

ОРДЕНА ЛЕНІНА І ОРДЕНА ДРУЖБИ НАРОДІВ
АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРА
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

На правах рукопису

ПІВЕНЬ Олег Борисович

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОТОСТИМУЛЬОВАНОГО РОСТУ ЧАСТИНОК СРІБЛА
ТА УМОВ ЇХ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПРИ ЯВИЩАХ ФОТОГРАФІЧНОГО ОБЕРНЕННЯ
В ПРИПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ МІКРОКРИСТАЛІВ AgBr.

Спеціальність

01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Робота виконана на кафедрі фізики Черкаського педінституту

Науковий керівник : доктор фізико-математичних наук
професор ГУСАК А.М.

Науковий консультант : доктор фізико-математичних наук,
професор КУРИК М.В.

Офіційні опоненти : доктор фізико-математичних наук,
професор Харківського університету
МИЛОСЛАВСЬКИЙ В.К.

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
ІФ АН України
САНДУЛ А.О.

Ведуча організація : Інститут напівпровідників АН України.

Захист відбудеться "___"_____199_ р. о ___ годині
на засіданні Спеціалізованої Ради К 016.04.01 при Інституті
фізики АН України за адресою: 252650 м. МСП Київ-22, Проспект
Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту
фізики АН України

Автореферат розісланий "___"_____199_ року
Відгуки та зауваження прохання направляти за адресою:
252650 м. МСП Київ-22, Проспект Науки, 46.
Вченому секретарю Спеціалізованої Ради.

Вчений секретар Спеціалізованої Ради
канд. фіз.- мат. наук

Пржонська О.В.

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00756705 (U)

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Актуальність проблеми. Проблема фотостимульованого зародження і росту нової фази срібла на поверхні мікрокристалів (МК) $AgBr$ є однією з центральних в науковій фотографії і має велике значення для фізики твердого тіла.

Частинки нової (металічної) фази срібла, які набули здатність проявлятися, є центрами прихованого зображення (ЦПЗ). Проте до цього часу не прийнято єдиної точки зору на механізм утворення ЦПЗ, немає спільної думки про розміри і стійкість ЦПЗ. Відсутня і єдина теорія фотографічного процесу в цілому. Згідно з теорією Герні-Мотта [1] до найменших стійких ЦПЗ віднесені кластери Ag_4^+ . Згідно з теорією Галашина є.о. [2] - найменшими стійкими ЦПЗ є частинки нової фази, які мають електронну провідність і складаються з кількох десятків чи сотень атомів срібла.

Причини протиріч в поглядах на природу фотографічної чутливості і утворення ЦПЗ полягають в тому, що лише квантовомеханічного розгляду складних процесів, які відбуваються при дії світла на МК $AgBr$, недостатньо для опису утворення прихованого зображення (ПЗ). Односторонній опис механізму утворення ЦПЗ в рамках лише квантовомеханічного розгляду елементарних актів фотопроцесу привів до значних ускладнень [2]. В значній мірі недооцінюється той факт, що багато особливостей утворення ЦПЗ визначається закономірностями виникнення, росту і кристалізації частинок Ag [2]. Потрібно при вивченні механізму утворення ЦПЗ враховувати як квантовомеханічні закономірності, так і закономірності накопичення аморфного срібла і кристалізації його під дією світла. Виключна складність формування фотографічної чутливості потребує для одержання достовірних висновків різностороннього аналізу всіх сукупності явищ, з застосуванням ряду положень сучасної теорії твердого тіла.

Повинні бути спеціально досліджені загальні закономірності утворення і накопичення аморфного срібла і перехід його в кристалічну фазу, як фотостимульований розпад пересичення по сріблу.

Вивчення утворення пересичення по аморфному сріблу і перехід його в кристалічну фазу на поверхні МК $AgBr$ можливо при допомозі коагуляційних центрів (КЦ), які виникають при ефекті Гершеля (ЕГ) і соляризації [3]. КЦ можуть бути використані для підвищення світлочутливості фотошару без додаткових витрат срібла [4].

Отже, дослідження процесів фотостимульованого росту частинок срібла та умов їх кристалізації при явищах фотографічного обер-

нення в приповерхневому шарі МК AgBr є актуальною задачею.

Для розв'язання цієї проблеми слід застосувати сучасні методи комп'ютерного моделювання вказаних фізичних процесів, прямий електронномікроскопічний метод, доповнений методикою колодієвих реплік з очищених від желатини, непроявлених МК AgBr фотопластику без відтінення вуглецем або важкими металами мікрокристалів AgBr і реплік з них, сенситометричний метод та лазерні джерела світла. Метою роботи є дослідження закономірностей утворення і росту аморфного срібла та умов його кристалізації під дією світла для умов лазерного ефекту Гершеля і соларизації.

В процесі роботи розв'язувалися основні задачі:

- 1) розробити чисельну модель росту згустків срібла на дефектах структури МК AgBr під дією актинічного лазерного випромінювання на мікрокристали AgBr при допомозі комп'ютерного моделювання;
- 2) вивчити механізм утворення коагуляційних центрів як місць пересичення по аморфному сріблу при лазерному ефекті Гершеля;
- 3) дослідити умови кристалізації аморфного срібла, одержаного при лазерному ефекті Гершеля і соларизації.

Наукова новизна.

- вперше розроблено з використанням ЕОМ чисельну модель кінетики росту згустків срібла під дією лазерного світла ($\lambda = 440$ нм) в приповерхневому шарі мікрокристалів AgBr з урахуванням рекомбінації іонів Ag^+ , електронів і дірок при 300 К, що неможливо досягти іншими методами. Розміри срібних згустків, одержані при допомозі цієї моделі, добре узгоджуються з розмірами непроявлених срібних згустків, спостережених при тих же умовах методом електронної мікроскопії. Встановлено також, що за час 10^{-4} с від початку експонування при початковій концентрації атомів на поверхні МК AgBr 10^{24} м^{-3} основний вклад в приріст об'єму згустків срібла вносять поляризовані атоми срібла, а в інтервалі часу $10^{-4} - 0,5$ с - іони срібла, що не протирічить основним положенням теорії Чибісова-Галашина-Фока, яка включає в себе теорію Герні і Мотта;

- вперше розроблено також чисельну модель кінетики росту згустків Ag з урахуванням не лише рекомбінації іонів Ag^+ , електронів і дірок, а й дифузії іонів і атомів срібла при 300 К. Одержано при допомозі цієї моделі кінетику зміни в часі протягом експонування 0,5с розміру срібних згустків, концентрацій іонів Ag^+ , атомів Ag, електронів навколо згустків, густий потік іонів і атомів Ag на згустки. Встановлено, що при інтенсивному лазерному опроміненні

