

- структурные превращения в стеклообразном AsSe // Физика и химия стекла.— 1985.— Т. 11.— С. 595.
39. Tanaka K. // Sol. St. Commun.— 1974.— V. 15.— P. 1521.
40. Лангратова С. С., Любин В. М., Серегин П. П. // ФТТ.— 1983.— Т. 25.— С. 2494.
41. Любин В. М., Серегина Л. Н., Федоров В. А. Исследование фотоструктурных превращений в стеклообразных пленках As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> методом мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова // Физика и химия стекла.— 1985.— Т. 11.— С. 626.
42. Лихолит И. Л., Любин В. М., Мастеров В. Ф., Федоров В. А. // ФТТ.— 1983.— Т. 25.— С. 287.
43. Лихолит И. Л., Любин В. М., Мастеров В. Ф., Федоров В. А. // ФТТ.— 1984.— Т. 26.— С. 172.
44. Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Sol.— 1983.— V. 59—60.— P. 899.
45. Frumar M., Firth A. P., Owen A. E. // Ibid.— P. 921.
46. Жданов В. Г., Малиновский В. К., Соколов А. П. Фотоиндуцированные изменения структуры пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников // Автометрия.— 1981.— № 5.
47. Grigorovici R., Vancu A., Chita L. // J. Non-Cryst. Sol.— 1983.— V. 59—60.— P. 909.
48. Klinger M. I. // Physics of Disordered Materials/Ed. by D. Adler, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky.— N. Y.— London: Plenum Press, 1985.— P. 616.
49. Dembovsky S. A., Chechetkina E. A. // Phil. Mag.— 1986.— V. 53.— P. 367.
50. Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Sol.— 1986.— V. 81.— P. 71.

Поступила в редакцию 27 ноября 1987 г.

УДК 77.01 : 773.7

В. И. ЕРОШКИН

(Новосибирск)

### НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОДХОДА К СОЗДАНИЮ БЕССЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бессеребряные фотографические материалы (БФМ) заняли прочное место в различных областях науки и техники. Хотя по совокупности фотографических характеристик ни один отдельно взятый БФМ не может конкурировать с галогосеребряным материалом, разнообразие БФМ позволяет решать широкий спектр задач, в которых использование галогосеребряного материала принципиально невозможно (например, реверсивная запись информации, получение электропроводящих или ферромагнитных рисунков и т. д.). Большинство БФМ в качестве светочувствительной компоненты содержат органические соединения. Это обусловлено тем, что число органических светочувствительных соединений (ОСС) существенно больше, чем неорганических, и непрерывно растет. С другой стороны, направленный органический синтез позволяет гибко менять химические и физические свойства ОСС. Эффективное использование ОСС в фотохимических процессах регистрации информации является актуальной задачей.

Создание принципиально новых фотографических процессов и материалов носит в значительной степени эвристический характер. Проблеме прогнозирования возможности создания бессеребряных материалов посвящен ряд работ. Так, в [1, 2] рассмотрена роль химии твердого тела в разработке новых фотографических процессов. В работе [3] дан анализ фотографических процессов и пути создания высокочувствительных БФМ с точки зрения термодинамики и теории информации. Дальнейшая детализация схемы фотографического процесса как информационного канала приведена в [4, 5]. В [6] проанализирована работа известных светочувствительных материалов и выделены в подкласс фотохимических бессеребряных фотографических процессов на молекулярных реакциях следующие типы БФМ: диазотипные, материалы с физическим проявле-

нием, свободнорадикальные, хромированные коллоиды, фотодеформационные, фототермополимеризационные, цианотипные, люминесцентные и биофотографические. Автором показано, что во всех материалах этой группы при записи изображения протекают четыре первичные фотохимические реакции: фотоприсоединение, фотоперегруппировка, фотоперенос электрона, фотодиссоциация.

Для прогнозирования возможности создания новых БФМ не менее важно, по нашему мнению, знание физических и химических свойств фотопродукта ОСС. В настоящей работе сделана попытка рассмотреть роль сравнительного анализа физических и химических свойств ОСС и продуктов их фотохимического превращения в совершенствовании известных и создании новых БФМ.

