

Краткие сообщения

УДК 541.147.4

Ю. В. НЕЧЕПУРЕНКО, Г. А. РАГОЙША, В. Г. СОКОЛОВ,
А. К. РАХМАНОВ, Г. А. БРАНИЦКИЙ

О ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ TiO_2 -СЛОЕВ

Одним из возможных путей повышения эффективности фотографического процесса с физическим проявлением (ФП) на тонкопленочных TiO_2 -слоях является введение в состав фотослоя веществ, выполняющих функцию химического сенсibilизатора*.

Ранее [2, 3] отмечалась возможность небольшого увеличения светочувствительности структур TiO_2 -поливиниловый спирт (TiO_2 -ПВС) в результате введения в их состав некоторых органических аминов, например, триэаноламина. Вследствие малой изученности процессов, протекающих на поверхности TiO_2 , возможность использования для этой цели других веществ и закономерности химической сенсibilизации ими не ясны.

В данной работе приведены результаты исследования возможности химической сенсibilизации фотослоев TiO_2 -ПВС путем введения в их состав веществ различных классов химических соединений (органические кислоты, спирты, альдегиды, неорганические соли и другие).

Фотослой на основе пленок TiO_2 (использовалась низкотемпературная модификация TiO_2 — гидратированный аморфный TiO_2) получали по методике [4]. Добавки указанных веществ вводились в защитный слой ПВС на стадии приготовления его водного раствора, влияние их на

Светочувствительность структур TiO_2 -ПВС
в зависимости от природы вводимых добавок при серебряном ФП**

Вещества, вводимые в состав фотослоя	$S_{0,2}$, Дж ⁻¹ ·см ²	Вещества, вводимые в состав фотослоя	$S_{0,2}$, Дж ⁻¹ ·см ²
—	$3,5 \cdot 10^2$	Муравьиная кислота	$1 \cdot 10^3$
Лимонная кислота	$5 \cdot 10^3$	Формальдегид	$2 \cdot 10^3$
Винная кислота	$5 \cdot 10^3$	Этанол	$1,3 \cdot 10^3$
Щавелевая кислота	$5 \cdot 10^3$	Гидразин гидрат	$1 \cdot 10^3$
Аскорбиновая кислота	$5 \cdot 10^2$	Хлорид олова (II)	$5 \cdot 10^3$
Сегнетова соль	$3,5 \cdot 10^3$	Метол, гидрохинон, соли железа (III)	С увеличением содержания $S_{0,2}$ уменьшается

** Аналогичный характер зависимостей наблюдается при получении Cu- и Ni-изображений по методике [5].

* Химической сенсibilизацией, следуя [1], называем повышение чувствительности в области собственного поглощения полупроводника в результате адсорбции примесей на его поверхности.

фотоэлектрохимические процессы, протекающие на поверхности TiO_2 , изучалось с использованием TiO_2 -электродов, которые получали путем нанесения пленок TiO_2 на электропроводящие слои SnO_2 на стекле. Фоновым электролитом служил 0,5 н. раствор Na_2SO_4 . Значения потенциала измеряли относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. Фотослой проявляли в растворе серебряного ФП с метолом в качестве восстановителя [4]. Воспроизводимость фотографических характеристик в пределах одной серии опытов составляла 25 %.

В таблице приведены максимальные значения светочувствительности $S_{0,2}$ структур TiO_2 -ПВС, содержащих исследуемые вещества в количестве, близком к оптимальному ($2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ г/см²).

С целью выяснения причины увеличения $S_{0,2}$, что могло быть следствием химической сенсibilизации или результатом влияния добавок на процесс ФП, были изучены кинетические закономерности процесса проявления в их присутствии.

По характеру влияния на скорость осаждения металла из раствора ФП все приведенные в таблице вещества можно разделить на три группы: ускоряющие, замедляющие и слабовлияющие на процесс проявления. К добавкам, сильно ускоряющим осаждение металла, относятся аскорбиновая кислота, соли Sn (II) и в меньшей степени формальдегид и этанол. Остальные вещества либо не влияют на скорость проявления, либо уменьшают ее.

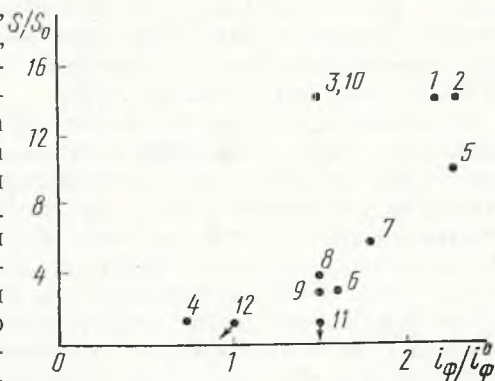
Таким образом, собственно химическими сенсibilизаторами являются некоторые органические кислоты (лимонная, винная, щавелевая и др.) и их соли. Кроме того, ряд веществ (соли Sn (II), формальдегид и др.), вероятно, может влиять как на фотохимические процессы, протекающие на поверхности TiO_2 , так и на процесс ФП.