МК AgBr утворюється велика кількість фотоелектронів, які локалізуються на глибоких і мілких пастках. Тому час перебування частинок Ag в нейтральному стані значно менший, ніж в зарядженому стані і дифузійне "розсмоктування" згустків незначне. Результати, одержані в цій моделі, не протирічають експериментальним даним і теорії фотографічної чутливості Галашина-Чибісова-Фока. При допомозі цих моделей можливо перевірити і інші теорії фотопроцесу; - в рамках термодинамічної моделі, яка трактує аморфну частинку Ag як кристал, сильно деформований вакансіями, показано, що частинка аморфного срібла розміром більше 10 Å обов'язково закристалізується при 300 К. Оскільки до нижнього загину, прямолінійної ділянки, верхнього загину характеристичної кривої фотошару відносяться частинки Ag розміром відповідно 15, 50, 100 Å [5], то вони більші 10 Å і будуть кристалічними;

- запропоновано механізм утворення і симетричного розміщення КЦ на поверхні МК AgBr при ЕГ як областей пересичення по сріблу. Під дією ІЧ випромінювання лазера ($\lambda=850$ нм) в МК AgBr виникає вимушене розсіяння Мандельштама-Бріллуена, поширення ультразвуку вздовж осей 3-го і 4-го порядку МК AgBr та утворення під дією акустоелектричної різниці потенціалів одночасно існуючих колективів електронів на гранях мікрочастинки протягом часу експозиції ІЧ світлом;

- для фотостимульованого утворення кристалічного срібла з аморфного срібла КЦ на поверхні МК AgBr важливими умовами є пересичення по аморфному сріблу, квадрат напруженості електричного поля світла та час його дії на МК AgBr, наявність рухливих електронів і іонів срібла;

- показано, що при одночасному експонуванні МК AgBr двома лазерними випромінюваннями $\lambda=850$ нм і $\lambda=440$ нм при відношенні енергій $E_{850}/E_{440} = 9488$ вздовж осей симетрії 3-го і 4-го порядку в МК AgBr можливе виникнення п'єзо ефекту;

- спостерігалось нове явище самопоширення ЕГ за межі зони опромінення фотошару пучком лазерного світла з $\lambda=1150$ нм і $P=10$ мВт при одночасному накладанні постійного електричного поля напруженістю $E=500$ В/см паралельно фотошару СП-1 (6 од. ГОСТу). Це пояснюється "лавинною" кристалізацією аморфного срібла на МК AgBr фотошару при 300 К;

- встановлено, що при соляризації центри прихованого зображення розміром 126-210 нм є частинками кристалічного срібла, що мають

форму прямокутних і гексагональних призм.

Положення, що виносяться на захист:

- кінетика росту згустків Ag в приповерхневому шарі мікрокристалів AgVg під дією лазерного випромінювання ($\lambda = 440$ нм) коректно описується чисельними моделями, в рамках яких одержано розв'язки систем нелінійних диференціальних рівнянь з самоузгодженим урахуванням утворення і рекомбінації при 300 К іонів Ag^+ , електронів і дірок, притягання іонів і поляризованих атомів срібла до закріплених у пастках електронів, а також просторово неоднорідного розподілу іонів і атомів срібла. Ці моделі можуть бути використані для дослідження кінетики фотопроцесу і для інших теорій утворення ЦПЗ;
- частинка аморфного Ag при розмірах більше 10 А стає термодинамічно нестійкою відносно переходу з аморфного стану в кристалічний при 300 К. ЦПЗ, які відповідають області недодержок, прямолінійній ділянці і області передержок характеристичних кривих фотошару, мають кристалічну будову срібла;
- механізм утворення і симетричного розміщення КЦ на поверхні МК AgVg при ЕГ як областей пересичена по сріблу полягає в виникненні в МК AgVg під дією ГЧ випромінювання лазера вимушеного розсіяння Мандельштама-Бріллюена, поширенні ультразвуку вздовж осей симетрії 3-го і 4-го порядку МК AgVg, та утворенні внаслідок акустоелектрорушійної сили одночасно існуючих колективів електронів на гранях мікрокристалу протягом часу освітлення ГЧ випромінюванням;
- максимальне (≈ 6 разове) збільшення світлочутливості фотошару СП-1 можливо одержати шляхом багаторазового повторення після першого експонування фотошару білим світлом циклу опроміненнь, який складається з експозицій інфрачервоним ($\lambda = 1150$ нм) і білим світлом. При цьому утворюється по декілька кристалічних ЦПЗ лише на території коагуляційних центрів. Цей метод дає економію срібла шляхом відновлення невдало проекспонованих чи старих фотошарів;
- утворення областей стиснення в місцях розміщення коагуляційних центрів на поверхні МК AgVg при одночасному експонуванні МК AgVg двома лазерними випромінюваннями з $\lambda = 850$ нм і $\lambda = 440$ нм при відношенні енергій $E_{850}/E_{440} = 9488$ можливо пояснити виникненням п'єзоэффекту вздовж осей симетрії 3-го і 4-го порядку МК AgVg;
- відкрите нове явище поширення ЕГ за межі зони опромінення фото-

шару пучком лазерного світла з $\lambda = 1150$ нм і $P = 10$ мВт при одночасному накладанні паралельно фотопшару постійного електричного поля напруженістю $E = 500$ В/см можливо пояснити "лавинною" кристалізацією срібла на МК AgBr в фотопшарі;

- вперше спостережений лазерний ЕГ для $\lambda=1150$ нм застосовано для одержання нового методу утворення кількох ЦПЗ з аморфного срібла одного КЦ. Кількість КЦ визначається кількістю місць виходу осей симетрії вищого порядку на поверхню одного МК AgBr.

Практичне застосування роботи. Результати роботи вносять певний вклад в теорію утворення ЦПЗ, які можуть утворюватися і не на дефектах МК AgBr, а із аморфного срібла КЦ в місцях виходу на грані мікрочастинки осей симетрії 3-го і 4-го порядку, важливі для фундаментальних досліджень в науковій фотографії і підтверджують ряд положень теорії фотографічної чутливості Чибісова-Галашина-Фока. Багаторазове повторення серії з двох експозицій фотопшару по черзі лазерним інфрачервоним ($\lambda=1150$ нм), а потім білим світлом після початкової експозиції білим світлом можливо використовувати для досягнення максимальної світлочутливості низькочутливих фотопшарів без додаткових витрат срібла. В такий спосіб світлочутливість фотопшару СП-1 (6 од. ГОСТу) була збільшена в ≈ 6 разів. Цим методом можливо не тільки відновлювати старі (покриті вуаллю) та невірно проекспоновані не проявлені низькочутливі фотопшари, а і значно підвищувати їх світлочутливість і використовувати їх для нового фотографування. Це дає значну економію срібла, оскільки знову вводяться в дію зіпсовані фотопластинки і з більшою світлочутливістю. Відкрито нове явище поширення ЕГ за межі зони дії на фотопшар пучка лазерного світла з $\lambda = 1150$ нм при одночасному накладанні паралельно фотопшару постійного електричного поля напруженістю $E = 500$ В/см дає можливість "стирати" до проявлення ПЗ на значних площах і давати економію срібла як за рахунок нового використання старих фотопшарів, так і за рахунок збільшення їх світлочутливості при повторному використанні.