Разнообразие БФМ обусловило и различные способы получения видимого изображения. Так, на материалах прямого окрашивания и фотохромных материалах процесс получения изображения осуществляется в одну стадию, т. е. видимое изображение образуется непосредственно при экспонировании фотоматериала. На диазотипных материалах и в средах с усилением фотолитического скрытого изображения процесс состоит из двух стадий: экспонирование (запись) и визуализация (проявление). В том случае, когда скрытое первичное изображение конвертируется в каталитические центры проявления (ЦП) за счет протекания темновых реакций, процесс включает три стадии.

Записанная информация на светочувствительном слое воспринимается как результат качественных и количественных изменений светочувствительной компоненты или композиции в результате экспонирования, как совокупность участков фотослоя, отличающихся по своим свойствам. Поэтому важно знать те свойства фотопродукта, формирующего конечное или промежуточное изображение, которые играют определяющую роль в характеристиках БФМ.

На основании вышеизложенного целесообразно проводить исследования физических и химических свойств исходных ОСС и продуктов их фотохимического превращения с целью направленного поиска такого свойства, по которому ОСС и его фотопродукт будут существенно различаться. При этом различие может быть по нескольким свойствам одновременно. Это позволит визуализировать информацию на одном и том же материале различными способами.

Предложенный подход был использован при разработке различных БФМ. В качестве примера рассмотрим материалы с физическим проявлением, фотогидрофобные и позитивные люминесцентные фотографические материалы.

**Явление поляризации в БФМ и оптическая память металлических пленок.** При разработке материалов с физическим проявлением (ФП) было обнаружено, что для всех БФМ с ФП фотолитических металлических ЦП характерно явление поляризации, т. е. падение оптической плотности проявленных материалов с ростом экспозиции [7]. Было показано, что основная причина этого явления — воздействие света на фотолитические металлические ЦП. Состав фотослоя, тип подложки и другие факторы играют второстепенную роль. Это заключение подтвердили также результаты на модельных ЦП, которые получали вакуумным напылением различных металлов (Pd, Pt, Ag, Au, Cu, Al, Ni, Zn и др.) на различные подложки (стекло, кварц, бумага, триацетатная пленка и др.). Оказалось, что в результате облучения УФ-светом ЦП меняют каталитическую активность.

Исследование фотоактивных свойств металлических частиц привело к обнаружению оптической памяти напыленных сплошных металлических пленок. Внешне такие пленки после экспонирования через негатив не претерпевали видимого изменения, однако записанную информацию на них можно было визуализировать различными способами:

1. Усилить изображения за счет каталитического осаждения металла из растворов физических проявителей. При этом возникает позитив-

ное изображение. На таких модельных слоях удалось получить условную степень соляризации 0,7—0,8, как и в случае исследуемых светочувствительных слоев. Очевидно, что появление изображений в этих случаях основано на изменении каталитических свойств металлов под действием УФ-света.

2. Получать изображения путем травления металлических пленок после экспонирования в соответствующих травителях. Так, на алюминиевых пленках при травлении их в кислоте или щелочи появляется негатив или позитив соответственно. Изображения получались на достаточно толстых пленках с зеркальной поверхностью и имеющих проводимость, характерную для металлов.

3. Изменять гидрофобность. В этом случае можно было визуализировать информацию следующим способом. В атмосфере высокой влажности при запотевании пленки возникает четкое изображение за счет конденсации влаги на неэкспонированных участках металлической пленки. Изображение представляет собой рисунок с зеркальной поверхностью на матовом фоне. Матовый фон обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками конденсата.

Этими способами не исчерпываются возможности визуализации изображений на металлических пленках. Следует отметить, что эффект облужения сохраняется на пленках годами.

**Фотогидрофобные БФМ на основе гетероциклических азидов.** Известно, что органические азиды распадаются при облучении на молекулярный азот и высокоактивные радикалы — нитрены [8]. Эта особенность фотолиза азидов используется в двух типах БФМ: везикулярных БФМ и фоторезистах. В первом случае изображение формируется за счет светорассеивающих пузырьков выделившегося при фотолизе азид азота. При проецировании такого изображения на экран получают черно-белое изображение высокого разрешения [9]. Во втором случае изображение появляется благодаря изменению растворимости полимерного слоя фоторезиста в результате взаимодействия нитрена с молекулами связующего. В этом случае негативное изображение получают при обработке экспонированного слоя в соответствующем растворителе.