С целью получения информации о природе процессов, обуславливающих эффект химической сенсibilизации, было изучено влияние всех рассмотренных добавок на фотоэлектрохимические свойства TiO_2 -электродов.

Характер изменения потенциала TiO_2 -электрода может изменяться при введении на его поверхность, а также в состав фонового электролита различных примесей. Анализ результатов показал, однако, отсутствие связи между изменением фотопотенциала и увеличением светочувствительности TiO_2 -слоев.

Более закономерно изменение величины фототока (i_{Φ}) на TiO_2 -электроде в присутствии химических сенсibilизаторов (см. рисунок)*, что, по-видимому, позволяет говорить о существовании корреляции между способностью вещества выполнять функцию химического сенсibilизатора TiO_2 и его способностью увеличивать i_{Φ} .

Как видно из результатов, представленных на рисунке, i_{Φ} увеличивается при введении в раствор фонового электролита лимонной, винной, щавелевой кислот и некоторых других веществ до 1,5—2,3 раз. Такое значительное возрастание i_{Φ} не может быть связано только с увеличе-



Влияние различных веществ на увеличение светочувствительности S/S_0 TiO_2 — фотослой, а также фототока i_{Φ}/i_{Φ}^0 на SnO_2 - TiO_2 -электроде:

- 1 — лимонная; 2 — винная; 3 — щавелевая; 4 — аскорбиновая; 6 — муравьиная кислоты; 5 — Сернетова соль; 7 — формальдегид; 8 — этанол; 9 — гидразин гидрат; 10 — $SnCl_2$; 11 — KH_2PO_4 ; 12 — метол, гидрохинон, соли Fe (III)

* С целью исключения влияния добавок на потенциал плоских зон TiO_2 значения i_{Φ} измерялись в области потенциалов, соответствующих фототоку насыщения.

нием эффективности захвата фотодырок в присутствии этих веществ, поскольку известно, что вода сама является достаточно эффективным акцептором фотодырок и квантовый выход процесса ее фотоокисления на TiO_2 может быть близким к 1 [6].

Принимая во внимание известную [7] способность ряда веществ (формальдегид, этанол, лимонная и муравьиная кислоты, соли Sn (II) и др.) окисляться по механизму, обеспечивающему удвоение фототока за счет инжекции электронов в зону проводимости TiO_2 из неустойчивых первичных продуктов фотоокисления, обладающих высокой восстановительной способностью, можно предположить, что химическими сенситизаторами TiO_2 являются вещества, претерпевающие при облучении фотохимические превращения аналогичного типа. Справедливость предложенного объяснения эффекта химической сенситизации TiO_2 -слоев может быть доказана путем идентификации указанных промежуточных продуктов фотоокисления. Исследование в данном направлении проводится нами в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенситизированный фотозффект.—М., 1980, с. 9.
2. Пат. США № 3861919, 1972.
3. Кулак А. И., Соколов В. Г., Свиридов В. В., Пахомов В. П., Щукин Г. Л.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1979, № 3, с. 3.
4. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. № 636579 (СССР). Фотографический материал.—Опубл. в БИ, 1978, № 45.
5. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Данильченко Е. М. и др. Тез. докл. Всес. конф. по процессам усиления в фотогр. системах регистрации информации. Минск, 1981, с. 248.
6. Desplait J. L.—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, № 11, p. 5102.
7. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела.—М., 1980, с. 354.

Поступила в редакцию
04.03.82.

НИИ ФХП

УДК 77.023.741

Г. К. ЛЕВЧУК, Г. В. АЖАР,
Р. С. БИКТИМИРОВ, Б. С. ФИШБЕИН

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАБОТКИ МАЛОСЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНОК В ПРОЯВЛЯЮЩЕ-ФИКСИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Одна из особенностей обработки фотоматериалов в проявляюще-фиксирующих растворах (монованнах) состоит в том, что оптимальные значения фотографических характеристик (ФХ) достигаются лишь при определенном (оптимальном) составе монованны для разных типов фотоматериалов [1]. Более того, как показали наши опыты, монованны для обработки фотослоев с обычным наносом серебра [2] непригодны для их малосеребряных аналогов.

Цель данного исследования — определить степень и характер влияния основных компонентов монованны, а также содержания серебра в фотослое на ФХ малосеребряной пленки и выяснить условия достижения оптимальных значений ФХ пленки в варианте с усилением слабых серебряных изображений в медноборогидридном физическом проявителе (МБФП).

Поставленную задачу решали с помощью математического планирования эксперимента [3]. Опыты проводили на малосеребряной фототехнической пленке, изготовленной по методике [4]. Экспонированные образцы пленки обрабатывали при $20,0 \pm 0,5^\circ C$ в течение удвоенного времени осветления эмульсионного слоя ($\tau_{осв}$) в монованне, содержащей фенидон, гидрохинон, Na_2SO_3 , $NaOH$, $Na_2S_2O_3$, бензотриазол и тиосалициловую кислоту. Далее слабое серебряное изображение конвертирова-