Апробація роботи. Основні результати дисертації опубліковано в 6 друкованих роботах. Матеріали дисертації доповідалися на Всеукраїнському науковому семінарі "Механізми структурних превращень в металах и сплавах" (м. Черкаси, 3-9 вересня 1990 р, доповідь 37), на науковому семінарі країн СНД "Механізми структурних перетворень в металах та сплавах" (м. Черкаси, 6-10 вересня 1993 р), на наукових семінарах відділу молекулярної фотоелектроніки Київського

Інституту Фізики АН України (1991, 1993 р), на кафедрі фізичної оптики Харківського державного університету (1993 р), в Київському Інституті Напівпровідників АН України (1993 р), на наукових семінарах кафедри фізики Черкаського педінституту (1989- 1993 р). Об'єм і структура дисертації. Дисертація викладена на 199 сторінках машинописного тексту, складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку літератури та додатків, включає 44 малюнки, 5 таблиць. Бібліографія має 176 назв на 15 сторінках. Додатки містять 22 сторінки.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі роботи, викладено основні результати роботи і наукові положення, що виносяться на захист.

В першому розділі проведено аналіз досліджуваних проблеми і формулювання задачі дослідження. Коротко викладені фізичні властивості кристалів галогенідів срібла. Звернуто особливу увагу на ті з них (напівпровідникові властивості, структуру енергетичних зон, акустичні властивості, дислокації, домішкові центри, прості форми мікрокристалів AgBr, групи симетрії цих кристалів, їх електропровідність та ін.), які є суттєвими для розуміння фізичних і фотографічних процесів в галогенідах срібла.

Тут же викладена теорія зародкоутворення Бекера-Дьорінга, Зельдовича Я.Б., іонуючі теорії утворення зародків срібла, які можуть проявлятися (теорія Герні-Мотта, теорія фотографічної чутливості Чибісова-Галашина-Фока). Звертається увага на області застосування цих теорій, їх недоліки при вивченні питання переходу аморфного срібла в кристалічне на поверхні МК AgBr. Викладені сучасні теорії про природу і механізм ефекта Гершеля і соларизації.

Звертається увага на необхідність дослідження кінетики фотографічних явищ з урахуванням рекомбінації між іонами Ag^+ , електронами, дірками та впливу дифузії на явище утворення срібних згустків у приповерхневому шарі МК AgBr.

Відмічається важливість вивчення механізму утворення пересичення по срібл у КЦ та використання їх для дослідження процесів переходу аморфного срібла в кристалічне.

В другому розділі викладені різноманітні методи дослідження процесу фотостимульованого росту частинок Ag та умов їх кристалізації при явищах фотографічного обернення в приповерхневому шарі

МК AgBr. Обґрунтовується і описується методика обчислювального комп'ютерного моделювання для дослідження утворення згустків Ag в приповерхневому шарі МК AgBr при опроміненні їх лазерним світлом ($\lambda = 440$ нм). Відмічається, що створення теоретичних обчислювальних моделей складних фізичних процесів є новим напрямком в фізиці [6,7]. Використання ЕОМ дає можливість розв'язувати багатомірні задачі, задачі з великим числом параметрів, що характерно для фотографічних явищ, квантовомеханічні та статистичні задачі багатьох тіл. Комп'ютерне моделювання дає можливість штучно відтворити процеси, що відбуваються в емульсійних МК AgBr та на їх поверхні під дією світла різних довжин хвиль.

Створена обчислювальна модель дає можливість проконтролювати правильність теоретичного пояснення багатьох фотографічних процесів, проаналізувати і зробити прогноз характеру і закономірностей їх розвитку. Обчислювальне моделювання дозволяє усунути обмеження і наближення, властиві для аналітичного опису фізичного процесу і дослідити його з урахуванням впливу багатьох важливих факторів, які не враховуються в аналітичних моделях. Оскільки багато які фізичні процеси нелінійні, то і рівняння, які їх описують, також будуть нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку і вище. Аналіз і розв'язок таких рівнянь за допомогою класичних аналітичних методів дуже складний і надзвичайно трудомікий. Використання наближених чисельних методів дозволяє звести задачу до розв'язку з допомогою ЕОМ таких рівнянь в різницькій формі.

Для розробки обчислювальної моделі на прикладі теорії фотографічної чутливості Чібісова-Галашина-Фока автором була вибрана персональна ЕОМ IBM PC/AT 286 з доброю швидкістю і оперативною пам'яттю та мова програмування Паскаль версії 5.5 зі зручними засобами графічного представлення інформації. Для обчислень застосовувалися методи Рунге-Кутта 4-го порядку [8] та кінцевих різниць [9].

Детально описано сенситометричний метод дослідження властивостей фотозару, який є інтегральним методом, що дає можливість визначати фізичні умови, при яких спостерігається нормальний ЕГ. Для цих же самих умов проводились електронномікроскопічні дослідження (мікроскоп BS-613 фірми "TESLA" з роздільною здатністю не гірше 0,45 нм) з використанням колодієвих реплік з не проявлених МК AgBr, які не відтінювались вуглецем, а охолоджувались рідким азотом до

і під час фотографування кристалічних частинок срібла на них, які утворюються з аморфного срібла коагуляційних центрів, та отримувати картину дифракції електронів від окремих ЦПЗ. Основними робочими фотоматеріалами в роботі автора були фотошари СП-1 (6 од. ГОСТу) та ФТ-30 (1,5 од. ГОСТу), які нечутливі до лазерного інфрачервоного випромінювання. Експонування лазерним з $\lambda = 850$ нм і $\lambda = 1150$ нм для одержання нормального ЕГ здійснювалось в спеціальному пристрої. При цьому фотопластинка рухалася у темноті перпендикулярно до пучка світла лазера зі швидкістю $v = 10$ мм/хвил. Для дослідження впливу потоку електронів на кристалізацію аморфного срібла в КЦ використовувався електронний мікроскоп ЕМБ-200. Описані методики одержання колодієвих реплік з використанням центрифугування, фільтрації в краплині.