Гетероциклические азиды также могут быть использованы в этих материалах, однако они не обеспечивают более высоких параметров указанных материалов. При изучении физических и химических свойств гетероциклических азидов, в частности 2-азидо-4,6-дифенилпиримидина, обнаружено, что экспонированные участки бумажной подложки, содержащей азид, плохо смачиваются водой, т. е. становятся гидрофобными.

Было исследовано влияние облучения УФ-светом на появление гидрофобных свойств фотоматериала, представляющего собой бумажную подложку с гетероциклическим азидом в качестве светочувствительной компоненты. О гидрофобности судили по величине угла смачивания поверхности материала водой. Измерения показали, что угол смачивания может изменяться в результате облучения от 0 до 100° и выше, т. е. наблюдается существенное различие в смачивании облученных и необлученных участков фотоматериала.

Это свойство использовалось для получения изображения путем обработки экспонированного материала в водных растворах красителей. При этом наблюдается позитивное изображение. Особенностью разработанных фотогидрофобных материалов [10] является возможность получения монохроматических изображений, цвет которых определяется используемыми красителями, т. е. на одном и том же материале можно добиваться изображения различных цветов. Следует отметить простоту процесса визуализации изображения и его скорость (несколько секунд). Таким образом, обнаруженное свойство фотогидрофобности позволило создать новый светочувствительный материал и способ его проявления.

**Позитивные люминесцентные фотографические материалы на основе солей диазония.** Позитивные люминесцентные фотографические материалы (ПЛФМ) рассматриваются как перспективные БФМ, отличающиеся

тем, что скрытое изображение состоит из люминофора. Визуализация изображения осуществляется возбуждением люминесценции при поглощении света соответствующей длины волны. В основу разработки новых ПЛФМ положена идея химически модифицировать нечувствительные люминофоры в соли диазония. При этом происходит изменение принципиально важных для создания ПЛФМ свойств органических люминофоров: люминофор в виде соли диазония теряет люминесцентные свойства и приобретает светочувствительность. При этом появляется возможность проводить закрепление получаемого изображения, как это осуществляется в диазотипном процессе [11, 12].

ПЛФМ на основе солей диазония люминофоров по своему составу аналогичны диазотипным материалам, но люминесцентный способ считывания информации улучшает их фотографические характеристики. Например, фотографическая чувствительность повышается на 1—2 порядка, увеличивается фотографическая широта, что позволяет получать полутонные изображения.

Следует отметить, что в данном примере задача создания ПЛФМ решалась в обратном порядке: вначале выбирался органический люминофор с хорошими люминесцентными характеристиками (квантовый выход и спектр люминесценции), от которых зависят характеристики люминесцентного изображения на фотослое, а затем направленным синтезом получалась на его основе светочувствительная компонента. При этом существенным образом менялись химические и физические свойства соединения.

Рассмотрено три типа БФМ, значительно различающихся по природе ОСС и механизму визуализации изображения. Общим при их разработке был подход, сформулированный выше: изучив различные физические и химические свойства ОСС и их фотопродуктов, мы обращали внимание на такие свойства, по которым фотопродукт максимально отличался от ОСС.

В тех случаях, когда существенное различие в свойствах не может быть реализовано для визуализации информации традиционными способами, необходим поиск таких методов, которые бы чувствовали изменения свойств ОСС (например, люминесценция в УФ- и ИК-областях, проводимость, пара- и ферромагнетизм и т. д.).

