

Список литературы

1. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. М., 1982.
2. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Бранцкий Г. А., Соколов В. Г. // Тез. докл. конф. по теоретич. основам технологии нанесения химических покрытий из металлов и сплавов. Киев, 1988. С. 14.
3. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
4. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М., 1960.
5. Саранов Е. И., Булатов Н. К., Мокрушин С. Г. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41, № 3. С. 786.
6. Белов Н. И., Рубцов К. Н. и др. // Электронная промышленность. 1975. № 10. С. 65.
7. Костаньян М. Г. // Обзоры по электронной технике. М., 1980.
8. Горбунова К. М., Иванов М. В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1988. Т. 33, № 2. С. 157.
9. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Соколов и др. // Эксплуатация и корректировка раствора химического осаждения никеля. Деп. в ВИНТИ 18.10.89. № 858-89.

УДК 535.37

В. П. ПОРОШКОВ, Н. И. КУНЦЕВИЧ, Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

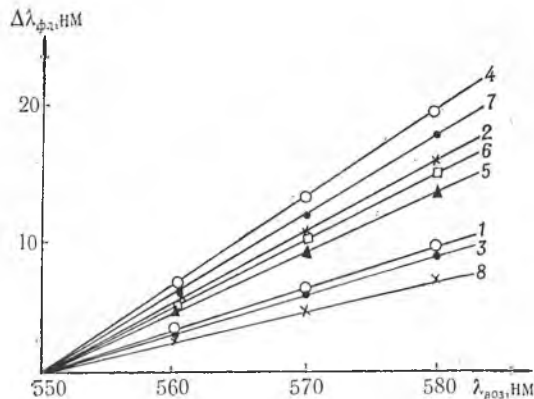
Известно [1], что энергетическая неоднородность поверхности полупроводника приводит к неоднородному уширению спектров флуоресценции адсорбированных молекул красителей, которое можно фиксировать по сдвигу максимума флуоресценции при изменении длины волны возбуждения. Ранее нами исследовано [2] неоднородное уширение спектра флуоресценции 2,2-дифтор-4-(4'-диметиламиностирил)-нафто-(2,1-е)-1,3,2-диоксаборина (Кр), адсорбированного на поверхности гидролитических пленок TiO_2 , модифицированных органическими кислотами и нитратом серебра.

В данной работе приведены результаты спектрально-люминесцентного исследования свойств систем на основе аморфных гидролитических пленок TiO_2 , модифицированных парафенилендиамином (I), N,N-диметилпарафенилендиамином (II), N,N-диметилпарафенилендиамином дигидрохлоридом (III), ионами серебра. Исследовавшиеся системы, как показано в [3], отличались по своей активности в фотографическом процессе с физическим серебряным проявлением. Пленки готовили гидролитическим осаждением TiO_2 из 5%-го раствора полибутилтитаната (ТУ-6-09-2647-75) в третбутаноле (ч. д. а.) на стеклянную или кварцевую плоскопараллельную пластинку с последующим высушиванием на воздухе. Модифицирующие агенты наносили на пленку путем адсорбции из водных растворов с концентрацией 10^{-4} — 10^{-6} моль/л в течение 5 мин при комнатной температуре.

Используемые модификаторы очищали перегонкой при пониженном давлении или перекристаллизацией. Адсорбцию Кр проводили в течение 5 мин из раствора в хлористом метиле, ацетоне или толуоле с концентрацией 10^{-3} моль/л. Спектры поглощения образцов записывали на спектрофотометре UV-5270 «Beckman», а спектры флуоресценции — на спектрофлуорометре «Fica-55» ($\Delta\lambda_{\text{воз}} = 7,5$ нм, $\Delta\lambda_{\text{рег}} = 7,5$ нм). Спектрально-люминесцентные свойства растворов Кр описаны в [4] и, как показало наше исследование, не изменяются при добавлении в раствор исследуемых модификаторов.

Неоднородное уширение спектров флуоресценции адсорбированных молекул красителей можно количественно характеризовать величиной константы неоднородного уширения ($K_{\text{н.у.}}$), равной отношению измене-

ния длины волны максимума флуоресценции ($\Delta\lambda_{\text{фл}}$) к изменению длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{воз}}$). Модифицирование поверхности TiO_2 парафенилендиамином и его производными в условиях, позволяющих получить по данным [3] наибольший рост величины фотографической чувствительности в процессе с физическим проявлением, приводит к увеличению тангенса угла наклона зависимости $\Delta\lambda_{\text{фл}}$ от $\lambda_{\text{воз}}$ (см. рисунок) и, следовательно, повышению $K_{\text{п.у}}$. Это свидетельствует об увеличении энергетической неоднородности пленок TiO_2 при модифицировании аминами по сравнению с исходными системами.



Зависимость сдвига максимума полосы флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$) от длины волны возбуждения для красителя Кр, адсорбированного на поверхности пленок диоксида титана: немодифицированной (1), модифицированной парафенилендиамином (2, 3), N,N -диметилпарафенилендиамином (4, 5), N,N -диметилпарафенилендиамин дигидрохлоридом (6, 7) и ионами серебра (3, 5, 7, 8).

Адсорбция ионов серебра на поверхности немодифицированной пленки TiO_2 приводит к снижению энергетической неоднородности поверхности (см. рисунок).

Дополнительная обработка нитратом серебра поверхности пленок, модифицированных аминами I—III, приводит как к выравниванию энергетической неоднородности поверхности TiO_2 (для аминов I и II), так и к ее увеличению в случае соединения III по сравнению со слоями, не содержащими серебра (см. рисунок). Облучение пленок TiO_2 , содержащих адсорбированные ионы Ag^+ , приводит к образованию центров фотолитического серебра. Согласно [5], при совместной адсорбции на поверхности амина II и соли серебра между ними возможна окислительно-восстановительная реакция, приводящая к образованию катион-радикала семихинона N,N -диметилпарафенилендиамина, хорошо известного как красный Вюрстера, и восстановлению ионов Ag^+ . Аналогичный процесс возможен и при совместной адсорбции на поверхности амина I и соли серебра. В случае же пленок TiO_2 , модифицированных соединением III и ионами Ag^+ , возможно взаимодействие Ag^+ с галогенид-ионами диамина с образованием хлорида серебра. Различие в природе продуктов, образующихся в результате поверхностных реакций, может служить причиной противоположного изменения энергетической неоднородности поверхности TiO_2 при использовании различных модификаторов.

В заключение необходимо отметить, что химическое модифицирование поверхности TiO_2 модификаторами различных типов приводит к изменению энергетической неоднородности поверхности, что, в свою очередь, оказывает влияние на активность указанных систем в фотохимических процессах, в частности в фотографическом процессе с физическим проявлением.

Список литературы

1. Дрозд В. Е., Левшин Л. В., Плотников Г. С., Салецкий А. М. // ЖПС. 1984. Т. 41. № 4. С. 575.
2. Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Порошков В. П. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по фотохимии. Новосибирск, 1989. Т. 2. С. 285.
3. Порошков В. П. // Закономерности химических реакций с участием твердых тел: Тез. докл. IV конф. молодых ученых-химиков. Мн., 1988. С. 73.
4. Васильев Н. Н., Гореленко А. Я., Калоша Н. И. и др. // ЖПС. 1985. Т. 42. № 1. С. 51.
5. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л., 1980. С. 672.