

ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Півень Олександр Борисович

УДК 77.01.54

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ФОТОГРАФІЧНОГО ОБЕРНЕННЯ НА
КРИСТАЛІЗАЦІЮ СРІБЛА В ФОТОШАРІ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О.Б.Півень

Науковий керівник: Лопаткін Юрій Михайлович д.ф.-м.н, професор

Черкаси - 2021

АНОТАЦІЯ

Півень О.Б. Вплив лазерного фотографічного обернення на кристалізацію срібла в фотошарі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена комплексному дослідженню нормального лазерного ефекту Гершеля (НЛЕГ), позитивного лазерного ефекту Гершеля (ПЛЕГ) і соляризації в мікрокристалах (МК) AgBr та виявленню умов кристалізації аморфного срібла (АС) в цих МК.

Для досягнення поставленої мети було проведено теоретичні та експериментальні дослідження переходу АС в кристалічне з утворенням центрів прихованого зображення (ЦПЗ) в коагуляційних центрах (КЦ) на поверхні напівпровідникового МК AgBr, а також встановлено процеси, що відбуваються при лазерній соляризації (ЛС).

Науковою новизною є наступне:

1. Вперше створено комп'ютерну модель (КМ) кінетик росту згустків срібла в емульсійних МК AgBr та встановлено умови переходу АС в кристалічне як під дією випромінювання від одного лазера, так і від двох лазерів одночасно для різних довжин хвиль, потужностей і експозицій лазерного світла.

2. Вперше для умов лазерного ефекту Гершеля (ЛЕГ) показана можливість трифотонного поглинання інфрачервоного (ІЧ) випромінювання від лазерів з різними довжинами хвиль при лазерному фотоефекті з частинок Ag, які знаходяться в контакті з МК AgBr. Виявлено зниження червоної границі зовнішнього лазерного фотоефекту при одночасному існуванні зовнішнього і внутрішнього фотоефекту. Результати обчислень підтверджено експериментально.

3. Вперше запропоновано вісесиметричну модель утворення ЦПЗ на території КЦ, яка враховує анізотропію властивостей МК AgBr та утворення колективу електронів в областях виходу вісей симетрії на поверхню МК AgBr під

дією акусто-ЕРС.

4. Вперше експериментально встановлено, що без дії проявника під час ЛЕГ з поверхні МК AgBr можуть рости срібні кристалічні нитки значної довжини.

5. Вперше одержано збільшення НЛЕГ при одночасній дії лазерного ІЧ світла і постійного електричного поля.

6. Вперше було отримано, що при довжині хвилі лазерного світла 633 нм при температурі 77 К при потужності 2,5 мВт утворюються аморфні частинки срібла, а при потужності 10 мВт - кристалічні центри прихованого зображення.

7. Вперше одержано соляризацію без проявлення і травлення МК AgBr під дією лазерного ІЧ світла.

8. Вперше отримано лазерний ефект Вейгерта (ЛЕВ) і ЛС за порівняно дуже малий час при кімнатній температурі.

Практичне значення роботи. Результати досліджень можуть бути використані для створення нового типу сенсорів ІЧ випромінювання з використанням нанотехнологій; при рентгенівському структурному аналізі металів; в науковій фотографії при дослідженні ЦПЗ; в рентгенівських апаратах в медицині, та в металургії в центральних заводських лабораторіях при проведенні кількісного і якісного спектрального аналізу розплавленого рідкого чавуну і сталей мартенівських печей або конверторів.

Вперше встановлено, що при дії на МК AgBr: а) пучка випромінювання одного лазера з довжиною хвилі $\lambda = 633$ нм потужності $P = 0,98$ мВт за час 10^{-5} с на поверхні МК AgBr утворюються згустки АС. Для лазерів ($\lambda = 633$ нм, $P = 2,5$ мВт, $P = 10$ мВт; $\lambda = 850$ нм, $P = 10$ мВт; $\lambda = 325$ нм, $P = 3$ мВт; $\lambda = 490$ нм, $P = 10$ мВт) при малих (10^{-5} с) і великих (0,5 с) експозиціях утворюються кристалічні частинки срібла. Збільшення потужності лазера і часу опромінення зменшує час досягнення згустком критичного розміру. б) одночасно пучків випромінювань 2-х лазерів з однаковими потужностями $P = 10$ мВт для довжин хвиль: 1) $\lambda_1 = 440$ нм, $\lambda_2 = 850$ нм, 2) $\lambda_1 = 440$ нм, $\lambda_2 = 1060$ нм, 3) $\lambda_1 = 440$ нм, $\lambda_2 = 1150$ нм, при малому часі опромінення (10^{-5} с) на поверхні МК AgBr згустки срібла аморфні, а при часі 0,5 с – частинки срібла кристалічні. Показано, що енергія кристалізації згустків

срібла при НЛЕГ становить $\approx 10^{-8}$ Дж.

Для частинок срібла, які знаходяться в контакті з МК AgBr, різко знижується червона границя лазерного фотоефекту і становить $\lambda \approx 800$ нм. При НЛЕГ для довжин хвиль більших $\lambda \approx 800$ нм лазерний фотоефект не спостерігається, і пересичення по електронам і іонам Ag^+ в АС в КЦ немає. При ПЛЕГ для частинок Ag менше $\lambda \approx 800$ нм існує лазерний трифотоний фотоефект і пересичення по електронам і іонам Ag^+ .

Запропонована вісесиметрична модель утворення ЦПЗ на території КЦ, яка враховує анізотропію властивостей МК AgBr та утворення колективу електронів під дією акусто-ЕРС в областях виходу вісей симетрії на поверхню МК AgBr. Колектив електронів своїм електричним полем притягує в КЦ не тільки атоми, а і частинки срібла на поверхні МК AgBr і міжвузлові іони срібла Ag^+ із середини МК. Це призводить до пересичення по АС в КЦ і знижує термодинамічний бар'єр до $\approx 8,7 \cdot 10^{-4}$ еВ, що значно полегшує кристалізацію АС. Визначено, що АС кристалізується на території КЦ при одночасному існуванні таких фізичних умов: а) пересичення по АС; б) пересичення по електронам, які утворилися при нагріванні МК AgBr лазерним ІЧ світлом в просторі між частинками срібла; в) пересичення по іонам срібла в просторі між частинками АС; г) наявність сильного електричного поля між частинками АС напруженістю $4,4 \cdot 10^2$ В/см; д) наявність контакту частинок АС з МК AgBr; е) наявність значного тиску ультразвукової хвилі в просторі між частинками АС; ж) наявність світлової поверхневої густини енергії лазерного випромінювання, рівної або більшої 312 Дж/см².

Експериментально встановлено, що срібні кристалічні нитки значної довжини можуть рости без дії проявника з поверхні МК AgBr під час ЛЕГ. Ріст ниток пояснено Лапласовим тиском в $\approx 10^3$ атмосфер, розрахованим за формулою Галашина Є.О.

Одночасна дія ІЧ лазерного світла і постійного електричного поля збільшує НЛЕГ за таких умов: 1) перша експозиція білим світлом 0,5 с; 2) напруженість електричного поля $2 \cdot 10^5$ В/м; 3) відстань між двома пластинками повітряного конденсатора 10^{-2} м; 4) напруга постійного електричного поля 2кВ; 5) лазерне

імпульсне випромінювання має такі параметри: $\lambda = 850$ нм, потужність в імпульсі $P = 4$ Вт, тривалість імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с, частота слідування імпульсів 10 кГц. При сумарній експозиції лазерним світлом 0,6 с спостерігається значне очищення поверхні мікрочастинки AgBr від дрібних частинок срібла і значне скупчення АС на поверхні МК AgBr з боку негативно зарядженої пластини конденсатора. Кристалічних ЦПЗ і КЦ не спостерігалось. При сумарній експозиції лазерним світлом 1,8 с утворюються кристалічні ЦПЗ розмірами 14,3 нм, 17,2 нм, 28,6 нм, які більші проявлених розмірів.

Експериментально встановлено, що при 77 К за умов ЛЕГ і при 1) першій експозиції білим світлом 5 с, 2) другій експозиції лазерним світлом 300 с 3) довжині хвилі лазерного світла $\lambda = 633$ нм 4) потужності $P = 2,5$ мВт (напруженість електричного поля в пучку лазера $1,15 \cdot 10^4$ В/м) 5) глибині занурення в рідкий азот $2 \cdot 10^{-2}$ м частинки аморфного Ag не кристалізуються, а за цих же умов, але при потужності $P = 10$ мВт (напруженість електричного поля в пучку лазера $2,3 \cdot 10^4$ В/м) - кристалізуються.

Одержано соляризацію без проявлення і травлення МК AgBr під дією лазерного ІЧ світла. Соляризацію отримано у виді тонкої несучільної кристалічної срібної плівки з отворами.

Отримано ЛЕВ за 1 с і ЛС за 5 с при травленні і опроміненні фотошару за порівняно дуже малий час при кімнатній температурі. На утворення при соляризації великих кристалічних ЦПЗ на поверхні травлених 50%-м водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ МК AgBr фотоемульсії впливає виникаюче в ямках травлення електричне поле $E \approx 10^4$ В/м.

Ключові слова: лазерний ефект Гершеля, центри прихованого зображення, коагуляційні центри, кристалізація, лазерна соляризація.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. **Oleksandr B. Piven, Oleg B. Piven, Yuriy M. Lopatkin Peculiarities of Crystallization of Amorphous Silver at 77 K in Conditions of Laser Herschel Effect**

//Journal of nano- and electronic physics – 2019. – V.11, №3. – 03023(4pp.), Q3, SNIP – 0,425, Scopus.

2. **Півень Ол-др Б.**, Півень О.Б., Лопаткін Ю.М. Дослідження лазерного ефекта Гершеля в постійному електричному полі. //Журнал фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т.14, №4. – С. 741-745.

3. **Ол-др Б. Півень**, Олег Б. Півень, Ю.М. Лопаткін. Дослідження кінетики росту згустків Ag, утворених лазерним світлом різних довжин хвиль на мікрокристалах AgBr //Журнал нано- та електронної фізики – 2013. – Т.5, № 1. – 01028(5cc).

4. **Ол-др Б. Півень**, Олег Б. Півень, Ю.М. Лопаткін. Кінетики утворення згустків Ag на мікрокристалах AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля //Журнал нано- та електронної фізики – 2011. – Т.3, № 4 – С. 88 – 94.

2. Наукові праці апробаційного характеру

5. **Півень Ол-др Б.**, Півень О.Б., Лопаткін Ю.М. Комп'ютерна модель лазерної соляризації на поверхні мікрокристалів AgBr. / Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін //Матеріали науково-практичної конференції «Пріоритети сучасної науки» (м. Київ, 27-28 жовтня 2018 року). – Київ, – 2018. – С.68.

6. **Півень Ол-др Б.** Соляризація без проявлення фотоемульсії. /Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2014) (Суми, 21-26 квітня 2014 року). – Суми, – 2014. – С. 58.

7. **Півень Ол-др Б.** Лазерний ефект Гершеля в постійному електричному полі. /Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2013) (Суми, 22-27 квітня 2013 року) – Суми, – 2013. – С. 44.

8. **Півень Ол-др Б.** Збільшення пересичення по сріблу на поверхні мікрокристалів AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля /Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали восьмої міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток наукових досліджень 2012» (Полтава. 19-21 листопада 2012). – Полтава, 2012. т.8 – С. 35 - 37.

9. **Пивень Ол-др Б.** Дослідження кінетики росту згустків Ag, утворених лазерним світлом різних довжин хвиль на мікрочисталах AgBr. /Ол-др Б. Пивень, О. Б. Пивень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2012). (Суми, 16-21 квітня 2012 року) – Суми, – 2012. – С. 42.

10. **Пивень А.Б.** Компьютерное исследование кинетики образования сгустков Ag, созданных лазерным светом на поверхности микрокристаллов AgBr, при нормальном лазерном эффекте Гершеля. /А. Б. Пивень, О. Б. Пивень, Ю.М. Лопаткин // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2011) (Суми, 18-22 квітня 2011 року) – Суми, – 2011. – С. 36.

11. **Пивень А.Б.**, Влияние остовов симметрии микрокристаллов AgBr на образование максимального количества коагуляционных центров и центров скрытого изображения на поверхности микрокристаллов AgBr кубической и октаэдрической формы при нормальном лазерном эффекте Гершеля /А. Б. Пивень // Матеріали шостої міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток наукових досліджень 2010» (Полтава. 22-24 листопада 2010). – Полтава, 2010. т.6 – С. 35 - 37.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

12. **A.V. Piven**, O.V. Piven, Yu.M. Lopatkin. Research of the laser Weigert effect and laser solarization in short exposition region by laser light on the low-sensitive etched photoemulsion //Trade Science Inc. Physical Chemistry An Indian journal – 2015. – V.10 (6). – P.173-178.

13. **A.V. Piven**, O.V. Piven, Yu.M. Lopatkin. Solarization nature on the etched microcrystals of silver bromide //Trade Science Inc. Physical Chemistry An Indian Journal – 2014. – V.9 (9). – P.308-311

14. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Особенности восстановления микрокристаллов AgBr без проявления при лазерном нормальном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2011. – № 2. – С. 168 - 171

15. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Особенности влияния ультразвука на кристаллизацию аморфного серебра на микрокристаллах бромистого серебра в обращенном фотослое //Вісник ЧДТУ. – 2010. – №2. – С. 168 – 172.

16. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Условия кристаллизации аморфного серебра на поверхности микрокристаллов AgBr при нормальном лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2009. – №4. – С. 93 - 99.

17. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Исследование влияния лазерного фотоэффекта на нормальный и положительный лазерный эффект Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2008. – №1. – С. 155 – 158.

18. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Особенности поглощения инфракрасного излучения при лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2007. № 3-4. – С. 217 – 220.

19. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Осесимметричная модель образования центров скрытого изображения при нормальном лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. 2006. №4 – С. 176 – 181

20. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Влияние поглощенной энергии инфракрасного лазерного света на кристаллизацию аморфного серебра при лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2009. – № 2. – С. 97 – 101.

21. **Пивень А.Б.** Особенности нормального эффекта Гершеля от тепловых и лазерных источников света. //Вісник ЧДТУ. – 2008. – №3. – С. 195-198.

22. Пивень Б.Т., Пивень О.Б., **Пивень А.Б.** О механизме раздробления центров скрытого изображения фотослоя в начале лазерного эффекта Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2006. – №2. – С. 91 – 95.

23. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. О переходе микрокристаллов AgBr в пьезоэлектрическое состояние при лазерном эффекте Гершеля (вдоль осей симметрии 3-го, 4-го, 6-го порядков). //Вісник ЧДТУ. – 2005. – №1. – С. 126 – 128.

ABSTRACT

Piven A.B. The influence of the laser photographic reversal on the crystallization of the silver in a photolayer. – Manuscript.

The thesis for a fulfilment of the requirements of the Doctor of Philosophy (Ph. D.) degree in physics and mathematics, specialty 01.04.07 - solid state physics. - Sumy State University, Sumy, 2021.

The dissertation is devoted to the comprehensive study of the laser Herschel effect (normal (NLHE) and positive (PLHE)) and solarization in the microcrystals (MC) of silver bromide and to reveal the conditions for the crystallization of amorphous silver (AS) in these microcrystals.

In order to achieve this goal, theoretical and experimental studies of the transition of AS to crystalline with the formation of Latent Image Centers (LIC) at the territory of coagulation centers (CCs) on the surface of semiconductor MC AgBr were carried out, as well as the processes occurring during laser solarization (LS) were established.

Scientific novelty of this work is the following:

1. Computer models (CM) for the growth kinetics of silver clots in emulsion MC AgBr were created for the first time and the conditions for the transition of AS to crystalline under the action of radiation from one laser and under the simultaneous action of radiation from two lasers for different wavelengths, powers and exposures of laser light were established.

2. For the first time for the conditions of the laser Herschel effect (LHE), calculations have shown the possibility of three-photon absorption of infrared radiation from lasers with different wavelengths under a laser photoelectric effect from Ag particles that are in contact with MC AgBr. A decrease in the red border of the external laser photoeffect is revealed with the simultaneous existence of an external and internal photoeffect. The results of the calculations are confirmed experimentally.

3. An axisymmetric model for the formation of LICs on the territory of the CC is proposed for the first time, which takes into account the anisotropy of the properties of MC AgBr and the formation of an electron collective in the regions of the exit of the axis of symmetry on the surface of the MC AgBr under the action of acoustic EMF.

4. It was first experimentally established for the first time that without the action of the developer during the LHE from the surface of the MC AgBr, silver crystalline threads of considerable length may grow.

5. For the first time an increase in NLHE was obtained at the simultaneous action of laser infrared (IR) light and a constant electric field.

6. It was first obtained that amorphous silver particles were formed at a laser wavelength of 633 nm at a temperature of 77 K at a power of 2,5 mW and crystalline centers of the hidden image at a power of 10 mW.

7. Solarization without the development and the etching of MC AgBr under the influence of laser IR light was obtained for the first time.

8. The Weigert laser effect (LWE) and LS for the first time were obtained for a relatively very short time at room temperature.

The practical significance of the work is that research results can be used to create a new type of IR radiation sensors using nanotechnology; X-ray structural analysis of metals; in scientific photography in the study of LICs; in X-ray apparatus in medicine, as well as in metallurgy in central factory laboratories during quantitative and qualitative spectral analysis of molten liquid iron and open-hearth furnace steels or converters.

We have established for the first time that upon exposure to MCs AgBr a) of a laser beam with a wavelength $\lambda = 633$ nm of power $P = 0,98$ mW for a time of 10^{-5} s, AS clots are formed on the surface of MCs AgBr. For lasers ($\lambda = 633$ nm, $P = 2,5$ mW, $\lambda = 633$ nm, $P = 10$ mW, $\lambda = 850$ nm, $P = 10$ mW, $\lambda = 325$ nm, $P = 3$ mW) for small (10^{-5} s) and large (0,5 s) exposures, crystalline silver particles are formed. The fastest silver clot grows under the action of a laser with a wavelength $\lambda = 490$ nm, $P = 10$ mW. The increasing the laser power and the irradiation time reduces the time to reach a critical size clot. b) simultaneously beams of radiation from two lasers with equal powers $P = 10$ mW and wavelengths: 1) $\lambda_1 = 440$ nm, $\lambda_2 = 850$ nm, 2) $\lambda_1 = 440$ nm, $\lambda_2 = 1060$ nm, 3) $\lambda_1 = 440$ nm, $\lambda_2 = 1150$ nm, at a short irradiation time (10^{-5} s) on the surface of MCs AgBr, forms AS clots, and with irradiation time 0.5 s - crystalline silver particles. It is shown that the energy of crystallization of silver clots with a NLHE is \approx

10^{-8} J.

For the Ag particles that are in contact with the MCs AgBr, the red boundary of the laser photoelectric effect is sharply reduced and $\lambda \approx 800$ nm. In the case of NLHE for wavelengths greater than $\lambda \approx 800$ nm, the laser photoelectric effect is not observed, and supersaturation by electrons and ions of Ag^+ in AS is absent. In the case of PLHE for Ag particles less than $\lambda \approx 800$ nm, there is a laser three-photon photoelectric effect and supersaturation by electrons and Ag^+ ions.

An axisymmetric model for the formation of a LIC in the territory of the CC is proposed, which takes into account the anisotropy of the properties of the MCs AgBr and the formation of an electron collective under the action of the acoustic EMF in the regions of exit of the symmetry axes to the surface of the MC AgBr. The collective of electrons with its electric field attracts not only atoms but also silver particles on the AgBr surface and silver Ag^+ interstitial ions from the middle of the MC. This leads to the supersaturation in AS in the CC and reduces the thermodynamic barrier to $\approx 8.7 \cdot 10^{-4}$ eV, which greatly facilitates the crystallization of AS. It is determined that AS crystallizes on the territory of the CC with simultaneous existence of such physical conditions: a) supersaturation in AS; b) supersaturation with respect to the electrons that were formed when the AgBr is heated by laser IR light in the space between the silver particles; c) supersaturation with ions of silver in the space between particles of AS; d) the presence of a strong electric field between particles of AS with a strength of $4.4 \cdot 10^4$ V/m; e) contact of AS particles with MC AgBr; e) the presence of a significant pressure of the ultrasonic wave in the space between the particles of AS; g) the presence of a light surface energy density of laser radiation equal or greater than 312 J/cm^2 .

It has been experimentally established that silver crystal threads of considerable length can grow without the action of the developer from the surface of MCs AgBr during LHE. The growth of the threads is explained by Laplace's pressure of $\approx 10^3$ atmospheres, calculated by the E.A. Galashin's formula.

Simultaneous action of IR laser light and a constant electric field increases NLHE under the following conditions: 1) the first exposure to white light 0.5 s; 2) electric field strength $2 \cdot 10^5$ V/m; 3) the distance between the two plates of the air condenser is 10^{-2}

m; 4) constant electric field voltage of 2 kV; 5) laser pulse radiation has the following parameters: $\lambda = 850$ nm, pulse power $P = 4$ W, pulse duration $2 \cdot 10^{-7}$ s, pulse repetition rate 10 kHz. At a total exposure of 0,6 s with laser light, a significant cleaning of the surface of the MC AgBr from small silver particles and a significant accumulation of AS on the surface of the MC AgBr from the side of the negatively charged plate of the condenser are observed. Crystalline LICs and CCs were not observed. At a total exposure of 1,8 s with laser light, crystalline LICs with dimensions of 14,3 nm, 17,2 nm, 28,6 nm are formed, that are more than the developed size.

It was experimentally established that at 77 K under the conditions of LHE and at 1) the first exposure to white light 5 s, 2) the second exposure to laser light 300 s 3) the wavelength of laser light $\lambda = 633$ nm 4) power $P = 2,5$ mW (voltage of the electric field in the laser beam $1,15 \cdot 10^4$ V/m) 5) the depth of immersion in liquid nitrogen $2 \cdot 10^{-2}$ m particles of amorphous Ag do not crystallize, and under the same conditions, but at a power $P = 10$ mW (electric field strength in the laser beam $2,3 \cdot 10^4$ V/m) - crystallize.

The solarization without the development and etching of MCs AgBr was obtained under the action of laser IR light. The solarization is obtained in the form of a thin, non-continuous crystalline silver film with holes.

The LWE was obtained for 1 s and the LS for 5 s at etching and irradiation of the photolayer for a relatively very short time at room temperature. The formation of large crystalline LICs on the surface of the etched 50% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ MC AgBr photoemulsion is influenced by the electric field generated in the etching pits with an intensity of the order of $E \approx 10^4$ V/m.

Key words: laser Herschel effect, centers of latent image, coagulation centers, crystallization, laser solarization.

LIST OF THE PUBLICATIONS BY THE THESIS TOPIC

1. Proceedings with the main scientific results published

1. **Oleksandr B. Piven**, Oleg B. Piven, Yuriy M. Lopatkin Peculiarities of Crystallization of Amorphous Silver at 77 K in Conditions of Laser Herschel Effect //Journal of nano- and electronic physics – 2019. – V.11, № 3. – 03023(4 pp.), Q3, SNIP – 0,425, Scopus.

2. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Research of growth kinetics of Ag bundles generated by laser light of different wavelengths on AgBr microcrystals. //J. Nano - Electron. Phys., – 2013. – №5. – P. 01028 (5 pp).

3. **O.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Research Herschel of Laser Effect in a Constant Electric Field. //Physics and Chemistry of Solid State. – 2013. – V.14. – №4 – P.734-741.

4. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Kinetics of formation of ag clots on AgBr microcrystals at the normal laser Hershel effect //J. Nano-Electron. Phys. – 2011. V.3. – №4. – P. 88-94.

2. Proceedings of the approbation character

5. Piven O.B., Piven Ol-dr.B. Lopatkin YM Computer model of laser solarization on the surface of AgBr microcrystals. / Ol-dr B. Piven, OB Piven, Y.M. Lopatkin // Proceedings of the scientific-practical conference "Priorities of modern science" (Kyiv, October 27-28, 2018). – Kyiv, – 2018. – P.68

6. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Solarization without the manifestation of a photoemulsion. Scientific publication "Physics, Electronics, Electrical Engineering - 2014". FEEP 2014 materials and the program of the scientific and technical conference (Sumy 21-26 April 2014) – P. 58.

7. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Laser effect of Herschel in a constant electric field. Section 1. Theoretical and experimental physics. Sumy State University, 2013. – P. 44.

8. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Increase of saturation on silver on the surface of AgBr microcrystals under the normal Herschel laser effect //Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference "Development of Scientific Research 2012" in Poltava. 2012. – V.8 – P. 35-37.

9. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Study of the growth kinetics of Ag clusters formed by laser light of different wavelengths on AgBr microcrystals. //Materials of the Scientific and Technical Conference Physics, Electronics, Electrical Engineering Section 2. Experimental Physics (Sumy 16-21 April 2012) – P.42

10. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. A computer study of the kinetics of

formation of Ag clusters created by laser light on the surface of AgBr microcrystals under the normal laser Herschel effect. //Materials and program of the Sumy scientific and technical conference 18-22 April 2011 Section 2 "Experimental Physics" – P. 36.

11. **A.B. Piven** Influence of the symmetry skeletons of AgBr microcrystals on the formation of the maximum number of coagulation centers and latent image centers on the surface of AgBr microcrystals of a cubic and octahedral shape under the normal laser Herschel effect //Materials of the Sixth International Scientific and Practical Conference "Development of Scientific Research 2010" in Poltava. 2010. – V.6, – P. 35-37.

3. Works that further reflect the scientific results

12. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Research of the laser Weigert effect and laser solarization in short exposition region by laser light on the low-sensitive etched photoemulsion //Trade Science Inc. Physical Chemistry An Indian journal 2015. – V.10. – № 6 - P. 173-178.

13. **A.B. Piven**, O.B. Piven, Yu.M. Lopatkin. Solarization nature on the etched microcrystals of silver bromide //Trade Science Inc. Physical Chemistry An Indian Journal. – 2014. – V.9. – №9. – P. 308-311.

14. Piven O.B., **Piven A.B.** Features of reduction of microcrystals AgBr without development at laser normal Herschel effect. //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2011. – № 2. – P. 168-171.

15. Piven O.B., **Piven A.B.** Features of influence of ultrasound on crystallization of amorphous silver on microcrystals of bromic silver in the turned photolayer //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2010. – №2. – P. 168-172.

16. Piven O.B., **Piven A.B.** Terms of crystallization of amorphous silver on the surface of microcrystal of AgBr at the normal laser Herschel effect //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2009. – №4. – P. 93-99.

17. Piven O.B., **Piven A.B.** Influence of the absorbed energy of infrared laser light on the crystallization of amorphous silver under the laser Herschel effect //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2009. – № 2. – P. 97-101.

18. **Piven A.B.** The peculiarities of normal effects of Herschel from heating and

laser sources of light //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2008. – №3. – P. 195-198.

19.Piven B.T., Piven O.B., **Piven A.B.** The laser photoeffect influence on normal and positive laser Herschel effect study //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2008. – №1. – P. 155-158.

20.Piven B.T., Piven O.B., **Piven A.B.** The peculiarities of absorption of infra-red radiation at laser effect Hershel. //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2007. – №3-4. – P. 217-220.

21.Piven B.T., Piven O.B., **Piven A.B.** About the mechanism of breaking up of centers of photolayer latent image at the beginning of Hershel laser effect //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2006. – №2. – P. 91-95.

22.Piven B.T., Piven O.B., **Piven A.B.** The axially symmetric model of formation of latent image centers at normal Herschel effect. //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2006. – №4. – P. 176-181.

23.Piven B.T., Piven O.B., **Piven A.B.** On the transition of AgBr microcrystals to the piezoelectric state under the Herschel laser effect (along the symmetry axes of the 3rd, 4th, 6th orders). //Visnyk Cherkasy State Technological University. – 2005. – №1. – P. 126-128.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1	
СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНО- І МІКРОЧАСТИНОК СРІБЛА В МАТРИЦІ МІКРОКРИСТАЛІВ AgBr НИЗЬКОЧУТЛИВОГО ФОТОШАРУ В УМОВАХ ФОТОГРАФІЧНОГО ОБЕРНЕННЯ	29
1.1 Основні характеристики ефекта Гершеля та соляризації в науковій фотографії.....	30
1.2 Квантовомеханічна теорія утворення центрів прихованого зображення Р. Герні і Н. Мотта.....	33
1.3 Оптичні властивості срібних наночастинок. Плазмонний резонанс	35
1.4 Умови переходу аморфного срібла в кристалічний стан під дією лазерного світла.....	38
1.5 Утворення коагуляційних центрів і мікроструктура МК AgHal.....	43
1.6 Термодинамічна теорія фотографічної чутливості і критичне число квантів, необхідне для утворення срібних центрів прихованого зображення	44
1.7 Ріст срібних ниток з МК AgHal	47
1.8 Лазерний ефект Гершеля в постійному електричному полі.....	47
1.9 Лазерний ефект Гершеля при температурі 77 К	48
1.10 Лазерний ефект Вейгерта і соляризація.....	49
Висновок до розділу 1.....	50
РОЗДІЛ 2	
АПАРАТНІ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ КОАГУЛЯЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ І ЦЕНТРІВ ПРИХОВАНОГО ЗОБРАЖЕННЯ ПРИ ЯВИЩАХ ФОТОГРАФІЧНОГО ОБЕРНЕННЯ ТА МЕТОДИКА СТВОРЕННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ МОДЕЛЕЙ КІНЕТИКИ РОСТУ ЗГУСТКІВ Ag.....	52

2.1	Сенситометричний метод дослідження з використанням світла від лампи розжарювання і лазерів.....	52
2.2	Методика одержання нормального ефекту Гершеля від теплових джерел світла.....	53
2.2.1	Побудова характеристичної кривої для визначення величини ЕГ	54
2.3	Методика одержання нормального лазерного ефекту Гершеля від лазерних джерел світла	55
2.3.1	Вибір лазерів для одержання лазерного нормального ефекту Гершеля	55
2.3.2	Особливості експонування фотошару багатомодовим пучком лазерного світла.....	56
2.4	Методика виготовлення реплік із непроявлених чистих мікрокристалів AgBr для спостереження утворення центрів прихованого зображення і КЦ при нормальному лазерному ефекті Гершеля на їх поверхні в просвітлювальному електронному мікроскопі	57
2.4.1	Вимоги до реплік з світлочувливих МК AgBr.....	57
2.4.2	Одержання емульсійних мікрокристалів AgBr із фотошару	58
2.4.3	Нанесення на предметні скельця моношару чистих емульсійних мікрокристалів AgBr	59
2.4.4	Методика експонування білим світлом мікрокристалів AgBr, нанесених на предметні скельця.....	60
2.4.5	Методика відділення реплік від предметного скельця.....	61
2.5	Методика травлення мікрокристалів AgBr фотошару водним розчином тіосульфату натрію для полегшення одержання ЕГ і соляризації.....	63
2.6	Методика створення системи диференціальних рівнянь для дослідження кінетики росту згустків Ag за допомогою комп'ютерної моделі.....	65
2.7	Методика підрахунку сумарного часу дії імпульсного лазерного випромінювання на МК AgBr фотошару.....	68
	Висновок до розділу 2.....	70

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ УТВОРЕННЯ КОАГУЛЯЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ І ЦЕНТРІВ ПРИХОВАНОГО ЗОБРАЖЕННЯ ПІД ДІЄЮ ІНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СВІТЛА В УМОВАХ НОРМАЛЬНОГО І ПОЗИТИВНОГО ЛАЗЕРНИХ ЕФЕКТІВ ГЕРШЕЛЯ.....	71
3.1 Дослідження кінетики утворення і росту згустків Ag, створених лазерним світлом на мікрокристалах AgBr, за допомогою комп'ютерної моделі.....	72
3.2 Умови переходу аморфного срібла в кристалічний стан під дією інфрачервоного лазерного світла на поверхні мікрокристалу AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля	83
3.3 Дослідження кінетики утворення згустків Ag створених лазерним світлом на МК AgBr при нормальному лазерному ЕГ за допомогою комп'ютерної моделі.....	85
3.4 Механізм утворення і симетричного розташування коагуляційних центрів на поверхні мікрокристалів AgBr при лазерному нормальному ефекті Гершеля..	93
3.5 Про вплив властивостей остовів симетрії мікрокристалів і вісей симетрії 3-го, 4-го, 6-го порядків на утворення і розташування центрів проявлення.....	95
3.6 Вісесиметрична модель утворення центрів прихованого зображення при нормальному лазерному ефекті Гершеля	102
3.6.1 Врахування мікроструктури МК AgBr при утворенні ЦПЗ під дією інтенсивного ІЧ лазерного випромінювання.....	105
3.7 Вплив властивостей остовів МК AgBr вздовж вісей симетрії на утворення максимальної кількості коагуляційних центрів та центрів прихованого зображення на поверхні МК AgBr кубічної і октаедричної форми при нормальному лазерному ефекті Гершеля	110
3.7.1 Збільшення пересичення по аморфному сріблу на поверхні одного мікрокристалу AgBr кубічної форми при нормальному лазерному ефекті Гершеля	113
3.8 Трифотонне поглинання лазерного інтенсивного світла при лазерному ефекті Гершеля	115

3.9 Дослідження впливу лазерного фотоефекту на нормальний і позитивний лазерний ефект Гершеля.....	118
3.10 Механізм роздроблення центрів прихованого зображення на початку нормального лазерного ефекту Гершеля	121
3.11 Вплив поглинутої енергії інфрачервоного лазерного світла на кристалізацію аморфного срібла при нормальному лазерному ефекті Гершеля	126
3.12 Про перехід мікрокристалів AgBr в п'єзоелектричний стан при лазерному ефекті Гершеля	130
Висновок до розділу 3.....	134

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОСТОВІВ СИМЕТРІЇ МІКРОКРИСТАЛІВ AgBr ТА AgCl НА УМОВИ ПЕРЕХОДУ АМОΡФНОГО СРІБЛА В КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН ПРИ НОРМАЛЬНОМУ ТА ПОЗИТИВНОМУ ЛАЗЕРНОМУ ЕФЕКТІ ГЕРШЕЛЯ

4.1 Види дефектів в AgBr кристалах	136
4.2 Нормальний ефект Гершеля від теплових і лазерних джерел світла.....	137
4.3 Особливості впливу ультразвуку на кристалізацію аморфного срібла на мікрокристалах бромистого срібла в оберненому фотошарі.....	140
4.4 Вплив напруженості електричного поля лазерного світла на кристалізацію аморфного срібла в фотошарі при нормальному лазерному ефекті Гершеля	145
4.5 Вплив постійного електричного поля і експозиції інфрачервоним лазерним світлом на утворення центрів прихованого зображення.....	147
4.6 Особливості відновлення мікрокристалів AgBr без проявлення при лазерному нормальному ефекті Гершеля	152
4.7 Особливості кристалізації аморфного срібла при 77 K в умовах лазерного ефекту Гершеля	159
Висновок до розділу 4.....	164

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СОЛЯРИЗАЦІЇ ФОТОШАРУ ВІД ЛАЗЕРНИХ ДЖЕРЕЛ СВІТЛА

166

5.1	Лазерна соляризація без проявлення і травлення фотошару при тривалих експозиціях інфрачервоним лазерним світлом	167
5.2	Вплив ямок травлення на поверхні $Mk AgBr$ на соляризацію	173
5.3	Дослідження лазерного ефекту Вейгерта і лазерної соляризації в області малих експозицій лазерним світлом на низькочутливих травлених фотоемульсіях.....	177
	Висновок до розділу 5.....	181
	ВИСНОВКИ	182
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	185
	ДОДАТОК А	206

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АС	аморфне срібло	МКМ	метод комп'ютерного моделювання
БС	біле світло	НЕГ	нормальний ефект Гершеля
ВРМБ	вимушене розсіяння Мандельштама-Брілюена	НЛЕГ	нормальний лазерний ефект Гершеля
ВС	вісі симетрії	НРГВ	неперервний режим генерації випромінювання
ВСМ	вісесиметрична модель	НЧ	наночастинки
ГЦК	гранецентрована кубічна гратка	ОС	остов симетрії
ЕГ	ефект Гершеля	ПЕГ	позитивний ефект Гершеля
ЕМ	електронний мікроскоп	ПЗ	приховане зображення
ЕММ	електронно-мікроскопічний метод	ПЛЕГ	позитивний лазерний ефект Гершеля
ЕМФ	електронно-мікроскопічна фотографія	ПР	плазмонний резонанс
ЕП	електричне поле	РМБ	розсіяння Мандельштама-Брілюена
ЕРС	електрорушійна сила	ТБН	термодинамічний бар'єр нуклеації
ІРГВ	імпульсний режим генерації випромінювання	УЗ	ультразвук
ІЧ	інфрачервоне	УЗХ	ультразвукова хвиля
ІЧЛВ	інфрачервоне лазерне випромінювання	ФСП	фотопластинка спектрографічна СП-1 чутливістю 6 одиниць ГОСТ
ККД	коефіцієнт корисної дії	ХК	характеристична крива
КМ	комп'ютерна модель	ЦПЗ	центр прихованого зображення
КС	кристалічний стан	ЦЧ	центр чутливості
КЦ	коагуляційний центр	ЧС	частинки срібла
ЛВ	лазерне випромінювання	ЯТ	ямка травлення
ЛЕВ	лазерний ефект Вейгерта		
ЛЕГ	лазерний ефект Гершеля		
ЛС	лазерна соляризація		
МК	мікрокристал		

ВСТУП

Актуальність теми. Значна кількість сучасних досягнень матеріалознавства базується на досягненнях кристалографії та хімії кристалів, тому процес кристалізації є одним із найважливіших фізико-хімічних процесів. Розвиток нано- і лазерних технологій, потреба створення нових типів функціональних матеріалів (композитних, гібридних органічно-неорганічних, багаторівневих ієрархічних та ін.) для широкого спектру промислових застосувань в різних областях науки і техніки породжує необхідність більш глибокого вивчення процесу кристалізації нано- і мікрочастинок благородних металів та їх ансамблів. Наночастинки (НЧ) Ag широко застосовуються в електроніці, молекулярній діагностиці, стратегіях шифрування, каталізі, генній терапії, оптиці і т. д. Крім того, центри прихованого зображення (ЦПЗ) як кристалічні частинки Ag з властивістю проявлення є основними носіями інформації в фотографічних матеріалах на основі мікрочастинок галогенідів срібла (AgHal). Кристали AgHal з НЧ Ag і пристроями на їх основі перспективні для перетворення світла в постійний струм шляхом розділення електронів і дірок при генерації гарячих електронів в плазмонно-резонансних НЧ металів; для руйнування стійких токсичних органічних забруднювачів під дією видимого світла ($300 \text{ нм} < \lambda < 800 \text{ нм}$); для створення конверторів інфрачервоного (ІЧ) випромінювання в видиме. Отже, світлочутливі МК AgBr, що відносяться до МК AgHal, як іонні широкозонні напівпровідники є зручним природним середовищем вивчення закономірностей утворення і росту наночастинок Ag під дією теплових і лазерних джерел світла. Але до цього часу не існує єдиної теорії фотографічного процесу і єдиної точки зору на механізм утворення центрів прихованого зображення (ПЗ), на їх розміри і структуру. Фізичні процеси, які створюють приховане зображення і проходять із участю МК AgHal при переході аморфного срібла (АС) в кристалічне срібло (КС) досліджені недостатньо і потребують більш детального вивчення. Дослідження утворення пересичення по аморфному сріблу і перехід його в кристалічний стан на поверхні МК AgBr можливо при допомозі коагуляційних центрів (КЦ), які виникають при ефекті Гершеля і соляризації.

Виявлення основних впливаючих факторів на механізм кристалізації згустків аморфного срібла на поверхні і всередині МК AgHal під дією інфрачервоного лазерного випромінювання є *актуальною задачею* як для розвитку нанотехнологій, так і для вирішення проблем фізики твердого тіла і наукової фотографії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. В даній дисертаційній роботі представлено результати досліджень частково відповідно до тематичних планів Сумського державного університету в рамках держбюджетної НДР № 0119U101784 “Розробка фізичних основ елементів молетроніки” (2019 - 2021 роки).

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є встановлення умов переходу аморфного срібла фотоемульсій в кристалічне срібло при опроміненні актинічним світлом та при лазерному ефекті Гершеля (ЛЕГ), а також процесів, що відбуваються при лазерній соляризації (ЛС).

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі **основні завдання**:

1. Дослідити умови переходу аморфного срібла на поверхні мікрокристалу AgBr в кристалічний стан під дією лазерного інфрачервоного світла;
2. Дослідити вплив лазерного фотоефекту на нормальний лазерний ефект Гершеля (НЛЕГ) та позитивний лазерний ефект Гершеля (ПЛЕГ) в фотошарі;
3. Розробити вісесиметричну модель (ВСМ) утворення коагуляційних центрів і центрів прихованого зображення на їх території при нормальному лазерному ефекті Гершеля;
4. Дослідити при нормальному ефекті Гершеля під дією світла лазера $\lambda = 850$ нм і потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі:
 - можливість утворення срібних ниток без проявлення фотошару;
 - кристалізацію аморфного срібла під дією постійного електричного поля;
 - можливість утворення лазерної соляризації при тривалих експозиціях без проявлення фотошару;
5. Дослідити можливість переходу аморфних частинок срібла в кристалічні при температурі 77 К в умовах лазерного ефекту Гершеля при потужностях

лазерного світла 2,5 мВт і 10 мВт з довжиною хвилі $\lambda = 633$ нм.

Об'єкт дослідження – процес взаємодії електромагнітного випромінювання зі світлочутливими мікрокристалами галогенідів срібла і з утвореними під час випромінювання частинками срібла на поверхні і в об'ємі цих мікрокристалів.

Предмет дослідження – згустки Ag в МК AgHal фотоемulsion та кристалізація цих згустків під впливом світла від теплових джерел, пропущеного через світлофільтр та від інтенсивного лазерного монохроматичного світла різних довжин світлових хвиль і різних потужностей лазерів при ефекті Гершеля і соляризації.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Встановлено умови переходу аморфного срібла на поверхні мікрокристалу AgBr в кристалічний стан в рамках комп'ютерної моделі: зі збільшенням потужності P лазера і часу t опромінення зменшується час досягнення згустком критичного розміру; при одночасній дії двох лазерних пучків з різними довжинами хвиль λ при нормальному лазерному ефекті Гершеля енергія кристалізації згустків срібла $\sim 10^{-8}$ Дж.

2. Встановлено, що відбувається трифотонне поглинання частинками Ag в контакті з МК AgBr інфрачервоного лазерного випромінювання від лазерів з різними довжинами хвиль при позитивному і негативному лазерному ефекті Гершеля, зниження червоної границі зовнішнього лазерного фотоефекту для Ag ($\lambda \approx 800$ нм). При позитивному лазерному ефекті Гершеля існує зовнішній лазерний фотоефект і перехід аморфного срібла в кристалічне з утворенням ЦПЗ проявлених розмірів, а при негативному лазерному ефекті Гершеля лазерного фотоефекту немає, і аморфне срібло в коагуляційних центрах не кристалізується.

3. Вперше запропоновано теоретичну вісесиметричну модель утворення ЦПЗ на території КЦ, за якою термодинамічний бар'єр знижується до $\approx 8,7 \cdot 10^{-4}$ еВ. Встановлено, що перехід аморфного срібла в кристалічний стан на території КЦ на поверхні напівпровідникових мікрокристалів AgBr відбувається при одночасному виконанні таких умов: пересичення по аморфному сріблу;

пересичення по електронах, які утворилися при нагріванні напівпровідникового мікрокристалу AgBr лазерним інфрачервоним світлом між частинками срібла; пересичення по іонах срібла між частинками срібла в КЦ; наявність сильного електричного поля між частинками аморфного срібла напруженістю $\approx 4,4 \cdot 10^2$ В/см в КЦ; наявність контакту аморфних частинок срібла із напівпровідниковими мікрокристалами AgBr; наявність значного тиску ультразвукової хвилі між частинками аморфного срібла в КЦ; наявність поверхневої світлової густини енергії лазерного випромінювання рівної або більшої 312 Дж/см².

4. Вперше експериментально встановлено що:

- срібні кристалічні нитки значної довжини можуть рости з поверхні мікрокристалів AgBr без дії проявника під час лазерного ефекту Гершеля;
- при одночасній дії ІЧ лазерного світла і постійного електричного поля за умов лазерного ефекта Гершеля збільшується нормальний ефект Гершеля.
- без проявлення і без попереднього травлення мікрокристалів AgBr вся поверхня мікрокристалів AgBr покривається кристалічною срібною плівкою з отворами.

5. Вперше отримано, що при температурі 77 К при довжині хвилі лазерного світла 633 нм і потужності 2,5 мВт утворюються аморфні частинки срібла, а при потужності 10 мВт – кристалічні центри прихованого зображення.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень процесів кристалізації і взаємодії світла з речовиною можуть представляти інтерес для відповідних науково-дослідних лабораторій і навчальних закладів. Перехід фотоіндустрії на цифрову фотографію, друк фотозображень на лазерних принтерах не усунув багатьох процесів, що протікають з використанням срібла, яке міститься в світлочутливих матеріалах, таких, як рентгенівський неруйнуючий контроль (дефектоскопія) різноманітних матеріалів; кількісний і якісний спектральний аналіз розплавленого рідкого чавуну і сталей в мартенівських печах або конверторах; рентгенівський структурний аналіз металів, сплавів, мінералів; діагностику в медицині. Результати проведених досліджень можуть бути використані при виготовленні фотошарів для промислової та

наукової рентгенографії; для економії срібла в фотопромисловості; для підвищення світлочутливості низькочутливих фотошарів; для створення нових більш оптимізованих систем реєстрації інформації.

Особистий внесок здобувача. Здобувач повноцінно брав участь на всіх етапах дослідження в усіх опублікованих працях: обговоренні постановлення завдання, проведенні аналітичних розрахунків, удосконаленні комп'ютерних моделей, інтерпретації одержаних результатів, підготовленні їх до опублікування. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації та викладені в працях [1-2]. У працях [3, 4, 5, 9, 10] дисертантом разом із науковим керівником проф. Лопаткіним Ю.М. досліджено та розширено за допомогою комп'ютерної моделі знання кінетики утворення згустків срібла на МК AgBr при дії одного пучка лазерного світла, а також за допомогою іншої комп'ютерної моделі знання кінетики росту згустків срібла на МК AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля для двох одночасно діючих лазерних пучків. В роботах [1, 2, 7, 8, 15, 16, 17, 18, 19, 20] досліджено, що впливає на кристалізацію аморфного срібла: дія електричного поля напругою $U = 2\ 000\ \text{В}$ і випромінювання газового лазера з $\lambda = 850\ \text{нм}$, $P = 10\ \text{мВт}$; дія температури $77\ \text{К}$ в умовах лазерного ефекту Гершеля при довжині хвилі лазерного світла $\lambda = 633\ \text{нм}$ і потужності $2,5\ \text{мВт}$ та $10\ \text{мВт}$ за однаковий час дії лазерного випромінювання, а також при кімнатній температурі; вплив ультразвуку на кристалізацію аморфного срібла на поверхні МК AgBr; особливості поглинання інфрачервоного лазерного світла при нормальному та позитивному лазерному ефекті Гершеля; дія поглинутої енергії інфрачервоного лазерного світла; вплив фотоефекту на нормальний та позитивний лазерний ефект Гершеля; збільшення пересичення по сріблу на поверхні мікрочисталів AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля. Запропоновано умови переходу аморфного срібла в кристалічний стан на території коагуляційного центру. Створена вісесиметрична модель утворення ЦПЗ на території коагуляційного центру. У працях [6, 12, 13] дисертант разом із співавторами провів дослідження лазерної соляризації і лазерного ефекта Вейгерта і розширив знання про ці явища. У працях [11, 14, 21, 22, 23] дисертант

разом із співавторами встановив вплив остовів симетрії на утворення максимальної кількості коагуляційних центрів і центрів прихованого зображення на поверхні МК AgBr; встановив умови утворення срібної нитки без проявлення під дією лазерного світла; особливості ефекта Гершеля від теплових та лазерних джерел світла; механізм роздроблення центрів прихованого зображення на початку лазерного ефекта Гершеля; перехід МК AgBr в п'єзоелектричний стан. Основну частину одержаних наукових результатів дисертант особисто доповів на міжнародних та всеукраїнських конференціях [5–11].