Предложенный подход может быть использован для разработки регистрирующих сред не только для визуальной информации, как это имеет место в фотографических процессах, но и для регистрации информации других видов (например, воздействие звука, давления, тепла, различных веществ и т. д.). Это позволит расширить методы регистрации информации, повысить эффективность использования органических соединений в различных регистрирующих средах, а также осуществить целенаправленный поиск новых способов регистрации информации и сенсорных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев В. В. Топохимические реакции как средство записи информации // ЖНПФик.— 1974.— Т. 19, № 2.
2. Свиридов В. В. Роль химии твердого тела в разработке новых фотографических процессов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим.— 1979.— Вып. 5, № 12.
3. Журавлев В. К., Ерошкин В. И. Новые идеи в термодинамике и проблема фотографической чувствительности // ЖНПФик.— 1979.— Т. 24, № 3.
4. Алфимов М. В., Назаров В. Б. Некоторые принципиальные ограничения характеристик фотографического процесса регистрации информации // Успехи научной фотографии.— М.: Наука, 1980.— Т. 19.
5. Алфимов М. В., Назаров В. Б. Некоторые принципиальные ограничения характеристик фотографического процесса регистрации информации.— Черноголовка, 1980.— (Препринт/АН СССР, ИХФ).
6. Алфимов М. В., Якушева О. Б. Фотохимическая стадия бессеребряных фотографических процессов // Успехи научной фотографии.— М.: Наука, 1978.— Т. 19.
7. Eroshkin V. I., Semeshko A. V. The phenomenon of solarisation on photolayers with physical development // ICPS'82: Inter. Congr. Photogr. Sci., Cambridge, 1982.— L., 1982.

8. *The Chemistry of the Azide Group*/Ed. S. Patai.— L.: Interscience, 1971.
9. Шеберстов В. И., Слущкин А. А. Фотографические процессы на бессеребряных светочувствительных материалах // Современные системы записи и воспроизведения изображения.— М., 1972.
10. А. с. 951223 (СССР). Способ получения изображений/Т. А. Андреева, В. И. Ерошкин, В. П. Кривопапов и др.— Оpubл. в Б. И., 1982, № 30.
11. Заявка на пат. 4118138/23—04. Светочувствительная композиция для люминесцентного фотоматериала/С. В. Коротаев, В. И. Ерошкин, Н. В. Павлова.— Полное описание пат. 30.07.87

УДК 77.021 : 473.11

**В. И. ЕРОШКИН, Н. В. ПАВЛОВА**

(Новосибирск)

## **ПОЗИТИВНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ**

Одна из основных задач бессеребряной фотографии, интенсивно развивающейся в последнее время,— повышение светочувствительности фотоматериалов (ФМ). Эта задача может быть решена не только использованием новых ФМ, но и введением нетрадиционных способов считывания изображения.

В используемых в настоящее время ФМ считывание изображения происходит в основном за счет поглощения или рассеяния света проявленными центрами изображения. Такой способ визуализации позволяет получить значительную чувствительность ФМ только при наличии стадии усиления, заключающейся в увеличении размеров (концентрации) центров скрытого изображения, что приводит к уменьшению разрешающей способности.

Возможным направлением повышения светочувствительности является создание ФМ с люминесцентным способом считывания — позитивных люминесцентных ФМ (ПЛФМ). Визуализация изображения в этом случае производится по люминесценции фотопродукта, возбужденной считывающим светом.

В работе [1] дан анализ особенностей ПЛФМ по сравнению с другими бессеребряными ФМ. При люминесцентном способе считывания нет необходимости применять традиционное усиление, так как контрастность можно повысить за счет фильтрации света. ФМ с усилением подчиняются условию  $RS = \text{const}$ , где  $R$  — разрешающая способность,  $S$  — светочувствительность, т. е. чем выше разрешающая способность, тем ниже светочувствительность. Исключение стадии усиления позволяет разорвать эту связь. На основе теоретического расчета установлено, что ПЛФМ без стадии усиления могут иметь высокую светочувствительность до  $10^6$ — $10^7$  см<sup>2</sup>/Дж.

Исследования по разработке ПЛФМ были начаты в начале 70-х годов. В настоящее время известно лишь несколько типов фотосистем для создания ПЛФМ. К ним относятся ФМ на основе карбоциклических ангидридов [2, 3], четвертичных солей 1-оксо — 1, 2, 3, 4-тетрагидроакридиния [4], свободнорадикальных реакций [5].

Создаваемые сегодня ПЛФМ должны иметь более высокую общую светочувствительность и удовлетворять ряду требований.

1. Имеется потребность в создании ПЛФМ со спектральной чувствительностью не только в УФ-области, что характерно для вышеприведенных фотосистем, но и в более длинноволновой части спектра (видимая и ИК-области спектра).