Третій розділ присвячений аналізу впливу на кінетику росту згустків Ag в приповерхневому шарі МК AgBr під дією лазерного випромінювання ($\lambda = 440$ нм) при 300 К в рамках теорії Чибісова-Галашина-Фока а) рекомбінації іонів Ag^+ , електронів і дірок, б) дифузійного блукання іонів і атомів Ag додатково до вказаної рекомбінації. В рамках створеної термодинамічної вакансійної моделі аналізується вплив розміру аморфної частинки Ag при 300 К на стійкість аморфного стану частинки і її кристалізацію.

В [2] запропоновано такий механізм утворення ЦПЗ: під час експонування МК AgBr у фотошарі утворюються іони Ag^+ , дірки і фотоелектрони. Останні мігрують в приповерхневому шарі МК AgBr, захоплюються центрами чутливості і своїм електричним полем притягують не лише іони Ag^+ , а й поляризують і притягують атоми срібла, що утворилися до експонування під час другого визрівання фотоемульсії. Іон срібла, що прибув до електрона у пастці першим, нейтралізує його і утворюється кластер, який продовжує рости за рахунок наступних захоплень електронів і приєднання іонів Ag^+ і атомів срібла.

Отже, в теорії Чибісова-Галашина-Фока запропоновано механізм утворення ЦПЗ і методом електронної мікроскопії перевірено їх розміри, але опис цього механізму не доведений до рівня математичної моделі, яка дозволяє завбачати кінетику росту згустків срібла при опроміненні МК AgBr фотошару, зокрема, лазерним активним світлом. Для перевірки основних положень теорії [2] нами вперше створена чисельна модель такого росту з урахуванням рекомбінації іонів Ag^+ , електронів і дірок при 300 К.

Частинки срібла, які утворилися на поверхні МК AgBr за часи експонування лазерним випромінюванням 1/60 с і 1/2 с, фотографувалися за допомогою електронного мікроскопа BS-613. Розміри згустків срібла, що спостерігалися експериментально, порівнювалися з теоретичними розрахунками.

В цій чисельній моделі кожна частинка срібла вважається кулею радіусом R , яка росте за рахунок потоків іонів і поляризованих атомів. Вважаємо, що приповерхневий шар МК розміром 0,05-0,1 мкм [10, с.184], в якому в основному відбувається фотоліз, розділений на "сфери впливу" електричних полів пасток середнім радіусом дії $R_c \sim 10^{-6}$ м [11]. Густина градієнтних дифузійних потоків іонів ($-D_1 \text{grad}(n_1)$) і атомів срібла ($-D_a \text{grad}(n_a)$) до електронів в пастках, викликаних просторово неоднорідним розподілом іонів і атомів Ag, вважалися дуже малими, а враховувалися лише густини дрейфових потоків іонів ($J_1 = n_1 D_1 F_1 / (k_B T)$) і атомів Ag ($J_a = n_a D_a F_a / (k_B T)$), обумовлені відповідно силами кулонівського притягання F_1 і силами електрон-дипольної взаємодії F_a . Через n_1, n_a позначені відповідно кількості іонів Ag^+ і атомів Ag^0 в одиниці об'єму МК, $D_1 = D_a = 5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [12, с.61] - коефіцієнти дифузії в МК AgBr відповідно іонів і атомів срібла. k_B - стала Больцмана, $T=300$ К. Це є безградієнтне наближення, коли час росту згустків $t \ll R_c^2/D \sim 0,2$ с. Нехтували також при обрахунку сил $F_1 = ke^2/R^2$ і $F_a = \alpha ke^2/R^5$ ($k=9 \cdot 10^9$ м/Ф, e - заряд електрона, $\alpha = 10^{12} \text{ м}^3$ - поляризуємість атому срібла) тією долею часу, яку пастки проводять в стані без електронів і не притягують іони і поляризовані атоми Ag, оскільки час руху електрона до пастки значно менший часу руху іона Ag^+ .

Система самоузгоджених нелінійних диференціальних рівнянь (1-5)

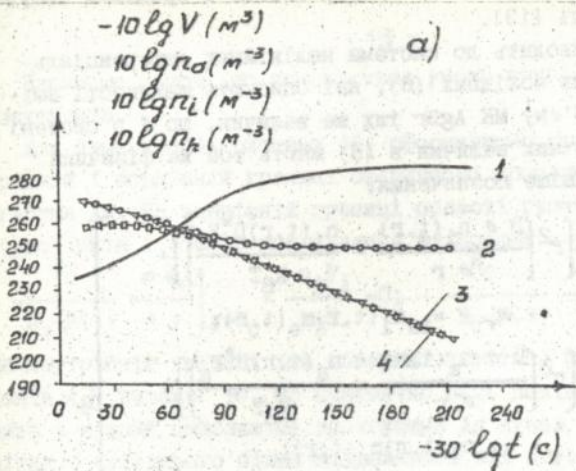
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1}{dt} = \sigma_v - *ie^{n_1 n_e} - \frac{4\pi R^2 |J_1|}{\frac{4}{3}\pi R_c^3 - \frac{4}{3}\pi R^3} ; \quad (1) \\ \frac{dn_a}{dt} = *ie^{n_1 n_e} - \frac{4\pi R^2 |J_a|}{\frac{4}{3}\pi R_c^3 - \frac{4}{3}\pi R^3} ; \quad (2) \\ \frac{dn_h}{dt} = \sigma_v - *he^{n_h n_e} ; \quad (3) \\ \frac{dn_e}{dt} = \sigma_v - *ie^{n_1 n_e} - *he^{n_h n_e} - \frac{n_e}{\tau_e} ; \quad (4) \\ \frac{dR}{dt} = - \frac{J_1(t,r) + J_a(t,r)}{n_R} \Big|_{r=R(t)} ; \quad (5) \end{array} \right.$$

описує кінетику росту згустків Ag згідно з механізмом утворення ЦПЗ Чибісова-Галашина-Фока і визначає швидкості зміни в часі в розрахунку на одиницю об'єму МК AgBr концентрацій іонів Ag^+ (1), атомів Ag^0 (2), дірок (3), електронів (4), радіусу згустків срібла (5).