Апробація результатів дисертації. Основні наукові й практичні 7 результатів дисертаційної роботи оприлюднені та обговорені на таких семінарах і конференціях: Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції (м. Київ, 27-28 жовтня 2018 року); Матеріали та програма науково-технічної конференції секція 2 «Експериментальна фізика» (м. Суми 2011-2014 р.); Восьма Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2012» (м. Полтава 19-21 листопада 2012 р.); Шоста Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2010» (м. Полтава 22-24 листопада 2010). Обговорена на 4 семінарах: фахового семінару кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету (витяг з протоколу від 30 жовтня 2020 р.); науково-дослідного інституту фізики Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова (витяг з протоколу від 28 вересня 2016 р.); наукового семінару кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету (витяг з протоколу №1 від 04 жовтня 2011 р.); відділу молекулярної фотоелектроніки Київського Інституту фізики НАН України (витяг з протоколу від 03.11.2010 р.); розширеного засідання кафедри фізичної оптики Харківського державного університету ім. Каразіна (виписка з протоколу №9 від 16 червня 2010 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 23 наукових працях, з яких 3 – індексуються наукометричною базою Scopus, 13 – у фахових журналах, 7 тез – у матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5

основних розділів, висновків і списку використаних джерел, що налічує 219 найменувань. У цілому дисертаційна робота викладена на 208 друкованих аркушах, з яких 167 – основного тексту, і містить 77 рисунків, 9 таблиць та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНО- І МІКРОЧАСТИНОК СРІБЛА В МАТРИЦІ МІКРОКРИСТАЛІВ AgBr НИЗЬКОЧУТЛИВОГО ФОТОШАРУ В УМОВАХ ФОТОГРАФІЧНОГО ОБЕРНЕННЯ

З наукової фотографії відомо, що срібна фотографія ділиться на три взаємозв'язані послідовні комплексні операції: 1) синтез фотографічної емульсії; 2) експонування емульсійного фотошару; 3) проявлення фотоматеріалу [13, с. 5]. Ці операції зв'язані між собою, але розділені в часі і є єдиним процесом, що починається з утворення срібних домішкових центрів, переходу їх в срібні ЦПЗ і потім проявлення цих ЦПЗ з виділенням відновленого високодисперсного металічного срібла. На етапі синтезу емульсії утворюється тверда високодисперсна світлочутлива фаза галогеніду срібла [13, с. 143]. На етапі експонування емульсійного фотошару в місцях локального пересичення по Ag виникають кристалічні зародки металічного Ag - центри ПЗ [12, с. 312]. Фотографічне обернення зв'язане зі змінами властивостей центрів ПЗ [12, с. 313-314]. Фотоліз AgHal можливий лише в тому випадку, якщо утворені при фотолізі атоми Ag збираються в колоїдні частинки – без енергії конденсації срібла енергія світлових квантів не здатна здійснити фотоліз. При проявленні утворюються Ag нитки (протуберанці), які збільшуються в числі, ростуть в довжину і переплітаються, поки весь МК AgBr не перетвориться в складний клубок ниток Ag. Тобто при проявленні відбувається візуалізація ПЗ з коефіцієнтом підсилення $10^7 - 10^{10}$ в порівнянні з виділенням Ag при експонуванні [13, с. 6, с. 27]. Саме при проявленні створюється кінцеве, стійке, розмножуване зображення, що може довго зберігатися. Природа проявлення фізико-хімічна і до цього часу не створено узагальнюючої теорії, яка дає єдину концепцію і зв'язує між собою всі явища фотографічного процесу [13, с. 127].

Ми будемо досліджувати лише процеси, що відбуваються на етапі експонування емульсійного фотошару.

Центри ПЗ ініціюють відновлення емульсійних МК AgBr і вивчаються в науковій фотографії багато десятиліть, але на сьогоднішній час у дослідників немає прямого експериментального підтвердження проявлюваності частинки срібла з чотирьох атомів [14], [15] з можливістю спостереження за поатомарним ростом частинки під дією проявника, як хімічного реагенту. В сучасній теорії зародження металів є така класифікація частинок: 1) в ненасичених або насичених системах виникають кластери у виді невеликих асоціатів атомів або молекул; 2) в пересичених системах при досягненні межі їх метастабільної стійкості виникають гетерофазні флуктуації за Френкелем; 3) в пересичених системах при порушеннях їх метастабільної стійкості виникають зародки нової фази [14]. Виявлення дійсної природи ПЗ є і досі не вирішеною проблемою фотографічної науки [15]. Саме центри ПЗ виявляють ЕГ, тобто вони можуть розпадатися або рости, втрачаючи при цьому можливість бути центрами проявлення [12, с. 291]. Згідно з [16, с. 64] найменша частинка кристалічного Ag містить 55 атомів. Також в [17] теоретично показано, що кристалізація частинки АС як кристалу, сильно деформованого вакансіями, відбувається при її найменшому розмірі 1 нм, тобто частинка Ag розміром 1 нм вже може рости при проявленні як кристалічний ЦПЗ.

1.1. Основні характеристики ефекта Гершеля та соляризації в науковій фотографії

Одним із способів вивчення особливостей утворення ЦПЗ як в лінійній, а особливо в нелінійній оптиці є ЕГ. Він спостерігається як від теплових джерел світла, так і від лазерних і для останніх істотно збільшується.

Дж. Гершель в 1840 р. спостерігав просвітлення видимого почорніння AgCl паперу довгохвильовим світлом [18, с. 183] і встановив, що червоне світло не утворює видимого почорніння, але володіє властивістю, протилежною короткохвильовому світлу при дії на фотографічні шари. На сучасному етапі розвитку фотографічної науки під ЕГ розуміють фотохімічне обезбарвлення ПЗ фотошару або ІЧ світлом [18, с. 183].

Соляризація – це зменшення проявленої оптичної густини D при дуже тривалих експозиціях фотошару актинічним світлом [19 р.388] (які є в сотні разів довші, ніж нормальні експозиції - більше 10 годин). ЕГ і соляризація відрізняються тим, що при ЕГ обернення викликається червоним світлом, а при соляризації - тривалою дією БС [12, с. 303]. Тому ці явища не мають принципової різниці: при соляризації в одному складному процесі відбувається утворення ПЗ із деяким запізненням його руйнування, а при ЕГ ці стадії розділені [12, с. 303].

Високочутливі фотоемульсії не можуть бути використані для одержання ЕГ, необхідні бромсрібні фотопластинки з малою чутливістю до довгохвильових променів [12, с.304]. ЕГ легше спостерігається для «чистого» $AgBr$, тобто без добавок йодистого срібла AgI в фотошари. Для дослідження умов переходу АС в кристалічне при ЕГ використовувались без AgI низькочутливі спектрографічні ФСП для наукових і технічних цілей. ЕГ зростає при попередній обробці фотошару десенсибілізаторами.

Розрізняють нормальний і позитивний ЕГ. Якщо фотошар засвітити спочатку БС, а потім до проявлення повторно засвітити частину фотошару ІЧ світлом і потім проявити фотошар, то на сенситограмі в місцях подвійної експозиції спостерігається зменшення проявленої оптичної густини D . Такий ЕГ називається *нормальним* ЕГ (НЕГ). Якщо в місцях повторного засвічування фотошару утворюється не зменшення, а збільшення проявленої густини D в порівнянні з проявленою оптичною густиною тільки від БС, то такий ЕГ називається *позитивним* ЕГ (ПЕГ) [20, с. 202].

При НЕГ характеристична крива (ХК) фотошару зсувається вправо по вісі $\lg H$ (де $H = E \cdot t$ – кількість світла, E – освітленість t – час експозиції), від ХК, одержаної лише для БС. При ПЕГ ХК зсувається вліво по $\lg H$ вісі. На рис. 1.1. показані ХК для НЕГ (крива 3), ПЕГ (крива 1), ХК для експозиції тільки БС (крива 2). На рис. 1.2. А) і рис. 1.2. Б) показані відповідно сенситограми для БС, НЛЕГ та ПЛЕГ. На рис. 1.2. В) і 1.2. Г) показано стирання вуалі при НЛЕГ. Величину НЛЕГ знаходять як різницю $D_{\text{біл}} - D_{\text{біл+ІЧ}} = \Delta D$ проявлених густин фотошару. Для позитивного ЕГ $D_{\text{біл+ІЧ}} > D_{\text{біл}}$. Оптичні густини $D_{\text{біл}}$, $D_{\text{біл+ІЧ}}$, як

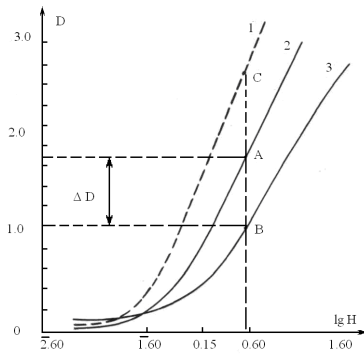


Рис. 1.1. Побудовані ХК фотошару для умов ЕГ [22]:
1 – для ПЕГ, 2 – для експозицій тільки БС, 3 – для НЕГ. D – проявлена оптична густина фотошару (вісь ординат). $H = E \cdot t$ – експозиція, де E – освітленість у люксах, t – час освітлення фотошару в секундах. $\lg H$ – вісь абсцис

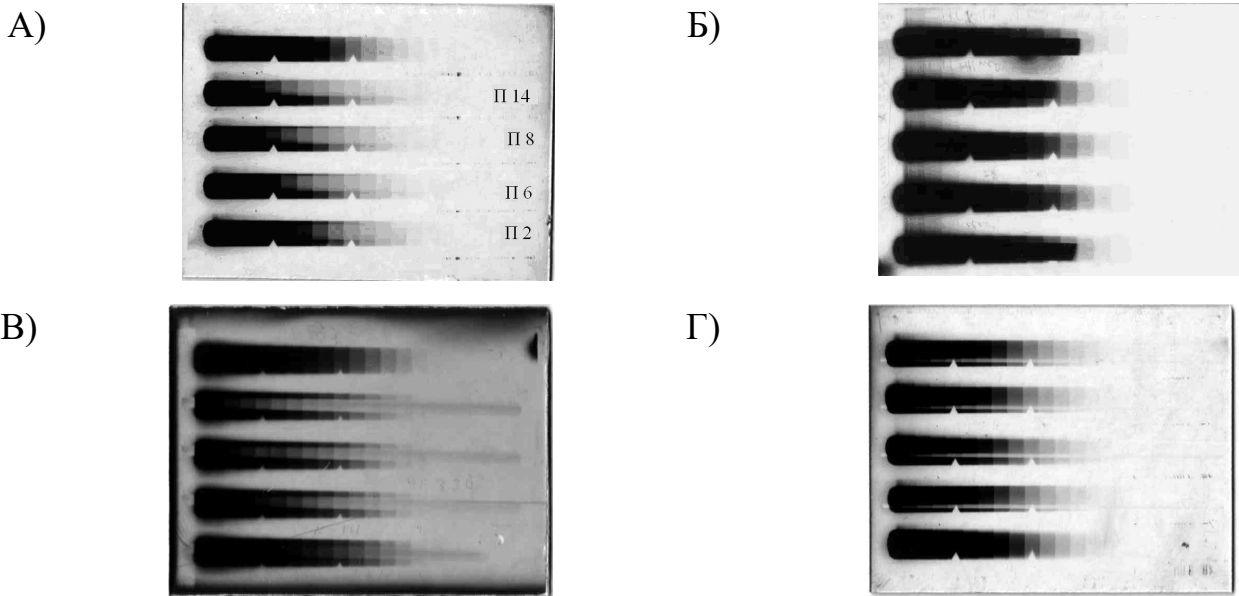


Рис. 1.2. Сенситограми I, II, III, IV, V – перша експозиція БС для всіх рисунків. Друга експозиція до проявлення здійснювалася пучком імпульсного ЛВ з $\lambda=850$ нм, $P=4$ Вт для рисунків А,В,Г: А) Сенситограми НЛЕГ $\nu=10$ кГц. Фотопластинка рухалася рівномірно із швидкістю $1,67 \cdot 10^{-4}$ м/с перпендикулярно до пучка ЛВ. За один прохід пучок лазера по черзі освітлював один раз всі поля клина однієї сенситограми, що рухалася. Число проходів було 2 – для I (П2); 6 – для II (П6); 8 – для III (П8); 14 – для IV (П14). Відношення других експозицій 2:6:8:14 відповідно. В) Сенситограми з НЛЕГ на фотопластинці СП-2 чутливістю 16 одиниць ГОСТ з вуалю. Пучок лазера вийшов за межі сенситограми і “стер” вуаль. I, II, III, IV – у відношенні 1:2:4:8 відповідно. Г) Сенситограми на новій свіжій ФСП із “стиранням” вуалі. II, III, IV, V - стирання оптичної густини $D > 2$. На рисунку Б) сенситограми з ПЛЕГ на ФСП (друга експозиція лазером з $\lambda = 1060$ нм для одного гігантського спалаху лазера): V – без світлофільтра; I – зі світлофільтром П14 (без ультрафіолетового світла), вільна генерація; з жовтим нейтральним світлофільтром: II – Ж; III – Д2; IV – ЖМ.

правило вимірюють при певних однакових експозиціях по одній сенситограмі. Якщо при ЕГ друга експозиція здійснюється дією пучком ЛВ [21], [12, с.311], то спостерігається значно більший ЕГ. При цьому експозиція ІЧЛВ зменшується в 10^3 раз (при $\lambda = 850$ нм $P = 4$ Вт в імпульсі) в порівнянні з експозицією від теплового джерела світла для одержання такої ж величини ЕГ. ЕГ від пучка ЛВ одержується швидше.

В [12, с. 288] дається таке пояснення механізму ефекту Гершеля: при дії червоного світла відбувається пониження дисперсності срібла, як наслідок утворення більш великих агрегованих частинок, наприклад, за наступною схемою $Ag_n + Ag_m \xrightarrow{h\nu} Ag_n^+ + e^- + Ag_m \rightarrow Ag_n^+ + Ag_m^- \rightarrow Ag_{n+m}$, де $n \ll m$. Така можливість узгоджується з даними про функції домішкових центрів і підтверджується дослідженнями Галашина Є.О. [12, с. 288].

Фотографічний процес може розглядатися як фотоіндукований фазовий перехід першого роду [23]. Так, на першій головній стадії фотографічного процесу – стадії хімічної сенсibiliзації – створюється набір первинних центрів, які визначають утворення достатньо високого ступеня пересичення по вільному Ag (максимальний розмір первинних центрів відповідає агрегатам Ag, які містять 10-12 атомів); на другій стадії спостерігається фотоіндуковане об'єднання первинних центрів, зменшення пересичення і утворення критичних зародків в формі ПЗ; на третій стадії відбувається ріст зародків, а отже і завершення утворення металічної фази Ag [23].

1.2. Квантовомеханічна теорія утворення центрів прихованого зображення Р. Герні і Н. Мотта

Важливим етапом уявлень про утворення ЦПЗ є теорія Р. Герні і Н. Мотта. За принципом Р. Герні і Н. Мотта [18], [24] фотолітичне срібло утворюється в результаті руху фотоелектронів, які перейшли в зону провідності під дією світла, до визначених локальних центрів МК – центрів чутливості (ЦЧ), а потім міграції наявних в МК міжвузлових іонів Ag^+ до тих же центрів. Ці електрони і іони Ag^+ утворюють ЧС, які є ефективними пастками для електронів. Основний процес

утворення центрів Ag складається із багатократного почергового повторення двох стадій– руху електрона від місця його генерації до пастки і додавання до нього іона Ag^+ в місці захвату [25, с. 54]. Мінімальний ЦПЗ, по Р. Герні і Н. Мотту, який може рости при проявленні, складається із чотирьох атомів Ag_4^+ [12, с. 352]. Але в роботі [14], показано, що частинка срібла Ag_4 не може рости при проявленні і бути ЦПЗ.

Квантово-механічна схема Р. Герні і Н. Мотта не описує механізм трансформування ЦЧ в центри ПЗ [23] (мезоскопічна область), не пояснює причину перешкоджання рекомбінації одночасно виникаючих дірок і електронів при поглинанні МК квантів актинічного світла, не пояснює необхідності накопичення значних кількостей вільного срібла і утворення пересичення по сріблу на поверхні МК AgBr при другому визріванні фотоемульсії [23], як головної умови досягнення фотографічної чутливості, не пояснює ЕГ та соляризацію.

На стадії хімічної сенсibilізації поряд з центрами локалізації фотоелектронів в емульсійних зернах створюється пересичений твердий розчин срібла у формі первинних ЦЧ атомної і молекулярної степені дисперсності [23]. Відносна стабільність пересичення визначається існуванням ТБН металічної фази Ag [23]. ТБН може бути подолано і утворено зародки Ag критичного розміру (ЦПЗ) двома різними шляхами: а) поглинанням енергії фотона для утворення срібла ПЗ б) спонтанними флуктуаціями [23]. Під дією світла оптимальної інтенсивності ЦПЗ формуються шляхом накопичення первинних центрів в полі фотоелектронів, локалізованих ЦЧ [26, с.114]. В цьому випадку ТБН долається з допомогою енергії критичного числа поглинутих фотонів [23]. При дуже коротких експозиціях і високих інтенсивностях падаючого світла створюються надкритичні концентрації первинних центрів, і починається спонтанне утворення зародків Ag завдяки механізму температурних флуктуацій Берга–Бартона–Матейка [23]. Цей механізм дає збільшення центрів вуалі при подовженому часі хімічної сенсibilізації [23]. На стадії фотографічного проявлення центри ПЗ доростають до критичного розміру центрів проявлення [23]. Електрохімічне

зростання зародків завершується повним відновленням емульсійних зерен [23].

В умовах росту пересичення, тобто інжекції електронів в зону провідності кристалів AgBr обернення викликається інактивацією центрів проявлення [23]. Цей механізм відбувається при соляризації, інверсії вуалі і інших явищах обернення [23]. Припущення про інактивацію пояснює зростання оптичної густини ПЗ в області обернення, можливість спостереження обернення при відносно малих оптичних густинах ПЗ, і неперервну зміну висоти максимуму кривих густини для одночасної дії актинічних (короткохвильових) і неактинічних (довгохвильових) фотонів видимої частини спектру на фотошар, та багато інших явищ обернення [23].

Підвищення температури фотошару до 30°C приблизно еквівалентне підвищенню рівня Фермі на 0,1 eV [23]. Тому емульсія, повністю стабільна при кімнатній температурі, може швидко покриватися вуаллю при нагріванні на кілька десятків градусів.

1.3. Оптичні властивості срібних наночастинок. Плазмонний резонанс

Коли розмір частинки менший 100 нм, вона демонструє багато цікавих властивостей, які є наслідками в основному двох фізичних ефектів [27]: 1) *квантування електронних станів* є причиною дуже чутливих розмірно-залежних ефектів, таких як оптичні і магнітні властивості [28], [29]; 2) *високе співвідношення площі поверхні до об'єму* змінює теплові, механічні і хімічні властивості матеріалів [30].

Важливу роль в поглинанні металічними НЧ падаючої електромагнітної хвилі відіграють як електрична, так і магнітна компоненти цієї хвилі [31]. Електрична компонента цієї хвилі індукує локальне потенціальне поле всередині металічної НЧ (електричне поглинання), а магнітна компонента індукує всередині металічної НЧ вихрове ЕП і вихрові струми Фуко (магнітне поглинання). Для різних розмірів і форм НЧ електричне поглинання може переважати магнітне і навпаки.

Більшість досліджень напівпровідників з НЧ, до яких належить AgNaI , виконано в видимій області спектра [32, с.3], і відповідно, мало публікацій з описом нелінійно-оптичних властивостей напівпровідників з НЧ в ближньому і середньому ІЧ діапазоні. Так, невідомі числові значення таких оптичних констант, як коефіцієнт заломлення n (індекс рефракції), і коефіцієнт екстинції k для кристалу AgBr в діапазоні від 780 нм до 9926 нм і від 9926 нм до 12400 нм. Експериментально визначено [33] на довжині хвилі 10600 нм комплексний індекс рефракції n для полікристалічних плат $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

Розміри НЧ значно менші довжини хвилі падаючого на них пучка ЛВ, в тому числі і ІЧ, і можуть бути як більші, так і менші довжини вільного пробігу електрону. В НЧ срібла, менших довжини вільного пробігу електрону, порівняно з масивним Ag різко (на порядки) зменшується електрон-гратковий енергообмін [34]. Внаслідок такого ослаблення при дії на НЧ пучка ІЧЛВ з енергією квантів в десятки раз меншою роботи виходу електрона з даної НЧ, в цій НЧ при кімнатній температурі виникає газ “гарячих” електронів. Енергія “гарячих” електронів може бути в десятки раз більшою енергії квантів ЛВ і тому спостерігається електронна і фотонна емісія з НЧ [35]. Електронна емісія є термоемісією “гарячих” електронів, яка за формулою Річардсона пропорційна $e^{\frac{-q\phi}{kT_e}}$

$$j_e = (1 - hRi)A \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-q\phi}{kT_e}}, \quad (1.1)$$

де j_e – густина струму насичення термоелектронів,

hRi – коефіцієнт відбиття електронів від потенціального порогу (поверхні наночастинки);

$A = 120,4$ ($\text{A}/\text{K}^2\text{см}^2$) – термоелектрична стала;

q – заряд електрона;

$q\phi$ – робота виходу електронів з наночастинки;

k – стала Больцмана;

h – стала Планка;

T_e – температура електронного газу.

З (1.1) слідує, що емісія електронів дуже сильно залежить від температури електронного газу T_e , яка визначається кількістю енергії, що поглинається окремою НЧ. Так, CO₂ ТЕА-лазер в ІРГВ ($\lambda = 10600$ нм, $\tau = 0,2-1,0$ мкс, $f = 1-30$ Гц) потужністю $P = 10^4-10^5$ Вт, дає стабільний струм емісії з острівкових плівок і форма імпульсів емісії відтворює з достатнім наближенням лазерні імпульси. За цих умов час затримки емісії $\epsilon \approx 10^{-8}$ с. В масивних металах схожі ефекти спостерігаються при $P = 10^7$ Вт і описуються різними механізмами (термоіонна і польова емісія, багатофотонний фотоефект).

В острівкових плівках робота виходу різних металів знаходиться в межах (+4,5-5,0 еВ), що в ~ 40 раз більше енергії кванта $h\nu = 0,12$ еВ при $\lambda = 10600$ нм.

Сукупність зібраних експериментальних і теоретичних даних дозволяє припустити, що електронна емісія з металевих НЧ, яка спостерігається при помірних інтенсивностях опромінення, найбільш імовірно відбувається завдяки *нерівноважному нагріванню електронів* в таких НЧ [31]. Енергія емітованих електронів, як правило, лежить в межах +3 еВ при $P = 10^5$ Вт.

При взаємодії світла з металічними НЧ виникають *плазмони* [36] – колективні коливання заряду, що мають певні резонансні частоти. Газ вільних електронів в металі, взаємодіючи з електромагнітним полем оптичного діапазону, може підтримувати коливання поверхневої і об'ємної густини зарядів. Коливання поверхневої густини зарядів, пов'язані з поверхневими плазмонами на межі розділу метал-діелектрик, призводять до сильного збільшення оптичних ближніх полів, які просторово локалізовані поблизу поверхні металу. Якщо ж електронний газ обмежений тривимірним об'ємом однієї НЧ, повне зміщення електронів по відношенню до позитивно зарядженої ґратки породжує повертаючу силу, яка в свою чергу призводить до специфічних так званих плазмонних резонансів (ПР), залежних від геометрії даної НЧ (рис. 1.3.).

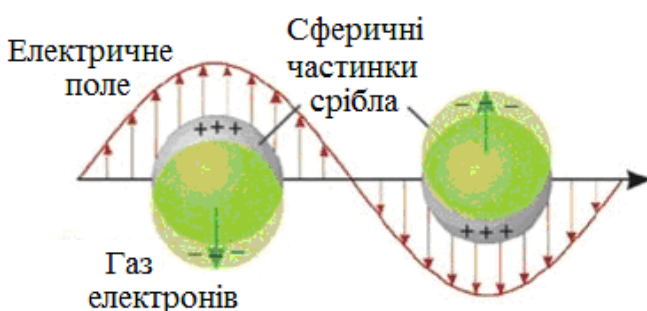


Рис. 1.3. Ілюстрація механізму ПР

ПР є збудженням поверхневого плазмона на його частоті, резонансній до частоти зовнішньої електромагнітної хвилі (для металічних наноструктур він називається локалізованим ПР). Тобто при збігу частоти зовнішнього електромагнітного поля з частотою локалізованого поверхневого плазмона виникає резонанс, що приводить до різкого посилення поля на поверхні частинки і збільшення перетину поглинання.

