AgSt}}$  — молекулярные веса бромида и стеарата серебра,  $d_{\text{AgBr}}$  и  $d_{\text{AgSt}}$  — удельные веса бромида и стеарата серебра. При  $M_{\text{AgBr}} = 187.8$ ,  $M_{\text{AgSt}} = 391.3$ ,  $d_{\text{AgBr}} = 6.47$ ,  $d_{\text{AgSt}} = 1.40$  и оптимальном  $C_{\text{mol}} = 0.1$  получаем  $C_{\text{vol}} = 0.0104$ . Предположив, что частицы как галогенида серебра, так и стеарата серебра, представляют собой кубы, мы получим, что отношение площади поверхности стеарата серебра к площади поверхности галогенида в композиции составит:

$$S_{\text{AgSt}}/S_{\text{AgBr}} = 6/5 (C_{\text{vol}})^{-2/3} - 1/5.$$

При полученном  $C_{\text{vol}} = 0.0104$  поверхность стеарата серебра больше поверхности бромида в 25 раз.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что кубические микрокристаллы бромида серебра находятся на поверхности частиц стеарата серебра, которые представляют собой вытянутые призмы. Размер основания таких призм в 3–5 раз меньше их высоты. В этом случае  $S_{\text{AgSt}}/S_{\text{AgBr}}$  будет около 30 и соответственно в первом приближении на стеарате серебра будет во столько же раз больше адсорбированных молекул красителя. Проведенная оценка согласуется со значением, которое наблюдается на опыте для оптимальных концентраций красителей [7].

Маловероятно, что поглощаемая адсорбированными на стеарате серебра молекулами красителя энергия вызывала в галогениде серебра фотопроцессы в соответствии с упомянутыми выше механизмами сенсibilизации. Резонансная передача энергии не может быть сколь-нибудь существенной, так как критический радиус переноса составляет 0.006–0.008 мкм [1], а размеры частиц стеарата серебра около одного микрона. Электроны с красителями также не проходят через такой толстый слой диэлектрика.

Красители, адсорбированные на диэлектриках, люминесцируют с квантовым выходом в несколько десятков процентов [8,9]. Поэтому адсорбированные на стеарате серебра

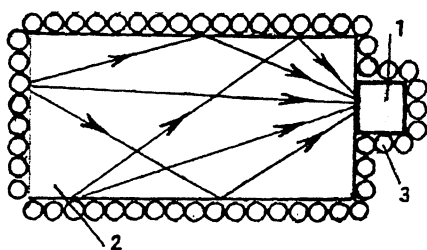


Схема световодного механизма спектральной сенсбилизации термопроявляемых фотоматериалов. 1 — AgBr, 2 — стеарат серебра, 3 — адсорбированные молекулы красителя.

сенсбилизаторы высвечивают поглощаемую ими энергию в виде квантов люминесценции. Этот свет попадает в AgBr в соответствии с приведенной на рисунке схемой. Причем на микрокристалл галогенида серебра попадает не только прямой свет люминесценции, но и часть света, отражаемая от внутренних поверхностей стеарата серебра.

Это обусловлено тем, что стеарат серебра имеет достаточно большой показатель преломления. Близкие по свойствам стеараты таллия, натрия и калия по оценкам работы [10,11] имеют показатели преломления больше 1.6. В связи с этим свет, падающий на внутренние поверхности стеарата серебра, начиная с относительно небольших углов испытывает полное внутреннее отражение. А на границе стеарат серебра-галогенид серебра (который имеет показатель преломления во всей видимой области больше 2.2 [12]) свет эффективно проходит в AgBr. Таким образом, стеарат серебра, подобно световоду, в значительной мере концентрирует излучаемый красителем свет на микрокристалле галогенида серебра (см. рисунок).

Свет люминесценции адсорбированного на стеарате красителя поглощается микрокристаллом галогенида серебра и вызывает в нем те же фотофизические и фотохимические процессы, что и прямое экспонирование. Конечно, коэффициенты экстинкции AgBr в примесной области невелики. Однако концентрация адсорбированных на диэлектрике красителей намного превышает количество молекул, находящихся на микрокристалле галогенида. Кроме того, поглощение AgBr намного увеличивается благодаря адсорбированным на нем молекулам красителя. Эти красители имеют, как правило, сильно перекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции, эффективно поглощают свет, и далее процесс развивается по классической схеме. В итоге

вклад красителей, адсорбированных на стеарате серебра, в общий процесс спектральной сенсibilизации за счет "световодной" роли диэлектрика может быть существенным. Во всяком случае, эффективность спектральной сенсibilизации термопроявляемых фотоматериалов намного выше, чем для традиционных фотоматериалов при использовании тех же красителей [7].

Следует отметить, что "световодная" роль диэлектрика в процессе спектральной сенсibilизации, по-видимому, проявляется и в результатах работы [13], где эффективность сенсibilизации фотопроводимости в окиси цинка при разделении красителя и полупроводника тонкой пленкой диэлектрика повышается в 1.5 раза.

### Список литературы

- [1] *Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И.* Сенсibilизированный фотоэффект. М., 1980. 384 с.
- [2] *Джеймс Т.Х.* Теория фотографического процесса. Л., 1980. 672 с.
- [3] *Горяев М.А.* // Ж. научн. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. В. 3. С. 63-74.
- [4] *Morgan J.A.* // J. Imag. Technology. 1987. V. 13. N 1. P. 4-7.
- [5] *Горяев М.А.* // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематографии. 1991. Т. 36. В. 5. С. 421-430.
- [6] *Горяев М.А.* // Успехи научной фотографии. 1986. Т. 24. С. 109-119.
- [7] *Горяев М.А., Колесова Т.Б., Тимохина М.Н., Гулькова И.М.* // Сб. научн. трудов НИИХИМФОТОПРОЕКТ. М., 1992. С. 67-77.
- [8] *Горяев М.А.* // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 18. С. 1132-1135.
- [9] *Горяев М.А.* // Ж. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. В. 1. С. 136-139.
- [10] *Walter R.* // Chem. Berichte. 1926. В. 59. S. 962-972.
- [11] *Pathak K.D., Bhide B.V.* // J. Indian Chem. Soc. 1953. v. 30. N 1. P. 47-51.
- [12] *White J.J.* // J. Opt. Soc. Amer. 1972. V. 62. N 2. P. 212-218.
- [13] *Ионов Л.Н., Акимов И.А.* // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематографии. 1975. Т. 20. В. 4. С. 289-290.

Поступило в Редакцию  
21 июля 1994 г.

---