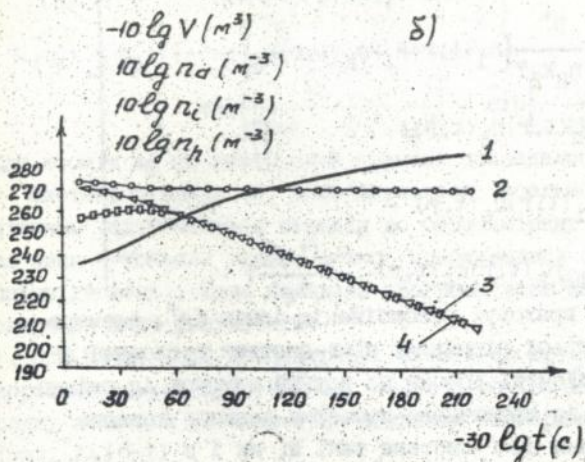
В рівняннях (1), (3) і (4) σ_v визначає частоту народження в одиниці об'єму МК AgBr під дією світла відповідно іонів Ag^+ , дірок і електронів. Величина $\sigma_v = 2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ знаходилася з параметрів фотозаряду та умов опромінення його лазерним світлом. Доданки, які є добутком концентрацій електронів і іонів срібла (або електронів і дірок) та відповідних коефіцієнтів рекомбінації, визначають частоту рекомбінації ($\kappa_{ie} = \kappa_{he} = 8,64 \cdot 10^{12} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$) рухомих електронів з іонами або дірками в одиниці об'єму МК AgBr. Останні доданки в рівняннях (1) і (2) визначають відповідно частоту приєднання до згустків Ag іонів або атомів срібла в одиниці об'єму МК AgBr. Останній доданок в (4) визначає частоту захоплення пастками електронів в одиниці об'єму МК AgBr ($\tau_e = 10^{-8} \text{ с}$ [2, с.142] - час до захоплення пасткою електрона після нейтралізації на ній іона). Рівняння (5) виражає швидкість росту згустку Ag за рахунок приєднання до нього дрейфуючих іонів і атомів срібла при сталій концентрації атомів $n_R = 8,85 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ в згустку.

Оскільки час росту згустків $t \gg \tau_e$, то всі електрони, що народилися в МК AgBr під дією світла, встигнуть за час росту згустка збігти на стоки (пастки, дірки, іони Ag^+), оскільки рухливість електронів найбільша серед інших продуктів фотолізу і час досягнення пасток τ_e найменший. Тому накопичення електронів не відбуватиметься, тобто виконуватиметься умова квазістаціонарності $d n_e / dt = 0$, з якої одержуємо $n_e = \sigma_v / (\kappa_{ie}(n_i + n_h) + 1/\tau_e)$. Початкові умови для розв'язання системи (1-5) такі: $n_i = 0$, $n_a = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ [2, с.125] в розрахунку на об'єм одного МК AgBr ($1 \times 1 \times 0,1 \text{ мкм}^3$), $n_h = 0$, $R = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Результати чисельного розв'язання системи (1-5) методом Рунге-Кутта 4-го порядку для різних початкових умов з допомогою складеної програми представлені на мал.1,2. В подвійному логарифмічному масштабі приведені криві зміни в часі об'єму згустків Ag (крива 1), концентрації атомів Ag (крива 2), іонів (крива 3) і дірок (крива 4). Криві свідчать, що збільшення початкової концентрації поверхневих атомів Ag на мікрочастинці веде до збільшення швидкості росту об'єму згустків від початку фотоопромінення за рахунок саме поляризованих атомів Ag.



Мал.1. Теоретичні залежності від часу об'єму згустка срібла V (крива 1), n_a (2), n_i (3) та n_n (4) для непроявлених МК AgBr при опроміненні лазерним світлом з $\lambda = 440$ нм потужністю $P=10$ мВт. а) початкова $n_a=10^{24} \text{м}^{-3}$; б) початкова $n_a=10^{26} \text{м}^{-3}$.



Порівняння розрахункових розмірів згустків Ag за $1/60$ с і $1/2$ с від початку опромінення (47 \AA і 170 \AA) з електронномікроскопічно вимірними розмірами за ті ж часи росту згустків Ag (46 \AA і 165 \AA) дає добре узгодження (сумарна похибка 7%).

Галашиним Є.О. і Фоком М.В. відмічалася важливість урахування впливу дифузійного блукання іонів і атомів Ag на ріст згустків

Ag, а саме дифузійного "розсмоктування" згустків в проміжки часу, коли згустки нейтральні [13].

Таке ураховання приводить до системи нелінійних диференціальних рівнянь в частинних похідних (6), які описують швидкості зміни в часі в одиниці об'єму МК AgBr тих же величин, що і в системі (1-5). Позначення фізичних величин в (6) мають той же фізичний зміст, що і введені раніше позначення.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n_1(t,r)}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left[\frac{D \partial n_1(t,r)}{\partial r} - \frac{n_1(t,r) D^* F_1}{k_B T} \right] \right\} + \\ &\quad + \sigma_v - \alpha_{1e} n_1(t,r) n_e(t,r); \\ \frac{\partial n_a(t,r)}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left[\frac{D \partial n_a(t,r)}{\partial r} - \frac{n_a(t,r) D^* F_a}{k_B T} \right] \right\} + \\ &\quad + \alpha_{1e} n_1(t,r) n_e(t,r); \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{D}{n_R} \left[\frac{\partial n_1(t,r)}{\partial r} + \frac{\partial n_a(t,r)}{\partial r} \right] \Big|_{r=R(t)} - \\ &\quad - \frac{D^*}{n_R k_B T} [n_1(t,r) F_1 + n_a(t,r) F_a]; \\ \frac{d n_h(t,r)}{dt} &= \sigma_v - \alpha_{he} n_h(t,r) n_e(t,r); \\ \frac{d n_e(t,r)}{dt} &= \sigma_v - \alpha_{1e} n_1(t,r) n_e(t,r) - \\ &\quad - \alpha_{he} n_h(t,r) n_e(t,r) - \frac{n_e(t,r)}{\tau_e}; \end{aligned} \right\} (6)$$

Ця модель (6) також враховує рекомбінацію іонів Ag^+ , електронів і дірок. В перших трьох рівняннях цієї системи враховані не лише дрейфові, а й градієнтні потоки на кожний згусток Ag змінного в часі радіусу $R(t)$ із сферичного прошарку навколо кожного згустку. Всі інші доданки цієї системи такі ж, як і в (1-5).

Оскільки знаходження розв'язку крайової задачі в області з границями, які рухаються, дуже складне, то доцільно перейти до нових змінних t' , y , для яких границі області фіксовані: $t' = t$, $y = (r - R(t)) R_C / (R_C - R(t))$, так що y змінюється від 0 до R_C . Це приводить до додаткової нелінійності в системі за рахунок переходів:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'} - \frac{dR}{dt} \frac{(R_C - r) R_C}{(R_C - R(t))^2} \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{і} \quad \frac{\partial}{\partial r} = \frac{R_C}{R_C - R(t)} \frac{\partial}{\partial y};$$

Вважаємо також, що виконується умова квазістаціонарності для електронів.