ПР на малих частинках благородних металів успішно застосовується для детектування біомолекул [37], а позитивні результати боротьби з раковими пухлинами введенням в уражені тканини НЧ Au [38] свідчать про ефективність застосування структур з ПР в медицині. Також в даний час явище поверхневого ПР широко застосовується при створенні хімічних і біологічних сенсорів (біосенсорів). При контакті НЧ з біооб'єктами (ДНК, віруси, антитіла) плазмонні ефекти дозволяють більш ніж на порядок збільшити інтенсивність сигналів флуоресценції і цим значно розширюють можливості виявлення, ідентифікації та діагностики біологічних об'єктів.

1.4. Умови переходу аморфного срібла в кристалічний стан під дією лазерного світла

Є ряд робіт на тему нуклеації частинок металу під дією електричного поля різного походження. Розглянуто загальну теорію нуклеації частинок металу в сильному ЕП [39], не фотохімічну нуклеацію частинок металу під дією пучка ЛВ [40], нуклеацію НЧ металу під дією збуджень в умовах ПР [41], [10], вплив розміру і форми металічних НЧ на їх оптичну провідність [42], особливості розсіяння ЛВ в умовах ПР металічними НЧ сфероїдальної форми, що знаходяться всередині діелектричної матриці [43], нуклеацію металічних НЧ сфероїдальної форми в умовах ПР [44], розширення смуги поверхневого ПР в металевих НЧ сфероїдальної форми [45], [46], температурну залежність ПР в металевих НЧ сфероїдальної форми [47], обчислення електронної температури в залежності від потужності генерованих акустичних хвиль в металічній НЧ срібла, яка міститься

в плексигласі під дією пучка ЛВ ультракоротких довжин хвиль [48], генерацію акустичних коливань в сферичних металічних НЧ, що містяться в діелектричній матриці під дією пучка ЛВ ультракоротких довжин хвиль [49], [50].

Що стосується матриці AgHal, в якій містяться ЧС, то характеристики середовища, в якому містяться НЧ металу, теж впливають на положення ПР [51]. При збільшенні розміру НЧ Ag відбувається зміщення смуги поверхневого ПР в довгохвильову область [51] внаслідок залежності діелектричної проникності Ag від розміру НЧ.

Осцилююче ЕП в пучку ЛВ прискорює кристалізацію металічних НЧ [10]. Спостерігається зниження ТБН внаслідок поляризації частинки нової фази під дією ЕП пучка ЛВ. Поблизу ПР частотно-залежні ефекти можуть сильно змінити поляризацію зародка і експоненційно змінити швидкість нуклеації [52]. НЧ з частотою і фазою плазмонних коливань, близькою до частоти і фази зовнішнього електромагнітного поля, максимально збільшує поляризованість своїх іонів і електронів, що в свою чергу знижує ТБН цієї НЧ. Збільшення енергії металічної НЧ, зв'язане з плазмонами, може бути достатньо значним для зміни фазової рівноваги і бути спусковим механізмом нуклеації металічних НЧ, якого немає без поля. Фотохімічні перетворення при цьому не враховуються внаслідок значного збільшення енергії плазмонів. За класичною теорією нуклеації вільна енергія системи F складається з об'ємного і поверхневого вкладу в нову фазу частинки. Ключовою складовою вільної енергії металічної НЧ є вклад електричного поля F_E :

$$F = F_E + \mu V + \sigma A, \quad (1.2)$$

де μ – різниця хімічних потенціалів на одиницю об'єму;

σ – поверхневий натяг;

V і A – об'єм частинки та площа її поверхні відповідно.

Випадок $\mu < 0$ відповідає метастабільній системі, а випадок $\mu > 0$ відповідає енергетично не вигідним металевим частинкам при нульовому полі. Але такі

частинки можуть з'являтися при достатньому електромагнітному полі. Для статичного поля приріст енергії F_E індукованої поляризації частинки з поляризованістю α , яка знаходиться в діелектричному матеріалі з проникністю ϵ має вид [41]:

$$F_E = -\epsilon\alpha E^2, \quad (1.3)$$

де множник ϵ - вклади всіх зарядів у системі, включаючи ті, що відповідають за поле;

α - поляризованість наночастинки, яка міститься в діелектричному матеріалі з проникністю ϵ ;

\vec{E} - електричне поле.

ТБН W при умові $\mu < 0$ для ЕП в пучку ЛВ для голкоподібної НЧ визначається максимумом вільної енергії (1.2) [10] де значення параметрів ϵ типовими для нуклеації в твердих тілах:

$$\frac{F}{W_0} = \frac{H^3}{R_0^3} \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 \frac{2\epsilon}{\Lambda} \left[-\frac{E^2 \epsilon R_0^3}{24W_0} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 (\omega\tau) \pm 1 \right] + \frac{3\pi}{4} \sqrt{\frac{\epsilon}{\Lambda}} \frac{\omega}{\omega_p} \frac{H^2}{R_0^2}, \quad (1.4)$$

$\omega_p = 10^{16}$ рад/с - плазмова частота коливань;

$R_0 \sim 1$ нм - радіус сферичної металічної частинки;

$W_0 \sim 1$ еВ - ТБН при нульовому полі, $\epsilon = 1$;

$E = 3 \cdot 10^5$ В/см - амплітуда електричного поля;

$1/\tau$ - ширина резонансу ($\tau = 10^{-13}$ с);

$H/R_0 \approx \omega_p/\omega \approx 10$, $\Lambda \approx \ln\left(\frac{2\omega_p}{\sqrt{\epsilon}\omega}\right) - 1$ співвідношення геометричних розмірів

частинки.

Знак (-) в (1.4) відповідає метастабільній початковій фазі, тобто нуклеація може відбуватися при нульовому полі. Знак (+) відповідає стабільній початковій фазі, тобто нуклеація неможлива при нульовому полі. Ефект резонансу вільної енергії ілюструє рис. 1.4.

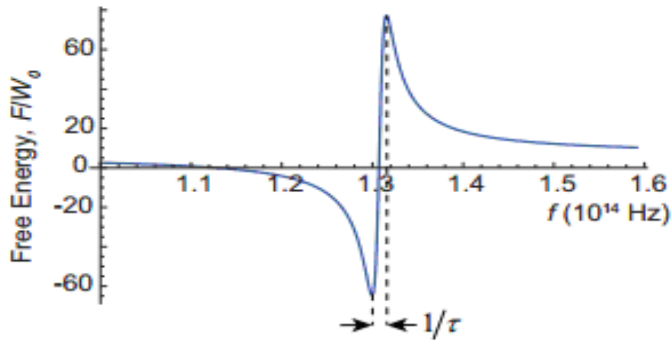


Рис. 1.4. Залежність нормалізованої вільної енергії витягнутої сфероїдальної металічної частинки від частоти поля $f = \omega / 2\pi$ з $E = 3 \cdot 10^5$ В/см.

З рівняння (1.4) слідує, що механізм ПР може значно підсилити нуклеацію в метастабільних системах. В стабільних системах зовнішнє ЕП впливає на нуклеацію, якщо

$$E > E_c \frac{1}{\sqrt{\omega\tau}} \frac{\omega}{\omega_p}, \quad E_c = 2 \sqrt{\frac{6W_0}{\epsilon R_0^3}}. \quad (1.5)$$

Для зазначених вище приблизних значень параметрів отримаємо характеристичне поле $E_c \sim 10^8$ В/см. Але інші множники в правій частині нерівності (1.5) можуть зменшити E аж до значень 10-100 кВ/см, що відповідає помірній густині пучка ЛВ з $P \sim 10 - 100$ мВ/мкм². Якщо при виконанні умов (1.5) знехтувати цифрою 1 в квадратних дужках рівняння (1.4), то ТБН при температурах, близьких до фазового переходу при температурі T_c , буде рівний:

$$W = \frac{\pi^3}{64} \sqrt{\frac{\Lambda}{\epsilon}} \frac{\omega}{\omega_p^3 \tau^2} \left(\frac{E_c}{E} \right)^4 W_0. \quad (1.6)$$

Для сплюсненого сфероїду формула бар'єру нуклеації зародку [41] має вид:

$$W = \frac{\pi^2}{128\epsilon^2} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^4 \left[\left(\frac{E}{E_\omega} \right)^2 \pm 1 \right]^{-2} W_0 \quad (1.7)$$

де \pm відповідає випадкам метастабільної (+) і стабільної (-) початкової фази і

$$E_{\omega} = E_c \sqrt{\frac{\omega}{\omega_p^2 \tau}}, \quad E_c = \sqrt{12 \frac{W_0}{R_0^3}}. \quad (1.8)$$

Порівняння ТБН сплющеної наночастинки (1.7) з ТБН голкоподібної частинки (1.6) дає висновок [41], що перший нижчий при

$$\frac{\omega}{\omega_p} > \left(\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{\epsilon}{\Lambda}} \right)^{1/3}. \quad (1.9)$$

Отже, існує цілий ряд лазерних частот і потужностей, при яких сплюснуті НЧ зароджуються легше, ніж голкоподібні та сферичні частинки. Характерний радіус сплюснутої частинки, як очікується, буде більшим ~ 10 нм. Найбільшим обмеженням їх домінування є те, що частота циркулярно поляризованого ЛВ лише чисельним коефіцієнтом нижча від плазмової частоти; область ще більш низьких частот буде сприяти зародженню хаотично орієнтованих голкоподібних частинок перпендикулярно до напрямку поширення світла.

Методом часо-залежної ультрафіолет-видимої спектроскопії і методом просвітлюючої електронної мікроскопії експериментально спостерігалось [53] фотоіндуковане перетворення в колоїдній суспензії великої кількості срібних наносфер в нанопризми, що утворюють трикутні області під дією флуоресцентного світла при досить тривалих часах опромінювання.

З допомогою математичних КМ можливо вивчати кінетику росту частинок Ag під дією різних зовнішніх впливів. Різними модифікаціями методу молекулярної динаміки вивчалися розмірні ефекти в нанокластерах Ag. Так, в [54] моделювалися структури скупчень Ag (кластери) від Ag_{13} до Ag_{160} методом модифікованого динамічного пошуку ґратки (DLS). Отримано набір аморфних структур з діапазону Ag_{13} - Ag_{48} та скупчення Ag з гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК) у діапазоні розмірів Ag_{13} - Ag_{160} з відповідністю деяких результатів експериментам. В [55] методом молекулярної динаміки розглянуто структурні модифікації некристалічних кластерів Ag, динаміка їх росту і плавлення, затримка плавлення на поверхні MgO (100). Цим же методом розглянуто [56] поведінку

скупчень Ag (кубічної восьмигранної огранки) з магiчними числами атомiв $N = 13, 55, 146, 309, 561, 923, 1415$ i 2057 в дiапазонi температур $0-1300$ К для моделi вбудованого атома. Виявлено структурнi переходи кластерiв з кубiчною октаедричною огранкою до стабiльних кластерiв з iкосаедричними огранками. Рухи атомiв в кластерах iз огранкою iкосаедра перетворюються в стацiонарний режим вiбрацiї. Кластер з $N = 561$ при 650 К має зменшену густину, близьку до температури плавлення Ag.

Але в цих роботах не вивчався рiст згусткiв АС, якi знаходяться в матрицi МК AgBr, пiд дiєю iнтенсивного пучка ЛВ, яке може сприяти кристалiзацiї згусткiв Ag. Дослiджено кiнетику росту згусткiв АС в матрицi МК AgBr [57], пiд дiєю iнтенсивного пучка ЛВ лише для однiєї довжини хвилi $\lambda = 440$ нм. Але МКМ не застосовувався для кiнетики росту згусткiв Ag для виявлення умов переходу АС в КС на поверхнi МК AgBr фотошару пiд дiєю ЛВ для довжин хвиль i потужностей лазерiв $\lambda = 325$ нм ($P = 3$ мВт), $\lambda = 490$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 633$ нм ($P = 0,98$ мВт), $\lambda = 633$ нм ($P = 2,5$ мВт), $\lambda = 633$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 850$ нм ($P = 10$ мВт) та експозицiй, хоч є багато експериментальних даних щодо кристалiзацiї АС в фотошарi.

Також МКМ не застосовувався для кiнетики росту згусткiв Ag для виявлення умов переходу АС в КС на поверхнi МК AgBr фотошару пiд одночасною дiєю пучкiв ЛВ вiд двох лазерiв з $\lambda = 440$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 850$ нм ($P = 4$ Вт), $\lambda = 1060$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 1150$ нм ($P = 10$ мВт) для рiзних експозицiй. Це теж важливо для розумiння кiнетики фотопроцесу.

1.5. Утворення коагуляцiйних центрiв i мiкроструктура МК AgHal

Коагуляцiйним центром – множина з $200-500$ непроявлених частинок АС середнiм розмiром $\approx 0,8$ нм, згрупованих в певнiй областi на поверхнi окремого МК AgBr, причому вiдстань мiж сусiднiми частинками Ag порядку iх розмiру i менша довжини хвилi ГЧ свiтла.

Для пояснення структурних перетворень в МК AgBr при дiї свiтла розглядають двi стадiї: електронну i iонну [58]. На електроннiй стадiї в процесi

опромінення заряд перерозподіляється по гранулам Ag [59]. Під дією світла електрони внаслідок фотоэффекту вилітають із срібних ЦПЗ. Для системи срібло – вакуум поріг зовнішнього фотоэффекту рівний 4,4-4,7 еВ [20]. Але діелектричні плівки на поверхні AgBr понижають роботу виходу внаслідок можливих нелінійних ефектів. На іонній стадії ЛЕГ іони Ag^+ мігрують по гратці AgBr під дією ЕП, збудженого в мікрочастинках інтенсивним ЛВ. Внаслідок нелінійних явищ в МК AgBr під дією поляризованого ЛВ великої інтенсивності можуть виникати п'єзоелектричні поля, обумовлені рухом іонів в гратці. Крім того, електромагнітне поле наводить дипольний момент $P = \alpha \epsilon_0 \Delta E$ в кластерах Ag з поляризованістю α ; а отже на такий кластер в неоднорідному ЕП діє сила $F = \alpha \epsilon_0 \Delta E^2 / 2$. Під дією цієї сили також можливий рух мілких ЧС і коагуляція їх в більш крупні. Також показано [60], що при ЕГ під час другої експозиції червоним світлом від центру МК AgBr вздовж вісей симетрії 3-го, 4-го, 6-го порядків проходять електроакустичні струми, причому електрони в місцях виходу вісей симетрії на поверхню МК приймають участь в утворенні КЦ в місцях виходу цих вісей.

Отже, експериментальні факти свідчать, що мікроструктура МК AgBr під дією інтенсивного пучка ІЧЛВ впливає на місця утворення КЦ на поверхні МК AgBr, на території яких при повторній експозиції актинічним світлом утворюються ЦПЗ, які в процесі проявлення формують видиме зображення. Але в теорії фотографічного процесу [20], [12] немає даних про такий вплив мікроструктури. Тому важливо доповнити теорію фотопроцесу теоретичною моделлю такої взаємодії (вісесиметричною моделлю утворення ЦПЗ) для практичного метода збільшення світлочутливості фотоемульсії СП 1 чутл. 6 од. ГОСТ в три рази, що означає економію в промислових масштабах дорогоцінного металу - срібла.

1.6. Термодинамічна теорія фотографічної чутливості і критичне число квантів, необхідне для утворення срібних центрів прихованого зображення

Є.О. Галашиним була запропонована термодинамічна теорія фотографічної

чутливості. Було розглянуто умови виникнення нової фази Ag шляхом фотостимульованої нуклеації. Відмінність від атомістичних представлень Р. Герні і Н. Мотта термодинамічної теорії в тому, що вона не конкретизує деталі процесу, а розглядає лише початкові та кінцеві стани системи. Утворення ЦПЗ розглядається в термодинамічній теорії як утворення кластеру Ag із пересиченого розчину. Імовірність такого утворення кластеру Ag в ґратці AgHal згідно кінетичної теорії визначається локальною флуктуацією пересичення. Утворення в пересиченому розчині зародків нової фази Ag на поверхні МК AgBr слід представляти як флуктуаційний процес, під час якого агрегуються атоми або молекули Ag. Ці флуктуації ведуть до перехідного утворення невеликих кластерів. Більшість із них розпадається, але деякі випадково можуть досягти розміру, при якому розпад менш імовірний, і такі агрегати будуть рости, поки буде зберігатися пересичення [61, с. 8].

Механізм утворення ЦПЗ за термодинамічною теорією такий [12, с. 370]: при експонуванні актинічного світла в МК AgBr в результаті фотолізу з'являються електрони, дірки і іони Ag^+ . Фотоелектрон на початку локалізується на домішковому центрі, який складається із декількох атомів Ag, і надає йому від'ємний заряд. Хімічне визрівання фотоемульсії призводить до утворення на поверхні МК AgBr срібла у формі атомів і молекул. Електрон, що закріпився, своїм ЕП поляризує навколишні атоми Ag, в результаті чого виникає притягання між поляризованими атомами і електроном у пастці. Поляризовані атоми Ag рухаються до зарядженого електрона у пастці. Дрейф диполів продовжується до тих пір, поки від'ємний заряд не буде скомпенсований захопленням під час блукання міжвузловим іоном Ag^+ . Це веде до збільшення в розмірі зарядженого ЦЧ. Після нейтралізації заряду іоном Ag^+ збільшення в розмірі центра припиняється, але завдяки дифузії зростає концентрація атомів Ag поблизу нього. Разом з цим поступово зруйнується і центральний згусток, але на початку цей процес іде повільніше, ніж дифузія. Другий квант буде найбільш ефективний, якщо він попаде в центр в той момент, коли збідніла на Ag область, яка прилягає до нього, знову буде заповнюватись, а центральний згусток ще не розпадеться. В

цьому випадку ріст згустку відновлюється в найкращих умовах. Далі цей процес буде продовжуватись і згусток ростиме далі. Виникаючі передзародки ще не можуть ініціювати початок фазового перетворення. Із зростанням числа подібних агрегатів їх розміри безперервно зростають. При досягненні критичного пересичення виникають зародки нової фази. З цього моменту починається швидкий ріст ЧС і розпад пересичення по закону автокаталітичних реакцій. Виділення нової фази пов'язано із затратами енергії поверхневого натягу. Для Ag енергія поверхневого натягу $\sigma = 860 \text{ мДж/м}^3$ [15, с. 112] і залежить від розміру частинки Ag.

Якщо в електронно-збудженому стані енергія взаємодії між молекулами або атомами збільшується, то виникають зародки Ag. Поглинута енергія, яка витрачається на утворення зародків Ag обчислюється по формулі:

$$W_r \cong \Delta G_k = mh\nu\eta, \quad (1.10)$$

де W_r – робота утворення зародків нової фази;

ΔG_k – вільна енергія Гіббса;

m – кількість поглинутих фотонів з енергією $h\nu$;

η – ккд фотостимульованого процесу.

Для фотостимульованого виникнення ЦПЗ на основі рівняння Гіббса $W^* = \Delta G_k = (1/3)\delta S_k = (1/2)i_k \Delta\mu_k$ та рівняння $W_r \cong \Delta G_k = mh\nu\eta$ можливо записати $W = mh\nu\eta = (1/3)\delta S_k$, де W – енергія активації виникнення зародка Ag. Для виникнення ЦПЗ в окремих МК AgBr необхідне «критичне» число m квантів актинічного світла. Можливо вважати, що такий згусток Ag має кристалоподібну будову і далі перетвориться в елементарний кристалик з електронною провідністю, тобто в проявлюваний ЦПЗ. При попаданні на МК AgBr меншого числа квантів ЦПЗ не утворюється.

Отже, в області термодинаміки процесу утворення фотографічного ПЗ підрахунок критичного числа квантів для подолання термодинамічного бар'єру для утворення центрів ПЗ є важливим для фотографічної науки і теорії

фотостимульованої нуклеації. Двохфотонне поглинання при ЛЕГ для лазера з довжиною хвилі 850 нм і потужністю 4 Вт описано в роботі [12, с. 311].

Але лишається невизначеним критичне число квантів, поглинуте частинкою АС і необхідне для її кристалізації, для ЛВ з довжинами хвиль 1150 нм, 1060 нм, 910 нм, 850 нм, 725 нм, 694,3 нм, 632,8 нм. Немає і розрахункових даних про можливість подолання ТБН частинками Ag під дією ЛВ при нормальному і позитивному ЛЕГ. Не досліджувався і вплив темнових пауз імпульсного ЛВ на кристалізацію частинок Ag фотошару. Наявність таких розрахунків могла б дати відповідь на можливість поширення основних положень теорії фотографічної чутливості на дію на фотошари джерел ЛВ в червоній і ІЧ областях спектра.

1.7. Ріст срібних ниток з МК AgHal

В тристадійному галоїдосрібному фотографічному процесі [12, с. 320] визрівання – експонування – проявлення взаємодія фотошару з реагентом-проявником (проявлення) є третім, завершуючим етапом, який перетворює ПЗ в видиме [12, с. 321]. Проявник колосально підсилює первинний фотохімічний акт [12, с. 320]. Але лишається відкритим питання про те, чи можуть рости нитки Ag з МК AgHal без дії проявника під впливом лише інтенсивного ІЧЛВ і при яких умовах це може відбуватися. Такі експериментальні факти могли б збагатити наукову фотографію уявленнями про фізичні процеси, що відбуваються при перетворенні ПЗ в видиме. Отже, необхідно дослідити можливість утворення ниток Ag без проявлення фотошару при НЛЕГ під дією ІЧЛВ з $\lambda = 850$ нм і потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі.

1.8. Лазерний ефект Гершеля в постійному електричному полі

Дослідження впливу ЕП на фотоматеріали є актуальним, оскільки ЕП може помітно змінювати їх світлочутливість [62]. ЕП може як збільшувати світлочутливість фотошарів [63-66] так і зменшувати її [67]. Вплив ЕП визначається технологією виготовлення галогенсрібних емульсій, наявністю певних концентрацій домішок в них, кількісними та часовими характеристиками

ЕП, дії світла і температури [68, с. 269-270], [69], [70]. НЛЕГ на низькочутливому фотошарі теж приводить до значного зменшення проявленої оптичної густини фотошару, але ЛЕГ створює умови для збільшення світлочутливості фотошару після наступної експозиції БС [71], що зв'язано з переходами аморфна фаза – кристалічна фаза всередині світлочутливого фотошару. Тому накладання ЕП в залежності від його параметрів під час неактинічного засвічування, напевно, може посилювати або послаблювати ЛЕГ, тобто впливати на ці фазові переходи.

Оскільки ЛЕГ обумовлений міграцією заряджених носіїв, що приводить до утворення КЦ срібла на МК AgBr, накладання ЕП повинне впливати на цю міграцію і на перерозподіл Ag на поверхні МК AgBr.

Вплив ЕП повинен бути особливо ефективним на низькочутливі емульсійні фотошари [68, с. 270], при освітленні яких велика концентрація фотоелектронів і дірок в кристалах. ФСП є низькочутливими і на них отримано ЛЕГ [72]. Але не досліджувався ЕММ одночасний вплив постійного ЕП і експозиції ІЧЛВ на утворення центрів ПЗ в МК AgBr при кімнатній температурі (ЛЕГ в постійному ЕП). Оскільки ЕММ є високоінформативним засобом досліджень, важливо отримати інформацію про зміни, що відбуваються з центрами ПЗ за вказаних умов.

1.9. Лазерний ефект Гершеля при температурі 77 К

Вивчення механізму кристалізації згустків АС при 77 К під дією ІЧЛВ є важливою задачею. Вплив теплових джерел світла на фотошар при 77 К не призводить до утворення коагуляційних центрів та центрів ПЗ. Фоточутливість фотошару при 77 К значно знижується [217] за рахунок зменшення дифузії фотоелектронів, що з'являються під дією світла.

Існування НЛЕГ для лазерної довжини хвилі $\lambda = 633$ нм при $T = 77$ К добре відомо [218], хоча при кімнатній температурі лазерне світло з $\lambda = 633$ нм дає ПЛЕГ. Поверхнева густина енергії лазерного випромінювання впливає на можливість подолання термодинамічного бар'єру кристалізації згустків Ag [107]. Але не досліджено експериментально, чи можлива при $T = 77$ К в умовах ПЛЕГ

та НЛЕГ кристалізація частинок АС зі збільшенням потужності ІЧЛВ та чи можливе утворення коагуляційних центрів та центрів ПЗ при цій температурі.