Для замкнутості системи (6) сформулюємо граничні умови на внутрішній і зовнішній границі сферичного прошарку навколо кожного згустка Ag. На зовнішній границі області густини потоків відповідно іонів і атомів покладалися нульовими:

$$-\frac{R_c}{R_c - R(t)} \frac{\partial n_1}{\partial y} \Big|_{y=R_c} + \frac{n_1 F_1}{k_B T} = 0; \quad -\frac{R_c}{R_c - R(t)} \frac{\partial n_a}{\partial y} \Big|_{y=R_c} + \frac{n_a F_a}{k_B T} = 0;$$

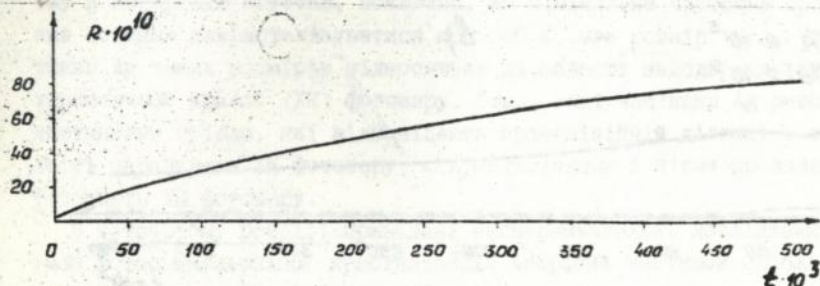
На внутрішній границі (на поверхні згустка) гранична умова для іонів Ag^+ виражає те, що практично весь потік іонів, який приходить у кожний найближчий до згустка Ag вузол (0) кристалічного ґратки з сусіднього більш віддаленого від згустка Ag вузла (1), переходить потім на поверхню згустка (вузол (-1)):

$$n_1(0) = n_1(1) \frac{\exp\left[\frac{ke^2}{2k_B T(R + a/2)(R + a)}\right]}{\exp\left[\frac{ke^2}{2R(R - a/2)k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{ke^2}{2R(R + a/2)k_B T}\right]}$$

Для атомів Ag на внутрішній границі покладалося: $n_a(0) = n_a(-1)$.

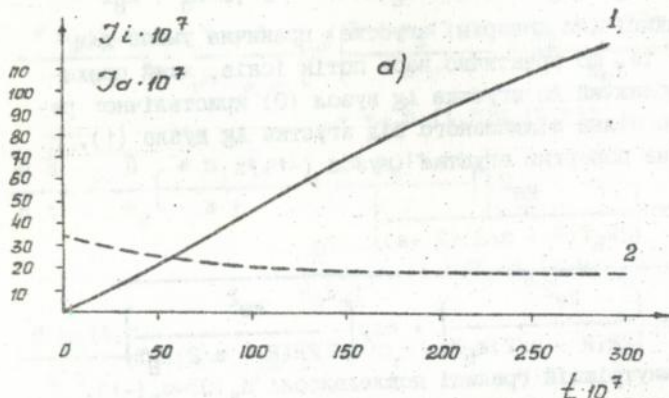
Система рівнянь (6) розв'язувалася чисельно методом кінцевих різниць (здійснювався перехід до безрозмірних змінних, будувалася явна 4-точкова схема, з якої одержувалася система рекурентних співвідношень). Була складена програма розв'язку цієї системи і одержано такі результати:

1. При початковій концентрації атомів Ag $n_a = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ згусток Ag доростає до розміру 18 Å за 1/60 с і до 160 Å за 1/2 с, що по порядку величини узгоджується з даними експерименту (46 Å і 165 Å). (мал. 2).



Мал. 2. Крива зміни з часом радіуса згустка Ag. $[R] = \text{м}$, $[t] = \text{с}$. Початкова $n_a = 10^{24} \text{ м}^{-3}$.

2. Якщо величина n_a збільшується з 10^{24} м^{-3} до 10^{26} м^{-3} , то час переважання густини потоку поляризованих атомів Ag на згустки над густиною потоку іонів Ag^+ від початку фотоопромінення збільшується з 10^{-6} с до 10^{-4} с (мал.3 а), б)). Цей час збільшується також при зменшенні інтенсивності фотоопромінення. Це узгоджується з тим, що за час 10^{-5} с ЦПЗ не створюються, а також з основними положеннями теорії Чибісова-Галашина-Фока [2]. При більших часах (від 10^{-6} с до $0,5 \text{ с}$) густина потоку іонів на згусток значно більша густини потоку атомів, що теж узгоджується з теорією Чибісова-Галашина-Фока [2] (мал.3 в)).



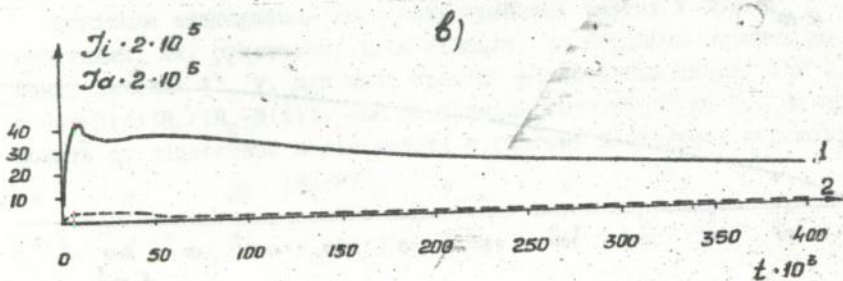
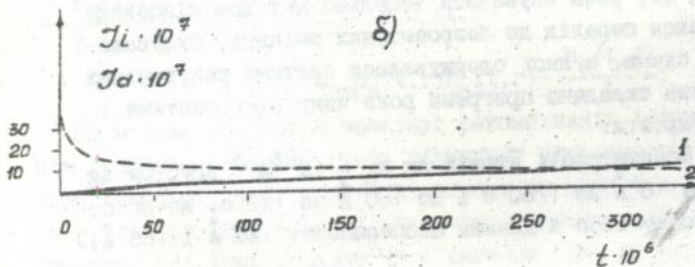
Мал. 3. Залежність від часу густини потоку іонів J_1 (крива 1) та густини потоку атомів J_a (крива 2) на згусток.

Початкові значення n_a рівні:
 а) 10^{24} м^{-3} (малі часи);
 б) 10^{26} м^{-3} (великі часи).