1.10. Лазерний ефект Вейгерта і соляризація

Механізм явища ЕГ і соляризації з найбільшою ймовірністю може бути пояснений коагуляційною теорією [12, с. 312]. ЕГ є соляризація в червоних променях. Сутність коагуляційної теорії полягає в перерозподілі фотолітичного Аg і рості крупних частинок за рахунок зменшення в розмірі мілких.

Ефект Вейгерта – це утворення ланцюжків з частинок Аg на поверхні МК АgBr під дією поляризованого світла [73], [74].

В роботі [75] для двох одночасно діючих ЛВ з $\lambda = 440$ нм та $\lambda = 633$ нм застосуванням ЕММ експериментально доведено перехід від соляризації до ЕГ і підтверджена їх коагуляційна природа, що узгоджується з термодинамічною теорією фотографічної чутливості Є.А. Галашина. Експериментально підтверджено висновок К.В. Чібісова про зв'язки ЦПЗ при ЕГ і соляризації. В роботі [76] показано, що природа соляризації коагуляційна.

Але не проводилося досліджень по отриманню ЛЕВ і ЛС за порівняно дуже малий час при кімнатній температурі. Не досліджувалася експериментально можливість переходу ЛЕВ в ЛС на травлених фотошарах у водному розчині тіосульфату натрію і дії на них потужного ІЧЛВ з довжиною хвилі 10600 нм з НРГВ. Не проводилося також експериментальних досліджень ЛС без проявлення і травлення МК АgBr під дією потужного імпульсного ЛВ з довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм.

Висновки до розділу 1

1. Аналіз літератури показав, що необхідний комплексний підхід при вивченні кристалізації згустків Ag в МК AgHal фотоемулсій під впливом світла від теплових джерел, пропущеного через світлофільтр та від інтенсивного лазерного випромінювання різних довжин хвиль і різних потужностей лазерів при ефекті Гершеля і соляризації з використанням законів не тільки лінійної, а і нелінійної оптики.

2. Недостатньо вивчені умови переходу аморфного срібла в кристалічне на поверхні МК AgBr фотошару під дією лазерного випромінювання для таких довжин хвиль і потужностей лазерів: $\lambda = 325$ нм ($P = 3$ мВт), $\lambda = 490$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 633$ нм ($P = 0,98$ мВт), $\lambda = 633$ нм ($P = 2,5$ мВт), $\lambda = 633$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 850$ нм ($P = 10$ мВт) та експозицій, а також під одночасною дією пучків лазерного випромінювання від двох лазерів з $\lambda = 440$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 850$ нм ($P = 4$ Вт), $\lambda = 1060$ нм ($P = 10$ мВт), $\lambda = 1150$ нм ($P = 10$ мВт) для різних експозицій. Не вивчений вплив дії інтенсивного пучка інфрачервоного лазерного випромінювання на місця утворення коагуляційних центрів на поверхні МК AgBr. Не визначено критичне число поглинутих квантів світла частинкою аморфного срібла, необхідних для її кристалізації, для лазерного випромінювання з довжинами хвиль 1150 нм, 1060 нм, 910 нм, 850 нм, 725 нм, 694,3 нм, 632,8 нм. Такі розрахунки могли б дати відповідь на можливість поширення основних положень теорії фотографічної чутливості на дію на фотошари джерел лазерного випромінювання в червоній і інфрачервоній областях спектра. Ці питання розглядатимуться в розділі 3 даної роботи.

3. На даний час експериментально не досліджено: чи можуть рости нитки Ag з МК AgHal без дії проявника при нормальному лазерному ефекті Гершеля під дією лише інтенсивного інфрачервоного лазерного випромінювання з $\lambda = 850$ нм і потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі; одночасний вплив постійного електричного поля і експозиції інфрачервоним лазерним випромінюванням на утворення центрів прихованого зображення в МК AgBr при кімнатній температурі; чи можлива при $T = 77$ К в умовах позитивного та нормального лазерного ефекта Гершеля

кристалізація частинок аморфного срібла зі збільшенням потужності інфрачервоного лазерного випромінювання, та чи можливе утворення коагуляційних центрів і центрів прихованого зображення при цій температурі. Ці питання розглядатимуться в розділі 4 даної роботи.

4. Необхідно дослідити експериментально, чи можливо отримати лазерний ефект Вейгерта і лазерну соляризацію за порівняно дуже малий час при кімнатній температурі, і перехід лазерного ефекта Вейгерта в лазерну соляризацію на травлених фотошарах у водному розчині тіосульфату натрію і дії на них потужного інфрачервоного лазерного випромінювання з довжиною хвилі 10600 нм з неперервним режимом генерації випромінювання, та чи можлива лазерна соляризація без проявлення і травлення МК AgBr під дією потужного імпульсного лазерного випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм. Ці питання розглядатимуться в розділі 5 даної роботи.

РОЗДІЛ 2

АПАРАТНІ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ КОАГУЛЯЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ І ЦЕНТРІВ ПРИХОВАНОГО ЗОБРАЖЕННЯ ПРИ ЯВИЩАХ ФОТОГРАФІЧНОГО ОБЕРНЕННЯ ТА МЕТОДИКА СТВОРЕННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ МОДЕЛЕЙ КІНЕТИКИ РОСТУ ЗГУСТКІВ Ag

В цьому розділі розглянуто комплекс методик дослідження механізму утворення ЦПЗ в приповерхневому шарі МК AgBr при явищах фотографічного обернення: ЕГ і соляризації [19 р.373-374]. Розглянуто сенситометричний метод (для світла від лампи розжарювання і від лазерів), ЕММ, МКМ (дослідження кінетики утворення срібних ЦПЗ), метод часткового травлення МК AgBr 50 % водним розчином тіосульфату натрію, спосіб використання КЦ як місць значного пересичення по АС при НЕГ від теплових і лазерних джерел світла.

2.1. Сенситометричний метод дослідження з використанням світла від лампи розжарювання і лазерів

Сенситометричний метод дослідження фотоемulsії є основним при визначенні фотографічних параметрів за допомогою ХК. Для побудови ХК по шкалі освітленості користувались сенситометром ФСР-41. ХК будується в координатах D і $\lg H$, де оптична проявлена густина $D = \lg(E_0/E)$, E_0 – освітленість за першим полем оптичного клину, E – освітленість за даним полем оптичного клину, $H = Et$ (лк·с) – експозиція, в якій E – освітленість, t – час освітлення фотопластинки. Одиницею вимірювання H є величина, при якій освітленість в 1 лк діє протягом 1 с [77, с. 92], [19 р.150-161]. Шкала « $\lg H$ » будується так. З паспорта сенситометра ФСР-41 знаходиться сила світла лампи розжарювання в ФСР-41 ($I = 118$ свічок), коефіцієнт загального візуального пропускання скляного фільтру штучного сонячного світла №28 ($k = 0,241$) та відстань від лампи сенситометра до фотопластинки ($l = 0,508$ м) і знаходиться

освітленість $E_0 = (I \cdot k)/l^2 = 110,2$ свічок/м² (вона найбільша). Постійна оптичного клину $d = 0,153$ для ФСП-41. За еталоном, що додається до ФСП-41, оптична густина першого поля оптичного клину $D_1 = 0,18$. Потім обчислюються оптичні густини всіх 21 полів оптичного клину $D_n = k(n-1) + D_1$, де n - порядковий номер клину ($n = 1, 2, 3 \dots 21$). Маємо: $D_1 = 0,18$, $D_2 = 0,18 + 0,153 = 0,333$, $D_3 = 0,333 + 0,153 = 0,486$, $D_4 = 0,486 + 0,153 = 0,639$, $D_5 = 0,639 + 0,153 = 0,792$ і т.д. до D_{21} включно. За формулою $D_n = \lg(E_0/E_n)$ маємо $D_n = \lg E_0 - \lg E_n$, $\lg E_n = \lg E_0 - D_n$. Далі обчислюється десятковий логарифм освітленості за кожним полем оптичного клину: $\lg E_0 = \lg 110,2 = 2,0422$, $\lg E_1 = 2,0422 - 0,18 = 1,8622 \approx 1,86$, $\lg E_2 = 2,0422 - 0,333 = 1,7092 \approx 1,71$, $\lg E_3 = 2,0422 - 0,486 = 1,5562 \approx 1,56$, $\lg E_4 = 2,0422 - 0,639 = 1,4032 \approx 1,40$, $\lg E_5 = 2,0422 - 0,792 = 1,2502 \approx 1,25$ і т. д. до $\lg E_{21}$ включно. Кожному полю клину відповідає пара значень $\lg H$ і D як координат точок ХК. За цими даними будуємо шкалу « $\lg H$ » на вісі абсцис і шкалу оптичної густини $D = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2$ на вісі ординат.

Основною робочою фотоемульсією була вибрана фотоемульсія з ФСП, яка не чутлива до червоного і ІЧ світла при нормальних експозиціях. ФСП застосовуються для спектрального аналізу в ультрафіолетовій області оптичного спектру для проведення масового спектрального аналізу і промислового експрес-аналізу чавуну, сталей і різних сплавів [78, с. 112]. Їх область спектральної чутливості 250-400 нм, монохроматична чутливість 3-6 од.

2.2. Методика одержання нормального ефекту Гершеля від теплових джерел світла

НЕГ цінний тим, що може створювати на поверхні МК AgBr значне пересичення по АС. При дії БС на АС утворюються кристалічні ЦПЗ. Електронно-мікроскопічний метод (ЕММ) дає можливість спостерігати утворення АС та срібла в КС під дією світла на поверхні напівпровідникового МК AgBr. Отримання АС і КС розділені в часі, що дозволяє дослідити умови виникнення ЦПЗ. Спочатку нову ФСП експонували у сенситометрі ФСП-41 через оптичний

ступінчатий клин БС. Оптичний клин виймали із прямокутного вікна – тримача, половину по всій його довжині закривали плоским тонким чорним папером, який не пропускав червоне світло. В сенситометрі розташовували червоний світлофільтр ($\lambda = 635$ нм). Установлювали касету з ФСП розмірами 9×12 см², яка вже має дві сенситограми від засвічування БС, на попереднє місце в сенситометрі і робили другу експозицію тільки на половину тієї ж сенситограми червоним світлом $\lambda = 635$ нм від лампи розжарювання сенситометра. На ФСП одержували одну сенситограму тільки від БС 0,5 с, а другу - від подвійної експозиції БС а потім червоним світлом протягом 74 хв. (рис. 1.4). Після проявлення ФСП в проявнику К.В. Чібісова при температурі $T = 293 \pm 0,1$ К (промивки, закріплення в фіксажі, другої промивки в дистильованій воді, висушування), стандартним способом вимірюванлася мікрофотометром МФ 2 оптична проявлена густина D .

2.2.1. Побудова характеристичної кривої для визначення величини ЕГ

Вимірявши оптичні густини D кожного поля сенситограми, одержаної для тільки БС і знаючи значення $\lg H$, яке відповідає кожному номеру поля оптичного клину, створюємо таблицю значень D і $\lg H$ і будуємо ХК для експозицій тільки БС. На кожному полі оптичного клину другої сенситограми вимірювали дві оптичні густини: першу оптичну проявлену густину $D_{\text{біл}}$ для ділянки поля, експонованої тільки БС, а другу оптичну проявлену густину $D_{\text{біл+ІЧ}}$ (значно меншу за числовим значенням) на ділянці поля сенситограми з подвійною експозицією (перша – БС і друга – ІЧ світлом з $\lambda = 635$ нм) і створювали таблицю відповідних значень $D_{\text{біл+ІЧ}}$ і $\lg H$ і будували другу ХК [22]. Величину НЕГ визначали як різницю $D_{\text{біл}} - D_{\text{біл+ІЧ}} = \Delta D$ двох ХК для того самого значення $\lg H$, що відповідає порядковому номеру поля оптичного клину. По ХК визначали основні фотографічні величини: спектральну світлочутливість S_{λ} , фотографічну широту L , коефіцієнт контрастності γ .

2.3. Методика одержання нормального лазерного ефекту Гершеля від лазерних джерел світла

Від теплових джерел світла одержання НЕГ для «стирання» значних по величині проявлених оптичних густин D неможливо [79]. Повне «стирання» любої по величині проявленої оптичної густини можливе тільки лазерними джерелами світла [21]. В роботі [80] для дослідження НЛЕГ та ПЛЕГ застосовувались лазери з довжинами хвиль $\lambda = 1150$ нм; 1060 нм; 910 нм; 850 нм для одержання НЛЕГ, а на довжинах хвиль $\lambda = 725,0$ нм; 694,3 нм; 632,8 нм; 440 нм для одержання ПЛЕГ різної невеликої потужності.

2.3.1. Вибір лазерів для одержання лазерного нормального ефекту Гершеля

Для дослідження НЛЕГ як основний лазер використовували GaAs – лазер ($\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт) який працює в ІРГВ із тривалістю прямокутного імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с з інтервалом між імпульсами $6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ с. Частоту слідування імпульсів можливо змінювати від 0,5 до 17 кГц. Частота імпульсів контролювалась електронним осцилографом СІ-8 А.

GaAs – лазер має достатню потужність $P = 4$ Вт в імпульсі. При кімнатній температурі час життя фотоелектрону (τ_d) лежить в межах $10^{-8} - 10^{-5}$ с [68, с. 142]. Тривалість імпульсу цього лазера $2 \cdot 10^{-7}$ с входить в інтервал часу $10^{-8} - 10^{-5}$ с і ЛВ може взаємодіяти з фотоелектроном протягом часу його життя. Тривалість темної паузи між імпульсами дещо більша часу життя Ag^+ і лазер на нього не впливатиме. Для дослідження НЛЕГ застосовували також He-Ne лазер ЛГ-126 потужністю $P = 10$ мВт, перестроєний на довжину хвилі світла $\lambda = 1150$ нм, який працює в НРГВ із значною поверхневою густиною фотонів. На шляху пучка ЛВ з $\lambda = 1150$ нм перед ФСП поміщали світлофільтр КС-19, який не пропускає слабке синє світло, яке частково генерує цей He-Ne лазер.

2.3.2. Особливості експонування фотошару багатомодовим пучком лазерного світла

Пучок ЛВ має декілька мод і тому потрібно вирівняти освітленість в крузі поперечного пучка ЛВ, що досягається спеціальним пристроєм. За допомогою цього пристрою ФСП могла рівномірно пересуватися із швидкістю $1,67 \cdot 10^{-4}$ м/с [21] перпендикулярно до пучка ЛВ. ФСП попередньо експонували БС у сенситометрі ФСР-41 і одержували ПЗ п'яти сенситограм. Через світлофільтр КС-19, який пропускає тільки ІЧ світло, і прямокутний отвір у пристрої повторно експонували кожне поле не проявленої сенситограми фотошару. Діаметр сфокусованого пучка ЛВ був менший ширини сенситограми. Доза ІЧЛВ, яке попало на ФСП, регулювалась числом проходів пучка ЛВ через всі поля сенситограми шляхом реверсу двигуна пристрою. Сенситограма рухалась в прямому і зворотньому напрямку по відношенню нерухомого пучка ЛВ. Проявлялися ФСП в проявнику К.В. Чібісова при температурі $T = 293 \pm 0,1$ К. ФСП закріплялися в фіксажі і промивалися стандартним способом, як і в попередньому випадку для засвічування від теплового джерела світла. Оптичну проявлену густину D вимірювали мікрофотометром МФ-2. По даним вимірювань будували ХК, по яких визначали аналогічно величину НЛЕГ ΔD , та світлочутливість фотошару після ЛЕГ. При тих же самих експозиціях БС та ІЧЛВ з $\lambda = 1150$ нм на очищених від желатини МК AgBr без проявлення досліджувався механізм переходу АС в кристалічні ЦПЗ з допомогою ЕММ. Тому розглянемо ЕММ досліджень механізму переходу АС в КС при НЛЕГ з використанням реплік.

2.4. Методика виготовлення реплік із непроявлених чистих мікрокристалів AgBr для спостереження утворення центрів прихованого зображення і КЦ при нормальному лазерному ефекті Гершеля на їх поверхні в просвітлювальному електронному мікроскопі

Для дослідження механізму переходу АС з КЦ на поверхні МК AgBr в кристалічний ЦПЗ під дією світла важливо використати електронний просвітлювальний мікроскоп. ЕММ дослідження є сучасний прямий метод, який дає можливість методом дифракції електронів вивчати структуру частинок Ag і встановлювати аморфна чи кристалічна їх будова, вивчати їх розміри, кількість, місце розташування на поверхні МК AgBr при достатній роздільчій здатності не гірше 0,45 нм [81], [82] спостерігати окремі стадії механізму утворення ЦПЗ з АС. В просвітлюючому ЕМ зображення утворюється електронами, що пружно взаємодіють з речовиною об'єкта, тобто мають мале розсіяння. Тому виникнення контрасту забезпечується виготовленням і спостереженням ділянок об'єкта із різним розсіянням електронів на ділянках репліки різної товщини. Контраст формується за рахунок поглинання частини електронів. У зв'язку з тим, що спостереження в ЕМ здійснюється від електронів середньої енергії, тобто 60-100 кВ, поглинання частини електронів може нагрівати зразок до температури в 100⁰-250⁰С [83]. Для зниження нагрівання реплік можливо використати тримач репліки який охолоджують рідким азотом [84, с. 35], [85, с. 29].

2.4.1. Вимоги до реплік з світлочутливих МК AgBr

При дії на МК AgBr потоку електронів в ЕМ відбувається утворення нових ЦПЗ, що заважає дослідженню механізму їх утворення [18, с. 631-633]. Потрібно не допускати впливу потоку електронів на МК AgBr, тому ці МК слід вилучити із об'єкта який буде просвічуватись електронним пучком і щоб АС і ЦПЗ на поверхні МК AgBr залишались на місцях їх утворення без всяких змін. Тому слід замінити МК AgBr його пластинчатим відбитком (реплікою) з матеріалу, який має добру обволікаючу здатність і точно відтворює мікрорельєф поверхні МК AgBr

разом з АС і ЦПЗ. Репліки не повинні реагувати і змінювати свою структуру під дією електричного пучка. Там, де знаходився МК AgBr товщина репліки менша, ніж там, де його немає. Там, де товщина репліки більша, електронів крізь неї пройде менше і навпаки. Цим досягається належна передача контрасту зображення, що є на репліці та точна передача рельєфу поверхні мікрокристалів [83], [86]. Колодієва репліка дуже тонка (≈ 10 нм), в залежності від концентрації розчину [86]. Виготовлення реплік для світлочутливих МК AgBr має ряд особливостей, до опису яких ми і перейдемо.

2.4.2. Одержання емульсійних мікрокристалів AgBr із фотошару

В емульсійному фотошарі знаходяться МК AgBr, які ізольовані один від одного желатиною і створюють приблизно 40 шарів на 1 мкм [79], без контакту між ними. Желатина не дозволяє спостерігати поверхню МК AgBr в ЕМ і тому її слід відділити від МК. Желатина перешкоджає точному копіюванню рельєфу поверхні і форми МК AgBr, може спотворювати передачу реплікою початкового розміщення ЦПЗ на поверхні МК, забруднювати репліку та деформувати репліку при її висиханні. Желатина при висиханні різко зменшує свій об'єм. Тому до початку виготовлення реплік із МК AgBr слід очистити їх від желатини. Так як МК AgBr світлочутливі, то всі описані нижче операції проводились при слабкому червоному світлі.

ФСП розмірами 9×12 см² занурювали у ванночку з нагрітою до 310^0 К дистильованою водою, в якій фотошар набухав протягом 7-8 хв. Далі ФСП виймали із ванночки, відділяли весь фотошар від скляної підкладки, і опускали фотошар в пробірку з нагрітою до 310^0 К дистильованою водою. Для ферментативного переварювання желатини фотошару 9×12 см² в пробірку з фотошаром додавали ≈ 22 мг чистого трипсину і добавляли дистильовану воду в пробірку, поки загальний об'єм не стане ≈ 77 мл. Пробірку з фотошаром і трипсином витримували 17-18 хв. у теплій воді при температурі $310-313^0$ К до повного розчинення желатини трипсином з одержанням молокоподібного по

кольору розчину.

Потім пробірку з МК AgBr і розчищеною ферментом желатиною закривали пробкою і поміщали у ротор центрифуги Т-20. Центрифугування проводилось при 6-7 тисячах обертів за хвилину протягом 7-8 хв., при цьому відцентрова сила переміщувала МК AgBr до дна пробірки. Після центрифугування протягом 8 хв. воду з розчищеною желатиною обережно зливали з пробірки, а в осад з МК AgBr знову доливали дистильовану теплу воду при температурі 310-313⁰К. Центрифугування та розчинення вмісту пробірки новою порцією води повторювали 4-5 разів, в результаті чого на дні пробірки з водою одержували очищені від желатини і не засвічені МК AgBr.

2.4.3. Нанесення на предметні скельця моношару чистих емульсійних мікрокристалів AgBr

Щоб МК AgBr розміщувались окремо один від одного і кожен окремо можливо було спостерігати в ЕМ, потрібно МК нанести моношаром на предметні чисті скельця. Накладання МК AgBr один на одного або скупчення багатьох МК в одному місці на малій ділянці предметного скельця затрудняє спостереження і фотографування поверхні МК в ЕМ. Моношарове покриття поверхонь предметних скелець досягалося за допомогою пульверизатора, який струмінь дистильованої води разом з МК AgBr роздрібнював на дуже малі краплини, які попадаючи на предметне скельце, розтікалися по поверхні скельця та зливалися між собою і утворювалось моношарове розташування МК на предметному скельці. Предметні скельця очищали перед пульверизацією промивкою декілька разів розчином $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 кислоті з наступною промивкою дистильованою водою і висушували. Предметні скельця перед пульверизацією підігрівали до температури 310-313⁰К. Пульверизація виконувалась 2-3 рази поки на вигляд скельце не стане злегка помутнілим. Потім предметні скельця з нанесеним моношаром МК AgBr поміщали в захищене від світла і пилу місце на час висихання води.

2.4.4. Методика експонування білим світлом мікрокристалів AgBr, нанесених на предметні скельця

На ФСП розмірами $9 \times 12 \text{ см}^2$ одержували дві сенситограми із НЛЕГ. Після вимірювання проявлених оптичних густин D будували дві ХК і по них визначали за яким полем оптичного клину сенситометра був найбільший по величині НЛЕГ (пункт 2.2.).

Сухе предметне скельце із МК AgBr на ньому встановлювали стороною де знаходиться моношар МК при слабому червоному освітленні за допомогою спеціального зажиму, за полем ступінчатого оптичного клину, за яким одержується максимальний ЛЕГ, сенситометра ФСР-41 і експонували БС. Тривалість експозиції БС моношару МК AgBr на скельці була така сама, як і для ФСП для одержання ХК з ЕГ. Потім предметне скельце з проекспонованими БС МК AgBr вставляли у рамочку з круглим отвором і експонували ІЧ випромінюванням He-Ne лазера через світлофільтр КС-19. Рамочка рівномірно пересувалась в перпендикулярному напрямку до пучка ЛВ за допомогою спеціального пристрою (пункт 2.3.2). Експозиція МК AgBr ІЧЛВ була такою ж як і світлої полоски при одержанні НЛЕГ. Ширина обезбарвлення смуги на сенситограмі фотошару при ЕГ точно дорівнювала діаметру сфокусованого лазерного пучка. Проекспонована ділянка ІЧ світлом відмічалася вістрям голки на предметному скельці. З цієї проекспонованої БС та ІЧЛВ відміченої ділянки на предметному скельці далі знімалася репліка. Так як МК AgBr світлочутливі, то відтінювати їх вуглецем або важкими металами методом термічного розпилення в вакуумі неможливо, тому що від електричної дуги чи розжареної спіралі випромінюється світло, яке утворює на поверхні МК AgBr нові ЦПЗ в доповнення до тих, що утворилися при експонуванні їх БС в сенситометрі ФСР-41. Це вносить значні похибки в експеримент. При вивченні механізму переходу АС в КС на поверхні МК AgBr важливо знати структуру, розміри, розміщення ЦПЗ, які утворилися БС сенситометра при експозиції, яка має певні кількісні характеристики. Розпилений вуглець утворює на поверхні МК AgBr свої частинки розміром 3-6 нм, які на фотопластинці чи фотографії по зовнішньому вигляду

майже не відрізняються від частинок Ag, що затрудняє правильний аналіз по фотографії. Через це ні МК AgBr з ЦПЗ на їх поверхні ні репліки зняті з МК нами не відтінялись, а відтінення заміняли охолодженням рідким азотом. Колодієві репліки при дії на них електричного пучка нагріваються і розриваються, що небажано. Тому ми застосовували охолодження реплік рідким азотом, який заливали у термос колони мікроскопу. Від термоса охолодження до і під час фотографування холодопроводом рідкий азот поступав до столика і репліки в ЕМ (BS 613 фірми «Тесла») залишалися цілими [87], [85], [88] і ніяких домішок на поверхні між МК не утворювалось.

2.4.5. Методика відділення реплік від предметного скельця

Для дослідження механізму утворення ЦПЗ на поверхні засвічених БС та ІЧ світлом МК AgBr готувалися колодієві репліки. Колодієві репліки добре передають рельєф поверхні МК AgBr, розміри і розміщення на них ЦПЗ, АС. ЦПЗ мають розмір 2-10 нм [89] і при роздільчій здатності ЕМ (BS 613) 0,45 нм їх добре видно. Для приготування колодієвих реплік застосовували 1% розчин хімічно чистої нітроцелюлози в амілацетаті. Цей розчин слід зберігати в непрозорій посудині в захищеному від попадання світла місці при нормальній вологості повітря. Використовувалась також плавикова кислота HF, 30% розчин тіосульфату натрія в дистильованій воді, десятинормальний розчин у дистильованій воді хімічно чистого КОН, дистильована вода, спеціальна фторпластова кювета, спеціальні пінцети, поліетиленова і скляна піпетки, фільтрувальний папір. Відділення репліки від предметного скельця проводилось при малій інтенсивності червоного світла. Предметне скельце з нанесеними на нього пульверизацією і проекспонованим БС і ІЧЛВ МК AgBr повністю занурювали в розчин колодію, тримаючи скельце пінцетом і виймали його з розчину. Надлишок розчину на нижньому краю скельця забирали фільтрувальним папером. Потім це предметне скельце встановлювали в вертикальне положення і залишали на 6-8 хв. для висихання. Колодієва репліка обволікає МК AgBr з ЦПЗ і КЦ на ньому не змінюючи початкового їх розташування. Після висихання

колодієвої репліки на предметному скельці її гострим скальпелем розрізали на 9 однакових по величині квадратиків, а потім центральний квадратик вилучали. Для відділення цих квадратиків репліки від предметного скельця його поміщали у спеціальну фторпластову кюветку, (рис. 2.1.) квадратиками назовні. Кюветка має посередині квадратне заглиблення і бічний похилий круглий отвір, який виходить біля нижнього краю однієї з бічних сторін квадратного заглиблення до дна кювети. За допомогою піпетки здійснювалось введення і відсмоктування необхідних розчинів знизу предметного скельця через цей бічний канал квадратно

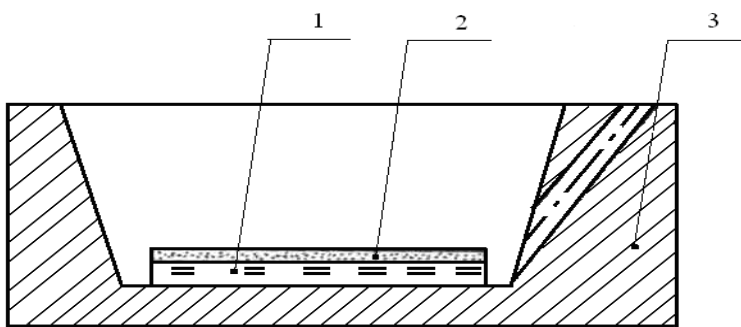


Рис. 2.1. Ванночка для приготування колодієвих реплік. 1 – предметне скельце; 2 – репліка колодієва; 3 – корпус ванночки з похилим круглим каналом

го заглиблення. Поліетиленовою піпеткою обережно наноситься капля плавикової кислоти на місце центрального видаленого квадратика на предметному скельці так, щоб вона при травленні скла поверхневим натягом злегка підняла оточуючі їх 8 квадратиків вгору від предметного скельця без натікання зверху на квадратики. Коли всі 8 квадратиків репліки стануть матового кольору, тоді через нахилений боковий канал ванночки обережно скляною піпеткою вводять дистильовану воду. Меніском води всі 8 квадратиків репліки відділяються від скельця і вони спливають на поверхню дистильованої води з кислотою HF. Піпеткою через бічний отвір відбирають частину розчину, але не допускають опускання квадратиків репліки на дно або бічну поверхню квадратного заглиблення. Для нейтралізації HF піпеткою через боковий отвір прямокутного заглиблення в кюветі вона заповнюється десятинормальним розчином КОН. Нейтралізовану HF кислоту лугом КОН через 3-4 хв. через боковий отвір піпеткою забирають з квадратного заглиблення кювети, а на її місце піпеткою вводять дистильовану воду для промивання репліки. Промивання водою роблять 3-4 рази. Щоб

розчинити МК AgBr, які прилипли до колодієвої репліки, у кювету піпеткою вводять 30% розчин тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) у воді. Срібло ЦПЗ і частинки АС залишаються в колодієвій репліці в попередньому положенні, хоч МК AgBr вже розчинився тіосульфатом і перейшов у воду. Через 3-4 хв. розчин тіосульфату натрія через боковий канал за допомогою піпетки замінюється дистильованою водою. Користуючись петлею з паладієвого дроту репліки обережно по одній переносять на поверхню дистильованої води в другій посудині. Після промивання їх виловлюють на сіточки і фільтрувальним папером забирають із репліки воду і просушують не менше години в захищеному від пилу місці. Колодієві репліки добре передають початкове положення частинок АС, КЦ і ЦПЗ, яке вони мали на поверхні МК AgBr. Якість реплік перед фотографуванням їх в ЕМ контролювалась оглядом в оптичному медичному мікроскопі. Репліка не повинна бути товщою за 20 нм і не повинна бути занадто тонкою, половина товщини репліки повинна бути більша від зміни мікрорельєфу. Для фотографування ЧС, поверхні МК AgBr, дифракції електронів від ЧС використовували ЕМ BS-613 фірми «Тесла» з роздільною здатністю не гірше 0,45 нм. Це дозволяло фотографувати ЧС розміром в діаметрі $\approx 0,8$ нм.

2.5. Методика травлення мікрочастин AgBr фотошару водним розчином тіосульфату натрію для полегшення одержання ЕГ і соляризації

В залежності від морфології отриманої поверхні хімічне травлення може бути вирівнюючим (поліруючим, шліфуючим) або вибіркоким (селективним). При вирівнюючому травленні відбувається згладжування рельєфу поверхні, зменшення її шорсткості, а при вибіркоковому травленні - збільшення неоднорідності поверхні, виявлення дефектів структури, границь двійників і доменів, розтравлювання тріщин, подряпин. Тому вибіркоче травлення монокристалів пов'язано з утворенням фігур (ямок) травлення, форма яких визначається структурою кристалу, орієнтацією поверхні, видом дефектів і складом розчину для травлення, а кількість – густиною дефектів [90].

В місцях виходу на поверхню дефектів структури (дислокацій, малокутових границь, границь зерен, мікрodefектів) утворюються так названі *фігури травлення* – ямки або горбки травлення. Тобто вибіркоче хімічне травлення не виявляє безпосередньо дефекти структури, границі двійників і доменів, а дозволяє по фігурам травлення, утвореним в результаті травлення, отримати інформацію про наявність і густину відповідних дефектів в досліджуваних кристалах [91].

При поглинанні світла в приповерхневій області напівпровідника виникають нерівноважні вільні носії струму: електрони та дірки. Якщо швидкість завершальної стадії процесу травлення залежить від концентрації неосновних носіїв струму, то при освітленні швидкість травлення збільшується. При травленні однорідно легованого рівномірно освітленого напівпровідника анодний та катодні процеси не локалізовані на поверхні і при освітленні збільшується швидкість травлення всього зразка [92].

На процес утворення ЦПЗ впливають властивості окремих МК AgBr в фотоемульсії [93]. Одним із методів дослідження ЦПЗ є процес травлення МК AgBr. При вивченні розчинення МК AgBr фотоемульсій розчином тіосульфату натрія у воді ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) можливо досліджувати світлочутливість і утворення ЦПЗ [94], [95]. При утворенні ЦПЗ структурні дефекти в кристалі відіграють важливу роль, а травлення поверхонь МК фотоемульсії розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ впливає на їх утворення [96], [97]. Травлення мікрокристалів фотошару змінює умови утворення ЦПЗ. Тіосульфат натрію є не тільки розчинником кристалів AgBr, а одночасно каталізатором десенсибілізації. ЕГ і соляризація досить легко одержується на травлених фотоемульсіях. Застосовувались різні концентрації розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у воді (3-9%) стандартного фіксажу (концентрація 250 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 л дистильованої води) і значний інтервал часу травлення (0,5-12 хв.). ФСП оброблялись шляхом повного занурення їх на заданий час в проточний розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у воді, потім ретельно промивались в дистильованій воді та швидко просушувались, а потім засвічувались БС та ІЧ світлом у сенситометрі ФСР 41, як описано в пункті

2.2.

Проявлення проводилось в проявнику К.В. Чібісова з наступним промиванням, закріпленням і кінцевим промиванням при температурі $293 \pm 0,1$ К. Після висушування цих ФСП вимірювалась оптична проявлена густина D кожного поля сенситограми мікрофотометром МФ 2. По результатам вимірювань будувались дві ХК для дослідження ЕГ. При дослідженні утворення ЦПЗ в умовах соляризації використовували 50% розчин тіосульфату натрію у воді від закріплювача (концентрації 250 г тіосульфату натрію на 1 л води), а решта операцій проводилась аналогічно як і при ЕГ. Природа ЕГ і соляризації на травлених тіосульфатом натрію фотошарах буде розглянуто в четвертому та п'ятому розділі.

2.6. Методика створення системи диференціальних рівнянь для дослідження кінетики росту згустків Ag за допомогою комп'ютерної моделі

Створення теоретичних обчислювальних моделей складних фізичних процесів є новим напрямком в фізиці [98, с. 20], [99]. Багатовимірні задачі, задачі із великим числом аргументів, квантово-механічні задачі можливо розв'язувати за допомогою МКМ. Таке моделювання не може замінити реальні експериментальні дослідження, але воно дає великі додаткові можливості вивчення кінетики процесів всередині МК AgBr, чого не можуть дати інші методи. МКМ дозволяє штучно відтворити процеси в емульсійних МК AgBr та на їх поверхні під дією ЛВ без впливу побічних факторів, які завжди є в реальному досліді. Також МКМ дозволяє проконтролювати правильність теоретичного опису фотопроцесів, глибше проникнути в суть явища, яке досліджується. Крім того, МКМ дозволяє усунути обмеження і наближення теоретичного опису фізичного процесу та дослідити його з урахуванням впливу багатьох важливих факторів, які не враховує або обмежено враховує теоретичне дослідження [98, с. 20].

Нелінійні фізичні процеси описуються нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку і вище. Розв'язок і аналіз таких рівнянь класичними аналітичними методами дуже складний і надзвичайно трудомісткий. Наближені

чисельні методи дозволяють розв'язати задачу різницевої формі.

Для дослідження кінетики переходу згустків АС в КС при дії ЛВ на МК AgBr фотошару була взята за основу система диференціальних рівнянь (8) з [57].

Будемо вважати кожен частинку Ag кулею радіуса R, яка росте за рахунок потоків іонів і поляризованих атомів. Під дією ЛВ виникає багато зростаючих ЧС в приповерхневому шарі МК AgBr. Нехай $2R_m$ - середня відстань між двома центрами. Притягання іонів Ag^+ і атомів Ag до згустку, який росте, генерується потоком, густина якого на початку рівна

$$J_i = n_i D_i F_i (k_b T)^{-1}, \quad J_a = n_a D_a F_a (k_b T)^{-1},$$

де n_i, n_a – кількість блукаючих іонів Ag^+ і атомів Ag в одиниці об'єму МК при $T = 300$ К;

D_i, D_a – коефіцієнти дифузії в МК іонів Ag^+ і атомів Ag ($D_i = D_a = D$);

F_i – сила, яка діє на Ag^+ зі сторони електрона який закріпився;

F_a – сила електрон-дипольної взаємодії між електроном, який закріпився і поляризованим атомом Ag;

k_b – стала Больцмана.

Приймаючи до уваги, що притягання електрона, який закріпився на центрі, до іонів і поляризованих атомів Ag змінюється нейтралізованим станом центру, який зберігається певний час до захоплення нового електрона, вирази для сили F_a, F_i домножуємо на частину часу, проведеного частинкою в зарядженому стані:

$$F_i = \tau_i k e^2 / ((\tau_i + \tau_e) R^2), \quad F_a = \alpha \tau_i k e^2 / ((\tau_i + \tau_e) R^5),$$

де $k = 9 \cdot 10^9$ м/Ф,

e – заряд електрона;

τ_i – час до захоплення іона Ag^+ електроном, який закріпився у пастці;

τ_e – час до захоплення пасткою електрона, який виник;

α – поляризуємість атома Ag.

Дрейфові потоки на частинку, яка росте, викликають перерозподіл іонів всередині кулі. Тому $J_i = -D_i \text{grad}(n_i) + n_i D_i F_i (k_b T)^{-1}$, $J_a = -D_a \text{grad}(n_a) + n_a D_a F_a (k_b T)^{-1}$. Швидкість росту частинок визначається рівнянням балансу мас

$$\frac{dR}{dt} = - \frac{J_i(t,r) + J_a(t,r)}{n_R} \Big|_{r=R(t)},$$

де n_R – концентрація атомів в частинці Ag, яка росте.

$$\text{Рівняння } dn_i/dt = \sigma_v - \chi_{ie} n_i n_e - 4\pi R^2 |J_i| / (4\pi R_m^3/3 - 4\pi R^3/3) \quad (2.1)$$

визначає зміну в часі концентрації іонів Ag^+ . σ_v – це кількість іонів Ag^+ , які виникли під дією ЛВ в одиниці об'єму МК AgBr за 1 с. Доданок $-\chi_{ie} n_i n_e$ описує рекомбінацію іонів Ag^+ з рухливими електронами під час руху до пасток, утворюючи атоми Ag, які ще не приєдналися до згустку. Останній доданок описує приріст об'єму згустків Ag за 1 с за рахунок приєднання атомів Ag, що утворилися від електронів, що закріпилися на пастках і блукаючих іонів Ag^+ . Для такого опису потік іонів на зростаючий згусток ділиться на різницю між максимальним об'ємом, і об'ємом згустку в даний момент часу.

$$\text{Рівняння } dn_a/dt = \sigma_v - \chi_{ie} n_i n_e - 4\pi R^2 |J_a| / (4\pi R_m^3/3 - 4\pi R^3/3) \quad (2.2)$$

визначає зміну концентрації атомів Ag в одиниці об'єму МК AgBr за 1 с, які утворилися при рекомбінації іонів і електронів. Перший доданок $-\chi_{ie} n_i n_e$ визначає, що деякі іони Ag^+ рекомбінують з рухливими електронами під час руху до пасток, утворюючи атоми Ag, які ще не приєдналися до згустку. Наступний доданок описує, що деяка частина атомів Ag поляризується і притягується полем електрона, який закріпився, і йде на зростання об'єму згустків Ag за 1 с.

$$\text{Рівняння } dn_e/dt = \sigma_v - \chi_{ie} n_i n_e - \chi_{he} n_h n_e - n_e/\tau_e \quad (2.3)$$

визначає зміну концентрації електронів. σ_v – це кількість електронів, які виникли під дією ЛВ в одиниці об'єму МК AgBr за 1 с. Другий доданок $-\chi_{ie} n_i n_e$ визначає рекомбінацію електронів з частиною іонів Ag^+ , третій доданок $-\chi_{he} n_h n_e$ визначає рекомбінацію електронів з дірками, останній доданок визначає $-n_e/\tau_e$ захоплення

частини електронів пастками за 1 с.

$$\text{Рівняння } dn_h/dt = \sigma_v - \chi_{he} n_h n_e \quad (2.4)$$

описує зміну концентрації дірок, які утворилися під дією світла в одиниці об'єму МК AgBr. σ_v описує число дірок, які виникли під дією ЛВ в одиниці об'єму МК AgBr за 1 с. Доданок $-\chi_{he} \cdot n_h \cdot n_e$ визначає рекомбінацію електронів з дірками.

Зроблено припущення $\chi_{ie} = \chi_{he}$, де χ_{ie} – описує частоту рекомбінацій блукаючих іонів Ag^+ і електронів, χ_{he} – описує частоту рекомбінацій блукаючих електронів з дірками. Підставляючи вирази для J_a , J_i і враховуючи перехід від R до V і $\gamma = 4\pi D k_e^2 (k_b/T)^{-1}$, $\xi = \chi_{ie} \tau_e$, з рівнянь 1-4 отримали систему рівнянь (2.5):

$$\begin{cases} dn_i/dt = (\sigma_v (\xi n_h + 1) / (1 + \xi(n_i + n_h))) - (\gamma n_i / (V_m - V)); \\ dn_a/dt = (\sigma_v \xi n_i / (1 + \xi(n_i + n_h))) - (\gamma n_a 4\pi\alpha / (3V(V_m - V))); \\ dn_h/dt = \sigma_v (\xi n_i + 1) / (\xi(n_i + n_h) + 1); \\ dV/dt = (\gamma(n_i + 4\pi\alpha n_a / 3V) / n_R). \end{cases} \quad (2.5)$$

Для розробки обчислювальної моделі використовувалася мова програмування Turbo-Pascal 7.0 і персональний ЕОМ Асер. Машинний нуль цієї ЕОМ був рівний 10^{-20} . Для обчислень застосовувалися методи Рунге-Кутта 4-го порядку [100, с. 19-24].

2.7. Методика підрахунку сумарного часу дії імпульсного лазерного випромінювання на МК AgBr фотошару

В дослідженнях застосовували лазер з $\lambda = 850$ нм потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі при тривалості прямокутного по формі імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с і темновими паузами між імпульсами тривалістю $6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ с. Частоту слідування імпульсів можливо було регулювати в межах від 0,5 до 17 кГц. Сумарний час дії імпульсного ЛВ (без врахування часу темнових пауз) з урахуванням тривалості часу одного імпульсу, частоти імпульсів протягом 1 с і кількості секунд безперервного експонування фотошару пучком ЛВ обраховувався так. За 20 хв.

безперервної дії імпульсного ЛВ на фотошар при частоті слідування імпульсів $f = 10$ кГц сумарний час експозиції дорівнює $t_e = t_{имп} \cdot f \cdot t_{заг} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ с} \cdot 10000 \text{ с}^{-1} \cdot 20 \cdot 60 \text{ с} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1200 \text{ с} = 2400 \cdot 10^{-3} = 2,4 \text{ с}$, а при загальному часі дії ЛВ на фотошар протягом 45 хв. при частоті слідування імпульсів $f = 13,5$ кГц сумарний час експозиції фотошару дорівнює: $2 \cdot 10^{-7} \text{ с} \cdot 13500 \text{ с}^{-1} \cdot 45 \cdot 60 \text{ с} = 27000 \cdot 10^{-7} \cdot 2700 \text{ с} \approx 7,3 \text{ с}$.

Висновки до розділу 2

Детально описано комплекс методик дослідження механізму переходу аморфного срібла в кристалічний стан в умовах ефекту Гершеля і соляризації.

Описаний основний метод дослідження фотоемульсійних шарів – сенситометричний метод з використанням як теплових, так і лазерних джерел світла. Описана методика засвічування сенситограми лазерним світлом при нормальному лазерному ефекті Гершеля за допомогою спеціального пристрою.

Детально описано методику виготовлення колодієвих реплік з чистих не проявлених МК AgBr та охолодження реплік рідким азотом для дослідження їх в електронному мікроскопі BS-613 фірми «Тесла». Описано методику травлення МК AgBr фотошару водним розчином тіосульфату натрію для дослідження природи ефекта Гершеля і соляризації на травлених AgBr кристалах.

Розглянуто методику дослідження кінетики утворення центрів прихованого зображення з аморфного срібла в коагуляційних центрах при нормальному лазерному ефекті Гершеля за допомогою математичної комп'ютерної моделі. Описано спосіб дослідження механізму переходу аморфного срібла в коагуляційному центрі в кристалічні центри прихованого зображення при нормальному лазерному ефекті Гершеля.

Цей комплекс методик дозволяє дослідити умови переходу аморфного срібла в коагуляційних центрах в кристалічний стан під дією світла на поверхні напівпровідникових МК AgBr з використанням законів нелінійної оптики в умовах лазерного ефекта Гершеля і лазерної соляризації.

Отже, запропоновано комплексний спосіб дослідження МК AgBr чотирма різними методами, за допомогою яких можна здійснити поставлені задачі дослідження. Отже корисним є метод дослідження утворення центрів прихованого зображення за допомогою коагуляційних центрів, відкритих професором В.К. Милославським і Л.О. Агеєвим.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ УТВОРЕННЯ КОАГУЛЯЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ І ЦЕНТРІВ ПРИХОВАНОГО ЗОБРАЖЕННЯ ПІД ДІЄЮ ІНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СВІТЛА В УМОВАХ НОРМАЛЬНОГО І ПОЗИТИВНОГО ЛАЗЕРНИХ ЕФЕКТІВ ГЕРШЕЛЯ

Використання лазерів передбачає дію на світлочутливі фотошари потоків ЛВ великої інтенсивності і значної напруженості ЕП в пучку (в порівнянні з величиною внутрішньоатомного поля $\epsilon_a \sim 10^9$ В/см [101, с. 128]). Закони лінійної оптики застосовні до “не лазерних” джерел світла, напруженість ЕП в яких становить $E = 10^{-1}-10$ В/см [101, с. 128]. Закони ж нелінійної оптики застосовні до пучків ЛВ, напруженість ЕП в яких становить $E = 10^2-10^7$ В/см [101, с. 128].

Для дослідження НЛЕГ використовувалися 1) GaAs лазер потужністю 4 Вт з $\lambda = 850$ нм з ІРГВ і 2) He-Ne лазер ЛГ-126 потужністю $P = 10$ мВт з $\lambda = 1150$ нм з НРГВ. Знайдемо величину напруженості ЕП в пучках діаметром d і потужністю P цих лазерів з формули [72] :

$$E = \sqrt{4P/\pi d^2 \epsilon_0 c} \quad (3.1)$$

для значень $P = 4$ Вт, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл/В·м, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, $\pi = 3,14$, і $d_1 = 0,4$ см, $d_2 = 0,1$ см, $d_3 = 0,05$ см одержуємо відповідно напруженості $E_1 = 1,1 \cdot 10^2$ В/см; $E_2 = 4,4 \cdot 10^2$ В/см; $E_3 = 8,76 \cdot 10^2$ В/см, а для газового лазера ЛГ-126 з параметрами $P = 10$ мВт, $\lambda = 1150$ нм, $d_4 = 0,3$ см одержуємо значення $E_4 = 1,3 \cdot 10^2$ В/см.

Для дослідження ПЛЕГ застосовували лазери з НРГВ з пучками діаметром $d = 0,3$ см з такими потужностями та довжинами хвиль: 1) $P_1 = 10$ мВт, $\lambda = 490$ нм, $\lambda = 850$ нм, $\lambda = 633$ нм, та 2) $P_2 = 2,5$ мВт, $\lambda = 633$ нм, 3) $P_3 = 0,98$ мВт, $\lambda = 633$ нм, 4) $P_4 = 3$ мВт, $\lambda = 325$ нм. Відповідні напруженості ЕП в пучках ЛВ цих лазерів становлять: $E_1 = 2,3 \cdot 10^2$ В/см; $E_2 = 1,15 \cdot 10^2$ В/см; $E_3 = 0,72 \cdot 10^2$ В/см; $E_4 = 1,26 \cdot 10^2$ В/см.

Такі значення напруженості ЕП $\sim 10^2$ В/м належать до області нелінійної оптики і можуть якісно змінити умови утворення КЦ і ЦПЗ в фотошарах. Отже

потрібно досліджувати умови переходу АС в КС з урахуванням законів нелінійної оптики.