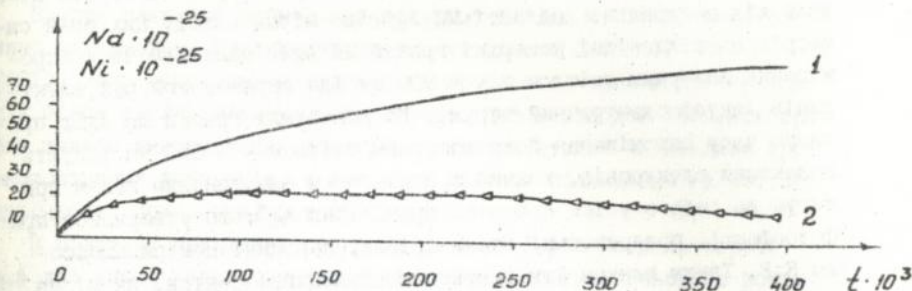
$$[J_1] = \text{м}^{-2} \text{с}^{-1},$$

$$[J_a] = \text{м}^{-2} \text{с}^{-1},$$

$$[t] = \text{с}.$$



3. Усереднена по об'єму концентрація атомів Ag навколо кожного згустка збільшується протягом 0,5 с, а іонів - збільшується, виходить на насичення і зменшується, весь час залишаючись меншою усередненою концентрацію атомів. Це узгоджується з результатами моделі (1-5) (мал.4).



Мал. 4. Залежність від часу усередненої по об'єму кристалу концентрації атомів N_a (крива 1) та іонів N_i (крива 2) поблизу згустка. Початкове значення n_a рівне: а) 10^{24} м^{-3} ; $[t] = \text{с}$, $[N_a] = \text{м}^{-3}$, $[N_i] = \text{м}^{-3}$.

4. Оскільки при дії актинічного лазерного світла в МК AgBr виникає значна кількість мігруючих електронів з високою рухливістю, то сумарний час знаходження електронів у пастках буде більшим сумарного часу захоплення пастками нових електронів. Отже, тривалість і величина дифузійного "розсмоктування" згустків Ag буде невеликою.

В рамках термодинамічної моделі, в якій аморфний згусток срібла розглядається як скінченних розмірів кристал, сильно деформований вакансіями і враховується пружна взаємодія вакансій в згустку з поверхнею згустка, показано, що мінімальна частинка срібла, яка повинна закристалізуватися при 300 К, має розмір 10 \AA . Частинки Ag таких розмірів відносяться до області недодержок характеристичної кривої (ХК) фотосару. Отже, такі частинки Ag разом з частинками срібла, які відповідають прямолінійній ділянці і області передержок ХК фотосару, є кристалічними і після проявлення утворюють ХК фотосару.

В четвертому розділі приведені експериментальні дослідження умов фотостимульованої кристалізації аморфних частинок срібла в

приповерхневому шарі МК AgBr при ЕГ і обляризаціях. Показано, що під дією лазерного світла з $\lambda = 850$ нм в МК AgBr може виникати вимушена розсіяння світла Мандельштама-Бріллюена, яке приводить до виникнення в МК AgBr ультразвуку, що поширюється по осях симетрії 3-го і 4-го порядку. Ультразвук створює акусто-ЕРС, під дією якої від центральних областей МК AgBr до місць виходу цих осей симетрії на відповідні поверхні граней МК AgBr протягом часу опромінення лазерним світлом з $\lambda = 850$ нм іде спрямований рух електронів (акустоелектричний струм). На поверхнях граней МК AgBr протягом часу опромінення його лазерним світлом $\lambda = 850$ нм існують колективи електронів, кожний з яких своїм електричним полем притягує до себе з усієї поверхні грані іони Ag^+ , що утворилися при фотоэффекті, поляризовані атоми срібла, первинні центри Чібісова К.В. Таким шляхом утворюються коагуляційні центри, як місця пересичення по аморфному сріблу на поверхні МК AgBr. Пересичення по аморфному сріблу є одним з необхідних передумов для виникнення кристалічних ЦПЗ. Вперше пояснено механізм виникнення КЦ і їх симетричного розміщення при ЕГ. Знайдено новий спосіб утворення ЦПЗ на поверхні МК AgBr з КЦ, які не зв'язані з положенням за межами коагуляційних центрів поверхневих пасток електронів, а висічаються місцями виходу на грані МК AgBr осей симетрії 3-го і 4-го порядків.

Електронномікроскопічним способом встановлено, що при обляризаціях утворюються кристали срібла розміром більше 100 А і мають форму прямокутних чи гексагональних призм.

При одночасному експонуванні МК AgBr двома лазерними випромінюваннями з $\lambda = 440$ нм і $\lambda = 850$ нм при відношенні енергій випромінювання лазерів E_{850}/E_{440} , рівному 9438, мікрочастинки AgBr вздовж осей симетрії 3-го і 4-го порядку стають п'єзоелектричними.

Показано, що на утворення КЦ при ЕГ впливає квадрат напруженості електричного поля світла.

Перехід аморфного срібла в кристалічні ЦПЗ на поверхні МК AgBr залежить від опромінення електронами, які мають значну кінетичну енергію. Значна кількість енергійних вільних електронів в аморфному сріблі приводить до його кристалізації і створення ЦПЗ.

Відкрито нове явище самопоширення лазерного ЕГ за межі зони дії на фоточар пучка лазерного світла з $\lambda = 1150$ нм, $P = 10$ мВт при одночасному накладанні паралельно фоточару СП-1 постійного електричного поля напруженістю $E = 500$ В/см, яке зв'язане з "ла-

винною" кристалізацією срібла в фотомарі.

При заземленні фотомару через опір 400 Ом без накладення зовнішнього електричного поля вперше спостерігалось явище підвищення ЕГ у формі каналів (світлових ниток) [14] шириною ≈ 1 мкм на віддалі до 7 см від місця падіння ІЧ пучка лазерного світла на фотомар, який мав вуаль.

Вперше одержано нормальний лазерний ЕГ для $\lambda = 1150$ нм і одержано максимальне підвищення світлочутливості фотомару ФП-1 (6-го кл. ГОСТу) запропонованим методом багаторазового чергування експозицій білим та ІЧ світлом цього лазера. Цей метод дає економію срібла шляхом використання повторно покритих вуаллю чи невдало проекспонованих фотомарів, а також за рахунок підвищення їх світлочутливості при новому фотографуванні.