Спочатку розглянемо умови, в яких утворюються частинки АС в матриці AgBr під дією світла. Детальний кількісний опис умов росту згустків Ag в часі на МК AgBr під дією ЛВ для різних довжин хвиль, потужностей і режимів ЛВ доцільно виконати з допомогою обчислювального експерименту в рамках різних КМ. Знаючи розміри частинок АС в часі, можливо робити висновки про можливість переходу частинок АС певних розмірів в кристалічні. Тому розглянемо КМ кінетики утворення і росту згустків Ag під дією одного пучка ЛВ з різними параметрами.

3.1. Дослідження кінетики утворення і росту згустків Ag, створених лазерним світлом на мікрокристалах AgBr, за допомогою комп'ютерної моделі

AgHal є фоточутливими напівпровідниками [102], які широко використовуються в виробництві фотографічних емульсій [12] і також перспективні для використання в нелінійній оптиці [103]. Матеріали на основі AgHal за сукупністю фотографічних характеристик (чутливість, роздільна здатність, контрастність, збережувальність) не мають собі рівних серед інших реєструючих середовищ [104]. Проявлювані ЦПЗ як кристалічні ЧС [12], є основними носіями інформації в фотографії. Головним фактором при виникненні фотостимульованої нуклеації є збільшення енергії взаємодії між атомами і молекулами, які утворюють пересичену систему в стані електронного збудження [102]. При перевищенні зростаючим кластером Ag деякого критичного розміру з'являється металічна фаза срібла.

За теорією Герні-Мотта [61, с.78-79], [12] при поглинанні n фотонів n -кратно повторюється реакція $e^- + Ag_0^+ \rightarrow Ag$, що приводить до агрегації з виникненням кластера Ag_n . Енергетичних характеристик згустка Ag для великих n ця теорія не надає. Термодинамічна теорія фотографічного процесу Галашина [61,

с.83-86], [12], [105] також не містить опису конкретного механізму агрегування Ag типу Герні-Мотта [102]. Не існує теорії, яка б кількісно описувала енергетичні характеристики мезоскопічної системи, якою є багатоатомний згусток АС і механізм переходу цих згустків з неупорядкованого стану у впорядкований.

Тому незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню AgHal, дослідження кінетики росту згустків Ag під дією ЛВ з різними енергетичними характеристиками є актуальною задачею, оскільки параметри ЛВ (довжина хвилі, потужність, експозиція) впливають на енергетичні характеристики згустків Ag. Ці дані могли б бути використані при побудові теорії, яка б описувала кількісно енергетику утворення згустків Ag і їх розпад або кристалізацію під дією світла при сталій температурі $T = 300 \text{ K}$, діаметрі пучка ЛВ $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ і інших сталих умовах.

КМ дає можливість штучно відтворити процеси, які відбуваються всередині емульсійних МК AgBr та на їх поверхні під час різної експозиції їх пучком ЛВ різної потужності з різними довжинами світлових хвиль.

Для обчислень за основу було взято базову модель, описану в роботі [57]. Досліджувалися ФСП для наукових і технічних цілей. В роботі [23] було описано наступний механізм утворення ЦПЗ. Під час експозиції МК AgBr в фотошарі утворюються іони Ag^+ , дірки та фотоелектрони. Останні можуть захоплюватися ЦЧ, що знаходяться в основному в приповерхневому шарі МК. Під час другого визрівання на поверхні МК AgBr утворюються атоми Ag. Під дією ЕП фотоелектрона, який закріпився на ЦЧ, атоми вільного Ag перетворюються в електричні диполі, які одночасно з іонами Ag^+ можуть рухатися до зарядженого ЦЧ, що призводить до збільшення його розмірів. Міжвузловий іон Ag^+ , що підійшов, нейтралізує закріплений електрон і утворює кластер, який може зростати шляхом захоплення наступних (другого, третього і т. д.) фотоелектронів і приєднання крім іонів Ag^+ атомів Ag у формі диполів. Так кластер доростає до величини, коли можливе утворення критичного зародку, здатного самовільно рости. Застосуванням ЕММ було показано, що ЦПЗ складаються з декількох сотень атомів Ag, що утворилися в основному на поверхні МК AgBr [89].

Утворені при фотолізі МК AgBr дірки, фотоелектрони та іони Ag^+ можуть рекомбінувати [106]. Цей механізм ми візьмемо за основу і будемо моделювати кінетику росту згустків Ag під дією ЛВ різних параметрів. Детальний опис створення базової КМ у вигляді системи диференціальних рівнянь для дослідження кінетики утворення росту згустків Ag знаходиться в дисертаційній роботі автора в Розділі 2. Удосконалена автором даної дисертаційної роботи КМ розглядається нижче.

В роботі [107] здобувач особисто удосконалив програмну КМ, що описує кінетику утворення згустків Ag, на МК AgBr для одного лазерного пучка.

Для дослідження кінетики росту згустків Ag на МК AgBr з ФСП і інших параметрів застосовували такі лазери з довжиною хвилі і потужністю: $\lambda = 490$ нм, $P = 10$ мВт; $\lambda = 633$ нм, $P = 0,98$ мВт, $P = 2,5$ мВт, $P = 10$ мВт; $\lambda = 850$ нм, $P = 10$ мВт, які є газовими лазерами і працюють в безперервному режимі генерації ЛВ. Світло цих лазерів при засвічуванні ФСП, створює на ній проявлюване зображення. Потужність лазера обраховувалась по формулі

$$P = N h \nu = N h c / \lambda, \quad (3.2)$$

де в нашому випадку N – кількість фотонів лазерного випромінювання, яке за 1 с попадає на один МК AgBr ($1 \times 1 \times 0,1$ мкм³) площею 10^{-12} м²;

h – стала Планка;

c – швидкість світла у повітрі;

λ – довжина лазерної світлової хвилі.

Початкові умови для розв'язання системи диференціальних рівнянь були такі: $n_i = 0$, $n_a = 10^{24}$ м⁻³, $n_h = 0$, $R = 1,44 \cdot 10^{-10}$ м. Для лазерів з таблиці 3.1 обчислювалися значення σ_v – кількість іонів, які утворилися під дією світла і кількість звільнених дірок і електронів в одиниці об'єму МК AgBr за 1 с. Для знаходження значень σ_v спочатку обчислювали кількість квантів ЛВ за 1 с з таблиці 3.1 по формулі

$$N = \eta P \lambda / hc, \quad (3.3)$$

де h – постійна Планка;

c – швидкість світла в повітрі;

$\eta = 0,5$ – ККД.

Використовуючи значення площі пучка ЛВ діаметром $3 \cdot 10^{-3}$ м, значення площі умовного мікрокристалу (розміром $0,5 \times 0,5$ мкм²) і N через пропорцію визначали кількість квантів, які упали на площу одного умовного мікрокристалу, а потім визначали кількість квантів, які упали на об'єм умовного мікрокристалу розміром $0,5$ мкм \times $0,5$ мкм \times $0,1$ мкм.

Обраховані значення σ_V для відповідних лазерів №1-6 наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Значення довжин хвиль і потужностей одного лазерного пучка по чергово використаних в моделі росту згустків Ag.

№ п/п	λ , нм	P, мВт	Режим	σ_V , м ⁻³ с ⁻¹
1	490	10	Неперервний	$7 \cdot 10^{28}$
2	633	0,98		$2,3 \cdot 10^{27}$
3	633	2,5		$6 \cdot 10^{27}$
4	633	10		$23 \cdot 10^{27}$
5	850	10		$3 \cdot 10^{28}$
6	325	3		$14 \cdot 10^{27}$

При таких значеннях σ_V і всіх інших однакових параметрах обчислювальна КМ дозволила отримати такі результати:

1) Об'єм згустків Ag малий і однаковий в інтервалі часу експозицій 10^{-8} с- 10^{-5} с як для $\lambda = 490$ нм, так і для $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 850$ нм при потужності 10 мВт (рис. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4).

2) При часі експозиції 10^{-5} с криві об'єму згустків Ag розділяються на три криві. Криві для $\lambda = 850$ нм, $\lambda = 633$ нм, близько розташовані, хоч потужність ЛВ $P = 10$ мВт однакова (рис. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4).

3) В інтервалі часу експозицій 10^{-5} с - 10^{-1} с згустки Ag від квантів світла $\lambda = 490$ нм

утворюються раніше ніж для згустків Ag від квантів світла $\lambda = 850$ нм, $\lambda = 633$ нм (а отже, швидше доростають до розміру, при якому можлива кристалізація згустків Ag), а після часу $t = 10^{-1}$ с згустки залишаються майже сталі за величиною.

4) Об'єм згустків Ag для світла з $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 850$ нм при однаковій потужності $P = 10$ мВт збільшується протягом інтервалу часу експозицій від 10^{-5} с - 10^{-1} с (рис. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4). Більше нагрівання лазерним світлом з $\lambda = 850$ нм і $P = 10$ мВт, ніж світлом з $\lambda = 633$ нм і $\lambda = 490$ нм, атомів, іонів Ag і дірок приводить, імовірно, до більшого їх збудження і зростання їх рухливості. Тому криві для $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 850$ нм при однаковій потужності $P = 10$ мВт обох лазерів майже співпадають, хоч енергія фотона для $\lambda = 633$ нм рівна $E = 3,137 \cdot 10^{-19}$ Дж, а для $\lambda = 850$ нм менша і рівна $E = 2,3 \cdot 10^{-19}$ Дж. ІЧЛВ з $\lambda = 850$ нм більш інтенсивніше нагріває АС і напівпровідниковий МК AgBr. Рухливість іонів Ag із збільшенням температури зростає і вони можуть частіше попадати у вакантні місця, що може привести до переходу Ag в КС. Це узгоджується з даними таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Залежність діаметра d ($d_{кр} = 1$ нм) згустка срібла, об'єму згустка срібла V_{min} , V_{max} і стану згустку срібла S (А – аморфний, К – кристалічний) від різних довжин світлових хвиль λ , потужностей P , і експозицій t_{min} , t_{max} для одного лазерного пучка

№ п/ч	λ , нм	P , мВт	t_{min} , с	V_{min} , M^3	d , нм	S	t_{max} , с	V_{max} , M^3	d , нм	S
1	490	10	10 ⁻⁵	$1,8 \cdot 10^{-25}$	$7,0 > d_{кр}$	К	0,5	$4 \cdot 10^{-24}$	$19,68 > d_{кр}$	К
2	633	0,98		$1,0 \cdot 10^{-27}$	$0,576 < d_{кр}$	А		$6,7 \cdot 10^{-27}$	$2,34 > d_{кр}$	
3	633	2,5		$1,6 \cdot 10^{-26}$	$3,13 > d_{кр}$	К		$4,2 \cdot 10^{-25}$	$9,28 > d_{кр}$	
4	633	10		$6,2 \cdot 10^{-26}$	$4,91 > d_{кр}$			$2,8 \cdot 10^{-24}$	$17,48 > d_{кр}$	
5	850	10		$8,2 \cdot 10^{-26}$	$5,39 > d_{кр}$			$3,2 \cdot 10^{-24}$	$18,25 > d_{кр}$	
6	325	3,0		$3,8 \cdot 10^{-26}$	$4,17 > d_{кр}$			$2 \cdot 10^{-24}$	$15,64 > d_{кр}$	

5) В інтервалі часу експозицій 10^{-8} с- 10^{-5} с згустки Ag сталі за розмірами і не кристалічні, оскільки при таких часах експозиції ЦПЗ не утворюються і криві співпадають. В інтервалі часу експозиції від 10^{-5} с- 10^0 с криві утворення атомів від ЛВ з $\lambda = 633$ нм і $\lambda = 490$ нм при однаковій потужності обох лазерів $P = 10$ мВт не

співпадають, а від $\lambda = 633$ нм і $\lambda = 850$ нм співпадають. Кількість утворення атомів іде повільніше для $\lambda = 490$ нм і їх менше за кількістю, оскільки крива іде вище. ІЧ світло з $\lambda = 850$ нм має більше теплове збудження атомів Ag, їх рухливість зростатиме, і криві $\lambda = 633$ нм $P = 10$ мВт і $\lambda = 850$ нм $P = 10$ мВт майже співпадають. Лазерне світло $\lambda = 633$ нм $P = 10$ мВт також може створювати тепло, але менше, ніж ІЧ з $\lambda = 850$ нм $P = 10$ мВт. Збуджені атоми Ag в формі диполів притягуватимуться до заряджених електронами згустків, збільшуючи їхній об'єм.

В інтервалі часу експозиції 10^{-8} с- 10^{-2} с лазерним світлом з $\lambda = 490$ нм, $\lambda = 633$ нм і $\lambda = 850$ нм з однаковою потужністю $P = 10$ мВт майже лінійно відбувається зменшення кількості іонів Ag^+ . Лазерне світло з $\lambda = 633$ нм і $\lambda = 850$ нм утворюють дещо більшу кількість іонів Ag^+ , так що ці криві ідуть нижче кривої для $\lambda = 490$ нм. Криві для іонів Ag^+ від $\lambda = 633$ нм і $\lambda = 850$ нм при однаковій потужності $P = 10$ мВт майже співпадають. В інтервалі часу експозиції 10^{-3} с- 10^{-2} с для $\lambda = 490$ нм $P = 10$ мВт кількість іонів є сталою величиною, а для $\lambda = 633$ нм $P = 10$ мВт і $\lambda = 850$ нм $P = 10$ мВт лінійно зменшується. В інтервалі часу експозиції 10^{-1} с-1с кількість іонів Ag^+ збільшується, оскільки частина електронів витратилася на утворення атомів Ag за формулою $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$, а частина витратилася на утворення молекул Br_2 із двох атомів бромю і двох електронів з протилежними спінами [77, с.115]. Так утворився надлишок вільних іонів Ag^+ .

Графіки утворення дірок, створених пучком ЛВ з $\lambda = 633$ нм, $\lambda = 850$ нм та $\lambda = 490$ нм при однаковій потужності лазерів $P = 10$ мВт, показують, що в інтервалі часу експозиції від 10^{-8} с- 10^{-3} с для трьох пучків ЛВ відбувається лінійне зменшення кількості дірок. Квант енергії для ЛВ з $\lambda = 490$ нм, $P = 10$ мВт має більшу енергію, ніж квант світла з $\lambda = 633$ нм, $P = 10$ мВт чи $\lambda = 850$ нм. Тому кількість дірок від $\lambda = 490$ нм утворюється дещо менше, і крива іде вище кривих для $\lambda = 633$ нм, $\lambda = 850$ нм $P = 10$ мВт. В інтервалі часу експозиції 10^{-3} с- 10^{-2} с кількість дірок (атомів бромю) зменшується, оскільки із двох атомів Br утворюється молекула Br_2 . В інтервалі часу від 10^{-2} с-1с кількість дірок майже однакова, завдяки більшому збудженню дірок від тепла ЛВ з $\lambda = 850$ нм $P = 10$ мВт (криві з $\lambda = 633$ нм, $\lambda = 850$ нм з однаковими потужностями $P = 10$ мВт майже

співпадають).

При дослідженні кінетики росту об'єму згустків Ag при дії на них ЛВ різної потужності і довжини світлових хвиль виявилось, що різні за потужністю і довжиною хвилі світла кванти можуть подолати ТБН 5,5 еВ, і можлива кристалізація згустків Ag відбуватиметься не одночасно. В інтервалі часу експозиції 10^{-8} с- 10^{-5} с об'єм згустків Ag однаковий для всіх лазерів і вони знаходяться в аморфному стані (табл. 3.2). В інтервалі часу від 10^{-5} с-1с згустки мають об'єм, при якому можливий перехід в КС, і збільшується найповільніше об'єм згустків для $\lambda = 633$ нм і $P = 0,98$ мВт, потім для $\lambda = 633$ нм і $P = 2,5$ мВт. Далі дещо швидше іде зростання об'єму згустків при дії ЛВ з $\lambda = 325$ нм і потужністю $P = 3$ мВт та з найбільшою енергією кванта. Криві об'єму згустків для $\lambda = 633$ нм, $\lambda = 850$ нм майже співпадають. Найінтенсивніше зростання об'єму згустків відбувається для лазера синього світла з $\lambda = 490$ нм і потужністю $P = 10$ мВт. ФСП найбільш світлочутлива до синього світла. Поверхнева густина світлової енергії впливає на можливість подолання ТБН 5,5 еВ. КМ обчислювала розміри згустків мінімального і максимального об'єму, які вносились в таблицю 3.2.

Отже з вищесказаного випливає, що при попаданні квантів ЛВ на МК AgBr відбувається одночасна взаємодія між іонами Ag^+ і електронами, яка веде до утворення нових атомів Ag і утворення згустків Ag, утворення молекул бромиду з іонізованих атомів бромиду.

В [26] встановлено, що на утворення кристалічних зародків Ag нової фази необхідна критична кількість поглинутих фотонів. Збільшення кількості поглинутих фотонів приводить до збільшення кількості іонів Ag^+ і електронів, що буде приводити до утворення більшої кількості атомів срібла $Ag^+ + e \rightarrow Ag$. Кількість АС на поверхні МК AgBr буде збільшуватись і збільшується імовірність переходу цього срібла в КС. А збільшення кількості ЦПЗ на поверхні МК AgBr приведе до збільшення світлочутливості.

Із зростанням ступеня пересичення щодо вільного Ag, число зародків і їхній розмір збільшується, що і призводить до зниження величини ТБН. Під дією

інтенсивного ЛВ здійснюється збудження атомів Ag і їх іонізація. Електронно-збуджений стан атомів і молекул призводить до збільшення сил взаємодії між атомами, що зміщує рівновагу в напрямку утворення зародків більшого розміру аж до утворення зародків кристалічних розмірів в точці перетину чотирьох кривих.

При розгляді цих кривих виявлено їх точку перетину. В цій точці є перехід АС в КС.

В цей час ЕОМ видавала мінімальний розмір кристалічного згустку Ag. Але точка перетину кривих (N_i - кількість іонів Ag^+ на поверхні одного МК AgBr, N_a - кількість атомів Ag на поверхні одного МК AgBr, V - об'єм згустку Ag на поверхні одного МК AgBr, N_d - кількість дірок на поверхні одного МК AgBr) рухалась по вісі часу експозиції $-30 \cdot \lg(t)$ для лазерів малої потужності в бік збільшення часу ($3,36 \cdot 10^{-2}$ с до $1,3 \cdot 10^{-2}$ с), а для лазерів більшої потужності в бік меншого часу ($5,8 \cdot 10^{-3}$ с), що вказує на сталу енергії кристалізації мінімальних згустків. В момент часу перетину кривих ПЕОМ фіксувала час перетину і числові значення N_i , N_a , V , N_d .

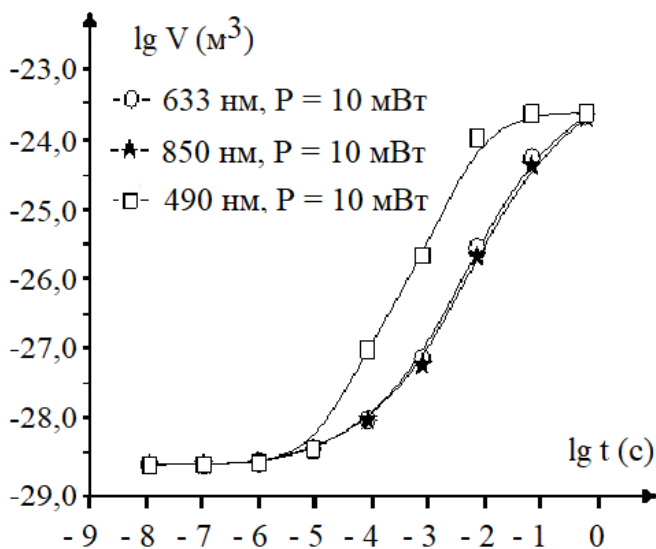


Рис. 3.1 Кінетика росту згустків Ag, створених дією ЛВ різних довжин хвиль на МК AgBr за допомогою ПЕОМ. На рисунку показані хід кривих об'єму. Крива: 1 – відповідає $\lambda = 633$ нм $P = 10$ мВт (\circ), 2 – відповідає $\lambda = 490$ нм $P = 10$ мВт (\square), 3 – відповідає $\lambda = 850$ нм $P = 10$ мВт (\star)

На рис. 3.1 а) видно, що при досягненні експозиції $t = 10^{-2}$ с дії ЛВ з $\lambda = 633$ нм і потужності $P = 10$ мВт згусток доростає до розмірів, коли можлива кристалізація АС.

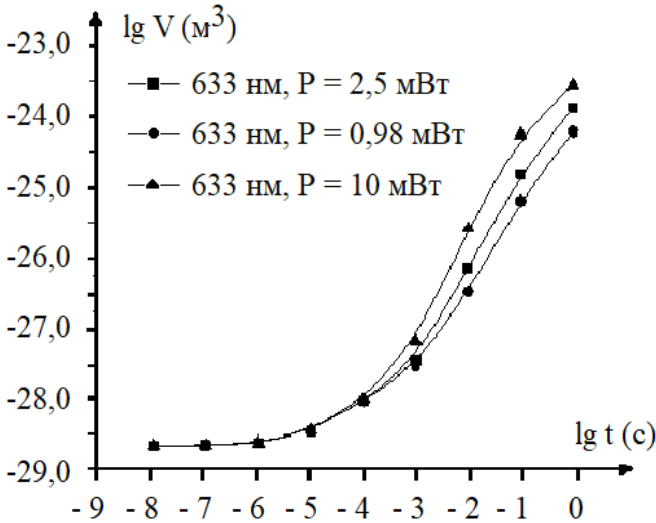


Рис. 3.1 а) Кінетика росту згустків Ag, створених дією ЛВ різної потужності на МК AgBr за допомогою ПЕОМ. На рисунку показаний хід кривих об'єму згустка Ag. Крива: 1 відповідає $\lambda = 633$ нм $P = 0,98$ мВт (\circ), 2 відповідає $\lambda = 633$ нм $P = 2,5$ мВт (\square), 3 відповідає $\lambda = 633$ нм $P = 10$ мВт (\blacktriangle).

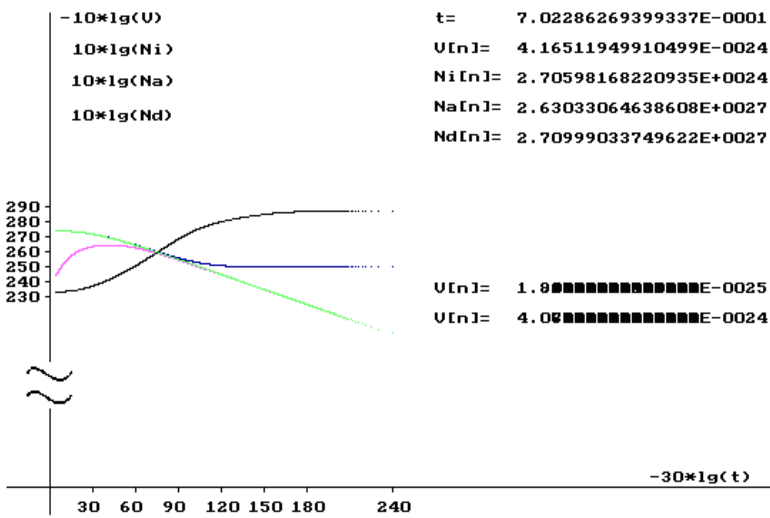


Рис. 3.2. Теоретичні часові залежності N_i (рожева крива), N_a (синя крива), N_d (зелена крива), V (чорна крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП при засвічуванні її ЛВ з $\lambda = 490$ нм та світлової потужності $P = 10$ мВт.

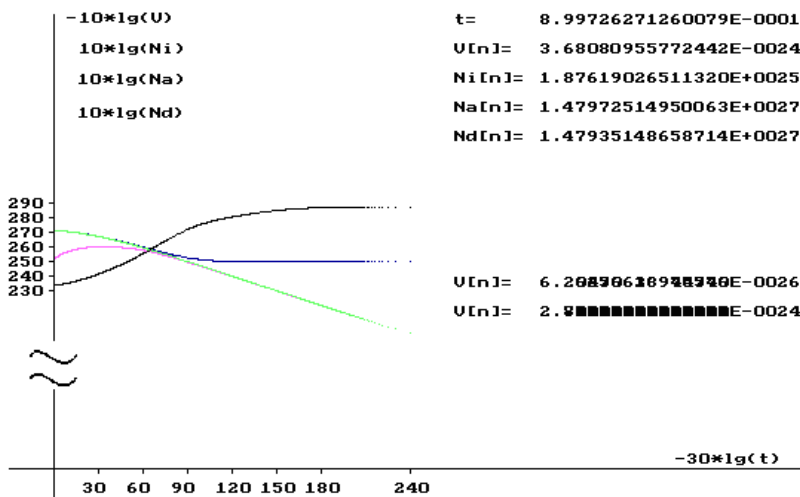


Рис. 3.3. Теоретичні часові залежності V (чорна крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), N_d (зелена крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП при засвічуванні її ЛВ з $\lambda = 633$ нм та світлової потужності $P = 10$ мВт

Із рис. 3.2-3.7 можна зробити висновок, що на кристалізацію згустків Ag при однаковій потужності світла $P = 10$ мВт впливає енергія фотонів $W = h\nu$, яка більша у ЛВ з $\lambda = 490$ нм, і утворення мінімальних кристалічних згустків Ag

починається при експозиції $t = 10^{-3}$ с раніше, ніж для світла з $\lambda = 633$ нм при більшій експозиції $t = 10^{-2}$ с.