В додатках приведені програми на мові Турбо-Паскаль версії 5.5 для чисельного розрахунку кінетики фотостимульованого росту згустків срібла в приповерхневому шарі мікрочисталів AgBr під дією лазерного випромінювання ($\lambda = 440$ нм) з урахуванням рекомбінації іонів Ag^+ , електронів і дірок, а також дифузійного "розсмоктування" згустків Ag в проміжки часу, коли згустки нейтральні. Приведена також програма чисельного розрахунку вільної енергії срібною аморфною частинки скінченних розмірів при 300 К.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вперше розроблено з використанням комп'ютерного моделювання дві кінетичні обчислювальні моделі фотостимульованого росту згустків срібла в приповерхневому шарі МК AgBr під дією лазерного випромінювання ($\lambda = 440$ нм) з урахуванням рекомбінації іонів Ag^+ , дірок і електронів, а також впливу дифузії іонів і атомів срібла. Ці моделі показали добре співпадання результатів з теорією Чибісова-Галашина-Фока.
2. Показано, що частинки срібла, які відповідають області недодержки, прямолінійній ділянці і області передержок характеристичних кривих фотомару мають кристалічну будову, оскільки частинки розміром > 10 А завжди закрystalізуються.
3. Вперше пояснено механізм утворення і симетричного розміщення КЦ при ЕГ як місць пересичення по аморфному сріблу і встановлено, що місця утворення ЦЕЗ після ЕГ не завжди зв'язані з місцезнаходженням пасток електронів на поверхні МК AgBr, а можуть визначатися місцями виходу осей симетрії 3-го і 4-го по-

ряду на грані мікрокристалу.

4. Для фотостимульованого утворення кристалічного срібла з аморфного на поверхні МК AgVg важливим є пересичення по аморфному сріблу, квадрат напруженості електричного поля світла (E^2) та час його дії, наявність рухливих електронів та іонів срібла.
5. При одночасному експонуванні МК AgVg двома лазерами з $\lambda = 850$ нм і $\lambda = 440$ нм вздовж осей симетрії 3-го і 4-го порядку МК AgVg може виникнути п'єзоэффект, який може впливати на утворення ШПЗ.
6. Спостерігалось нове явище самопоширення зменшення проявленої густини фотопару (ЕГ) за межі зони опромінення фотопару пучком лазерного випромінювання з $\lambda = 1150$ нм і $P = 10$ мВт при одночасному накладанні постійного електричного поля напруженістю $E = 500$ В/см паралельно фотопару.
7. Вперше спостерігалось явище поширення ефекту Гершеля ($\lambda = 1150$ нм) у формі великої кількості каналів (просвітлених ниток), які віялоподібно розходяться від місця падіння лазерного пучка світла на фотопару.
8. Одержано лазерний ЕГ для $\lambda = 1150$ нм і максимальне підвищення світлочутливості фотопару СП-1 (збільшена в ≈ 6 разів) шляхом багаторазового повторення експозицій по черзі білим та інфрачервоним світлом цього лазера. Цей метод дає економію срібла шляхом відновлення невеликопроєксованих чи старих фотопарів, підвищення їх світлочутливості та їх використання для нового фотографування.

ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ ТАКІ РОБОТИ

1. Пивень О.Б., Пивень Б.Т. О лазерном эффекте Гершеля. ЖНПФ, 1992, т.37, №3, с.187-190.
2. Пивень О.Б., Пивень Б.Т. К вопросу о возникновении зародышей серебра на поверхности микрокристаллов AgVg. ЖНПФ, 1992, т.37, №3, с.240-242.
3. Гусак А.М., Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Модель фотостимулированного роста частиц Ag в приповерхностном слое микрокристаллов AgVg. УФЖ, 1993, т.38, №1, с.141-147.
4. Пивень О.Б., Гусак А.М. О размерном фазовом переходе аморфного серебра в кристаллическое. 1992, Металлофизика, т.14, №12, с.83-87.
5. Пивень О.Б., Пивень Б.Т., Курик М.В. Механизм коагуляции

аморфных частиц Ag и образования областей пересыщения по серебру на поверхности микрокристаллов AgBr при лазерном эффекте Гершеля. Тезисы доповідей наукового семінару країн СНД "Механізми структурних перетворень в металах та сплавах", м. Черкаси, 6-10 вересня 1993 р, с. 60.

6. Пивень О.Б., Курик М.В. О возможности "лавиной" кристаллизации аморфного серебра фотослоя при лазерном эффекте Гершеля в электрическом поле. Тезисы доповідей наукового семінару країн СНД "Механізми структурних перетворень в металах та сплавах", м. Черкаси, 6-10 вересня 1993 р, с. 42.

ЛІТЕРАТУРА

1. Митчелл Д.В. Дефекты решетки и образование скрытого изображения в галсидном серебре. Перевод в сб. "Физические основы фотографической чувствительности". М. 1953, с.109.
2. Chibisov K.V., Fok M.V., Galaschin E.A. and Senchenkov E.P. The Nature of Photographic Sensitivity and the Mechanism of the Latent Image. J. Phot. Sci., 1973, v.21, N3, p.125-133.
3. Курик М.В., Пивень Б.Т. О природе эффекта Гершеля. ФТТ, 1979, т. 21, с.3441-3444.
4. Пивень Б.Т. Влияние пересыщения по серебру на образование центров скрытого изображения после обращения фотографического слоя. ЖНПФК, 1984, N4, с.304-306.
5. Галашин Е.А., Сенченков Е.П. Электронномикроскопические и электрохимические исследования ранних стадий роста серебряных зародышей в условиях фотографического проявления, ЖНПФК, 1971, т.16, с.339-345.
6. Хеерман А.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М., Наука, 1990, с.176.
7. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. Т1. М., Мир, 1990, с.14-17.
8. Жермен-Лакур П., Жорж П.Л., Пистр Ф., Безье П. Математика и САПР. Книга 2.- М., Мир, 1989, с.19-24.
9. Вазов В., Форсайт Дж. Разностные методы решения дифференциальных уравнений в частных производных. М., ИЛ., 1963, с.487.
10. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980, с.369.
11. Фок М.В., Резников М.А., Кравцов А.Е. Диполофорез первичных

центров на поверхности эмульсионного микрокристалла. Международный симпозиум "Актуальные вопросы химии и физики фотографических процессов". г. Тбилиси, 19-21 сентября 1984, ПОЗ Госниихимфотопроекта. Тезисы докладов, с.113.

12. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972, с.400.
13. Галашин Е.А., Фок М.В. О механизме образования скрытого фотографического изображения. ДАН СССР, 1971, т.199, №1, с.128-131.
14. Бломбергс Н. Вынужденное комбинационное рассеяние света. Успехи физических наук. 1969, т.97, вып.2, с. 307-352.

Ав 23.190

24.12.93. Ротапринт Черкаського облстатуправління
Зак. БМ445, тир. 100 екз.