Величина світлової енергії поглинутих згустком АС трьох і більше квантів забезпечує його кристалізацію і достатня для подолання ТБН Аg.

На рис. 3.1 і 3.1 а) показано вплив кількості фотонів та потужностей лазерів на можливість кристалізації згустків Аg.

Для однакової довжини хвилі $\lambda = 633$ нм, але різної зростаючої потужності пучка ЛВ: при $P = 0,98$ мВт, об'єм згустків срібла $V_{\min} = 6,7 \cdot 10^{-27}$ м³, $V_{\max} = 4,2 \cdot 10^{-25}$ м³; для $P = 2,5$ мВт $V_{\min} = 1,6 \cdot 10^{-26}$ м³, $V_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-24}$ м³; для $P = 10$ мВт $V_{\min} = 6,2 \cdot 10^{-26}$ м³, $V_{\max} = 2,8 \cdot 10^{-24}$ м³. При $P = 0,98$ мВт об'єм згустків на порядок менше, ніж при потужностях $P = 2,5$ мВт і $P = 10$ мВт. При потужності $P = 10$ мВт об'єм згустків частково більший, ніж при потужності $P = 2,5$ мВт.

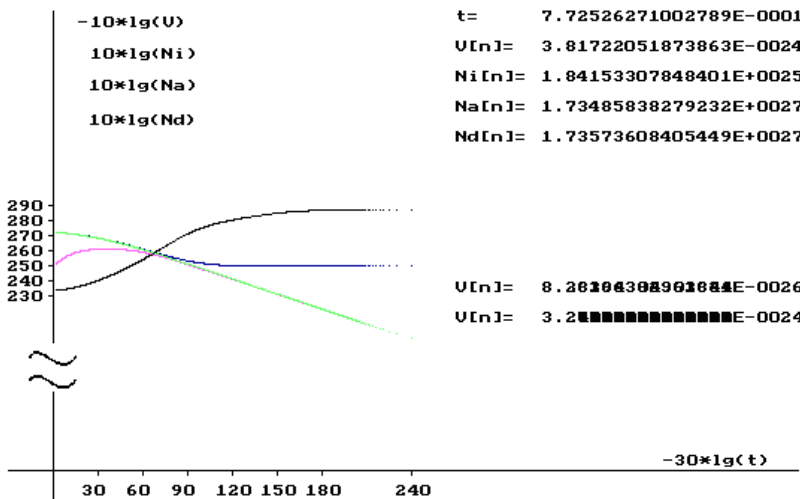


Рис. 3.4. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), V (чорна крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), для не проявлених МК AgBr з ФСП при засвічуванні їх ЛВ з $\lambda = 850$ нм та світлової потужності $P = 10$ мВт.

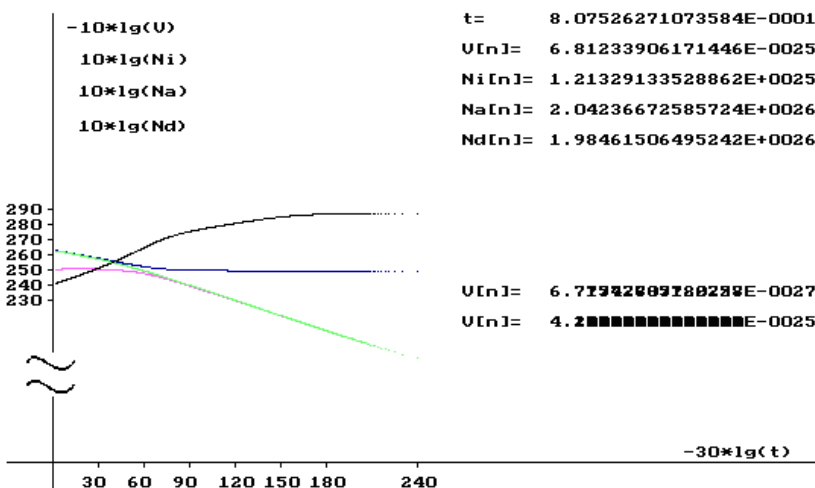


Рис. 3.5. Теоретичні часові залежності N_a (синя крива), N_d (зелена крива), V (чорна крива), N_i (рожева крива), для не проявлених МК AgBr з ФСП при засвічуванні їх ЛВ з $\lambda = 633$ нм та світлової потужності $P = 0,98$ мВт.

Для $\lambda = 325$ нм і потужності $P = 3$ мВт об'єм згустків Ag $V_{\min} = 3,8 \cdot 10^{-26}$ м³, $V_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-24}$ м³, тобто в області власної (максимальної) світлочутливості МК AgBr на об'єм згустків Ag більше впливає потужність ЛВ, ніж кількість іонів Ag^+ $N_i = 2,7 \cdot 10^{25}$ м⁻³, вільних атомів Ag_0 $N_a = 1,0 \cdot 10^{27}$ м⁻³. В інтервалі часу 10^{-2} - 0,5 с для $\lambda = 633$ нм і $P = 0,98$ мВт кількість іонів Ag^+ $N_i = 1,2 \cdot 10^{25}$ м⁻³, кількість вільних атомів Ag_0 $N_a = 2,04 \cdot 10^{26}$ м⁻³, а для потужності $P = 2,5$ мВт кількість іонів Ag^+ $N_i = 2,3 \cdot 10^{25}$ м⁻³ кількість вільних атомів Ag_0 $N_a = 4,9 \cdot 10^{26}$ м⁻³.

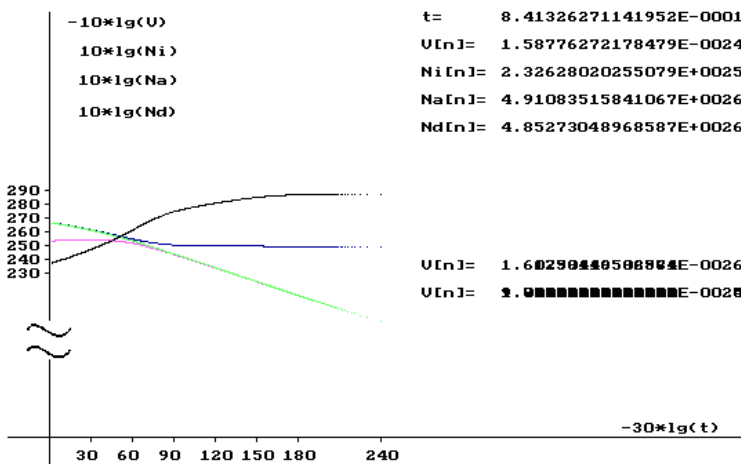


Рис. 3.6. Теоретичні часові залежності N_i (рожева крива), N_a (синя крива), N_d (зелена крива), V (чорна крива), для непрявлених МК AgBr з ФСП при засвічуванні їх ЛВ з $\lambda = 633$ нм та світлової потужності $P = 2,5$ мВт.

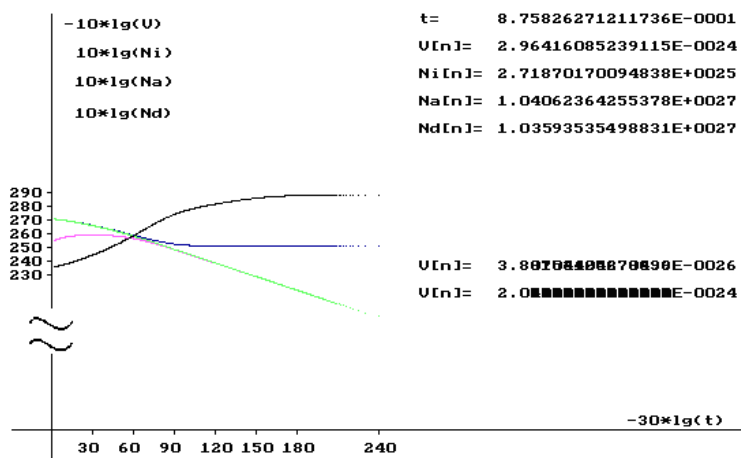


Рис. 3.7. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непрявлених МК AgBr з ФСП при засвічуванні їх ЛВ з $\lambda = 325$ нм та світлової потужності $P = 3$ мВт.

Результати кінетики росту згустків Ag для малих експозицій $t = 10^{-5}$ с і при великих експозиціях $t = 0,5$ с для лазерів різної потужності і різних довжин світлових хвиль, які використовували при дослідженні, приведені в таблиці 3.2.

Із таблиці 3.2 видно, що для довжин хвиль і потужностей $\lambda = 490$ нм і $P = 10$ мВт, $\lambda = 633$ нм і $P = 2,5$ мВт; $\lambda = 633$ нм і $P = 10$ мВт; $\lambda = 850$ і $P = 10$ мВт; $\lambda = 325$ нм і $P = 3$ мВт для малих і великих експозицій, крім $\lambda = 633$ нм $P = 0,98$ мВт

при малих експозиціях, утворюються згустки АС, а інші згустки Аg кристалічні, тому що вони більші 1 нм [17] в діаметрі і обов'язково закристалізуються. Знаючи об'єм згустку в формі кулі для даного часу експозиції із рівняння $V = 4\pi r^3/3$ можливо підрахувати радіус r та діаметр $2r$ згустку. Результати модельних розрахунків узгоджуються із положеннями теорії а також з результатами роботи [108].

Отже, нами запропоновано обчислювальну КМ, що описує кінетику росту згустка Аg, для виявлення умов переходу АС в КС на поверхні МК АgВr фотошару під дією випромінювання одного лазера з параметрами з таблиці 3.2 для різних довжин хвиль, потужностей і експозицій.

Таблиця 3.2 містить обчислені в моделі розміри згустків Аg для часів 10^{-5} с і 0,5 с дії ЛВ, які порівнювалися з критичним розміром в 1 нм. З таблиці 3.2 видно, що для лазера №2 для малих експозицій 10^{-5} с утворюються згустки АС, а в усіх інших випадках з цієї таблиці – кристалічні (що співпадає з експериментальними даними (табл. 3.2)). Отже, зі збільшенням потужності лазера і часу дії ЛВ зменшується час досягнення згустком Аg критичного розміру. Найбільш швидко згусток росте для лазера №1 з таблиці 3.2. Кінетику змін концентрацій іонів Ag^+ , атомів Аg, дірок за 1с в одиниці об'єму МК АgВr та зміни об'єму кожного згустка Аg наведено на рис. 3.1-3.7.

3.2. Умови переходу аморфного срібла в кристалічний стан під дією інфрачервоного лазерного світла на поверхні мікрочисталу АgВr при нормальному лазерному ефекті Гершеля

ЦПЗ є кристаликами срібла [26, с. 131], які складаються із десятків або сотень атомів Аg і можуть рости при проявленні. ЦПЗ відіграють одну із основних ролей в науковій фотографії. Вони утворюються із АС при засвічуванні його актинічним світлом. Для наукової фотографії особливо важливо знати, які фізичні умови впливають на перехід АС в КС. Термодинамічна теорія фотографічної чутливості Є.О. Галашина не може дати умови переходу АС в КС

[105, с. 6-9]. Цю задачу можливо розв'язати, використовуючи КЦ, які утворюються при НЕГ. Електронна структура і характер металічних зв'язків значно змінюється із зменшенням розміру і форми металічних частинок, які складаються із $\sim 10^3$ атомів [109]. В роботі [57], розглядаючи АС як деформований вакансіями кристал, встановлено, що частинка АС діаметром більше 1 нм повинна обов'язково закристалізуватися, якщо кристалізація частинок АС зв'язана із їх ростом. В роботі [110] встановлено фізичні умови, при яких АС в КЦ переходить у КС а саме: а) пересичення по АС на території КЦ в $\sim 10^3$ раз і зменшення ТБН до нуля [111] в порівнянні з пересиченням на умовному мікрокристалі $0,5 \times 0,5 \times 0,1$ мкм³ порядку 10^5 атомів Ag, яке утворилося при другому хімічному визріванні фотоемульсії; б) пересичення по електронах, які утворилися при нагріванні напівпровідникового МК AgBr лазерним ІЧ і винесені УЗХ в простір між ЧС на території КЦ або при фотоефекті при засвічуванні БС частинок Ag; в) пересичення по іонах Ag^+ в просторі між ЧС в КЦ. Дія ЛВ на малі ЧС викликає плазмові коливання в них, які в значній мірі збільшують локальне високочастотне ЕП біля цих частинок [112, с. 407]. При достатньому розділенні зарядів виникає статичне поле, яке разом з локальним полем приводить до відриву іонів Ag^+ від гранул [11]; г) наявність сильного ЕП між частинками АС напруженістю $E \approx 4,4 \cdot 10^2$ В/см в КЦ [113]; д) наявність контакту частинок АС із напівпровідниковими МК AgBr; е) наявність значного тиску УЗХ в просторі між частинками АС в КЦ [110]; ж) наявність поверхневої світлової густини енергії ЛВ ≥ 312 Дж/см² [110].

В роботі [110] здобувач особисто експериментально отримав електронно-мікроскопічні фотографії рис. 1, рис. 2, рис.3 статті і встановив умови переходу АС в КС в коагуляційних центрах при НЛЕГ. Отже, вивчення ЛЕГ передбачає дію двох різних джерел світла на фотошар: БС і лазерного ІЧ світла. Тому розглянемо КМ кінетики утворення і росту згустків Ag під дією двох пучків ЛВ з різними параметрами [114]. В роботі [114] здобувач особисто розробив програмну КМ, що описує кінетики росту згустків Ag, на МК AgBr при НЛЕГ для двох одночасно діючих лазерних пучків.

3.3. Дослідження кінетики утворення згустків Ag створених лазерним світлом на МК AgBr при нормальному лазерному ЕГ за допомогою комп'ютерної моделі

Вважалося необхідним створити КМ росту згустків Ag в МК AgBr з ФСП шляхом одночасного засвічування цієї фотопластинки світлом двох лазерів з реальними параметрами. Перший лазер у всіх КМ мав такі параметри (λ – довжина хвилі, P – потужність): $\lambda = 440$ нм, $P = 10$ мВт, час дії ЛВ $t = 0,5$ с. Другий лазер в КМ по чергово мав такі параметри: 1) $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт в імпульсі, 2) $\lambda_1 = 1060$ нм, $P = 10$ мВт, 3) $\lambda_2 = 1150$ нм, $P = 10$ мВт. Параметри 2) і 3) відповідають газовому лазеру з НРГВ. Умови дії ЛВ відповідають НЛЕГ з повністю суміщеними в часі первинною і вторинною експозиціями.

З урахуванням значень параметрів початкові умови для рішення системи диференціальних рівнянь (2.5) були наступні: $n_i = 0$, $n_a = 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $n_h = 0$, $R = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Для лазерів з таблиці 3.3 обчислювалися значення $\sigma_{v1} + \sigma_{v2}$ – кількість іонів, або кількість звільнених дірок, або кількість електронів, які утворилися під дією світла в одиниці об'єму МК за 1 с. Для знаходження значень $\sigma_{v1} + \sigma_{v2}$ спочатку обчислювали кількість квантів, випромінюваних кожним лазером з параметрами з таблиці 3.3 ($\lambda = 440$ нм, $\lambda = 850$ нм, $\lambda = 1060$ нм, $\lambda = 1150$ нм) за 1 с за формулою 3.3. Використовуючи одне й те ж значення площі поперечного перерізу пучків ЛВ діаметром $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ кожного з двох лазерів, значення площі умовного мікрокристалу (розміром $0,5 \text{ мкм} \times 0,5 \text{ мкм}$) і різні значення N для кожного лазера через пропорцію визначали кількість квантів, які упали на площу одного умовного мікрокристалу, а потім визначали кількість квантів, які упали на об'єм умовного мікрокристалу розміром $0,5 \text{ мкм} \times 0,5 \text{ мкм} \times 0,1 \text{ мкм}$. Оскільки падіння квантів світла одного лазера на умовний мікрокристал не залежало від падіння квантів світла другого лазера при одночасному їх випромінюванні, сумарне значення $\sigma_{v\text{sum}}$ знаходилося шляхом додавання σ_{v1} першого лазера і σ_{v2} другого лазера. Оскільки лазер з $\lambda = 850$ нм з ІРГВ, час дії його пучка містить сумарний час випромінювання і сумарний час темнових пауз. З умов

експерименту для лазера з $\lambda = 850$ нм підраховувався сумарний час ($t_{\text{сум}}$) дії ЛВ: 0,036 с; 0,072 с; 0,144 с; 0,216 с; 0,288 с; 0,504 с. За формулами $\sigma_{\text{Vзаг.}} = \sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V1060}}$, $\sigma_{\text{Vзаг.}} = \sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V1150}}$, $\sigma_{\text{Vзаг.}} = \sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V850}}$, отримували $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V1150}} = 48 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V1060}} = 11,74 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V850}} = 3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для часу 0,036 с, $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V850}} = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для часу 0,072 с, $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V850}} = 7 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для часу 0,144 с, $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V850}} = 10 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для часу 0,216 с, $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V850}} = 14 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для часу 0,288 с, $\sigma_{\text{V440}} + \sigma_{\text{V850}} = 2,4 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для часу 0,504 с.

Експозиція фотошару здійснювалась одночасно для двох лазерів: 1) $\lambda = 440$ нм, $P = 10$ мВт протягом $t = 0,5$ с, і для $\lambda = 1060$ нм, $P = 10$ мВт в безперервному режимі генерації протягом $t = 0,5$ с; 2) $\lambda = 440$ нм, $P = 10$ мВт протягом $t = 0,5$ с, і для $\lambda = 1150$ нм, $P = 10$ мВт в безперервному режимі генерації протягом $t = 0,5$ с; 3) $\lambda = 440$ нм, $P = 10$ мВт протягом $t = 0,5$ с, і для лазера з $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт в імпульсі $2 \cdot 10^{-7}$ с обрахунок сумарного часу випромінювання проводили за формулою

$$t_e = \tau f d / v, \quad (3.4)$$

де $\tau = 2 \cdot 10^{-7}$ с – тривалість світлового імпульсу лазера;

$f = 10$ кГц – кількість імпульсів за 1 с (частота імпульсів);

d/v – час, за який фотопластинка переміщувалась на довжину діаметра лазерного пучка;

d – діаметр пучка лазерного випромінювання;

v – швидкість фотопластинки приймала значення $10^{-2}/60$ м/с.

Тому розрахований сумарний час імпульсів був 0,036 с; 0,072 с; 0,144 с; 0,216 с; 0,288 с; 0,504 с.

Знаходили значення $\sigma_{\text{V1}} + \sigma_{\text{V2}}$ – кількість іонів, які утворилися під дією світла і кількість звільнених дірок і електронів в одиниці об'єму МК за 1 с, і заносили в таблицю 3.3.

Таблиця 3.3

Значення довжин хвиль і потужностей двох одночасно діючих пучків ЛВ, по чергово використаних в моделі росту згустків срібла

№ п/п	λ_1 , нм	P_1 , мВт	λ_2 , нм	P_2 , мВт	τ , с	$t_{\text{сум}}$, с	$\sigma_{V1} + \sigma_{V2} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
1	440	10	850	4000	$2 \cdot 10^{-7}$	0,036	$3 \cdot 10^{28}$
2						0,072	$5 \cdot 10^{28}$
3						0,144	$7 \cdot 10^{28}$
4						0,216	10^{29}
5						0,288	$14 \cdot 10^{28}$
6						0,5	$2,4 \cdot 10^{29}$
7			1060	10	–	0,5	$11,74 \cdot 10^{28}$
8	1150	10	–	0,5	$48 \cdot 10^{28}$		

Для кожної досліджуваної довжини світлової хвилі і потужності лазера на екран ЕОМ виводилися мінімальне і максимальне значення V об'єму згустків Ag. Ці величини та числові значення N_i , і час їх утворення, заносилися в таблицю 3.4. Ці значення перевірялись за допомогою графіків цих величин.

Таблиця 3.4

Залежність діаметра d ($d_{\text{кр}} = 1$ нм) згустка срібла, об'єму згустка срібла V_{min} , V_{max} і стану згустку срібла S (А – аморфний, К - кристалічний) від різних довжин світлових хвиль λ , потужностей P , і експозицій t_{min} , t_{max} для двох одночасно діючих лазерних пучків

λ , нм	P , мВт	t , с	t_{min} , с	$V_{\text{min}} \cdot 10^{-24}$, м ³	d , нм	S	t_{max} , с	$V_{\text{max}} \cdot 10^{-22}$, м ³	d , нм	S	$n_i \cdot 10^{25}$, м ⁻³	$E \cdot 10^{-8}$, Дж*		
850	4000	0,036	10^{-5}	0,14	0,06	$< d_{\text{кр}}$	А	0,5	1,00	62,00	$> d_{\text{кр}}$	К	5,87	0,25
850	4000	0,072		0,23	0,19				1,70	84,40			480	0,50
850	4000	0,144		0,32	0,22				2,60	106,46			485	1,00
850	4000	0,216		0,47	0,20				3,20	114,90			7,78	1,50
850	4000	0,288		0,66	0,23				4,00	121,42			1,31	2,00
850	4000	0,500		1,10	0,24				4,18	134,0			0,88	3,50
1060	10	0,500		5,40	0,13				44,00	26,70			37800	0,30
1150	10	0,500		2,30	0,19				1,00	19,80			14700	0,30

* – енергія кристалізації згустку Ag для всіх лазерів при НЛЕГ

Наприклад, до вісі часу – $30 \cdot \lg(t)$ в точці, яка відповідає часу експозиції 0,5 с будували перпендикуляр, який продовжували до точки перетину з кривою 1

(об'єму згустку). З цієї точки перетину проводили горизонтальну пряму до перетину з віссю ординат, де є шкала побудована ЕОМ і знаходили, наприклад, число 220. Тоді по формулі $-10 \cdot \lg(V_{\max}) = 220$, $\lg(V_{\max}) = -22$ знаходили об'єм срібного згустку $V_{\max} = 10^{-22} \text{ м}^3$. Аналогічно знаходили значення по порядку величини для N_i , і заносились в таблицю 3.4.

На рис. 3.8 - 3.15 показані графіки величини об'єму згустку V в V , кількості іонів срібла N_i , кількості атомів N_a в згустку Ag , кількості дірок N_d .

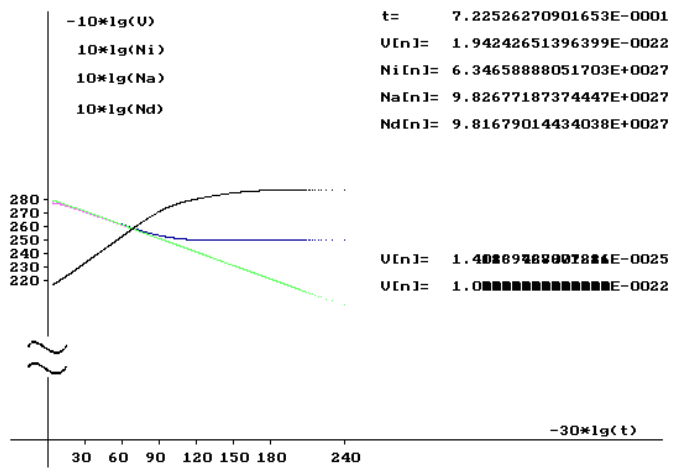


Рис. 3.8. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК $AgBr$ з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440 \text{ нм}$ і $P = 10 \text{ мВт}$ $t = 0,5 \text{ с}$ та лазерним світлом $\lambda = 850 \text{ нм}$ і світлової потужності $P = 4 \text{ Вт}$ в імпульсі $2 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Сумарна експозиція імпульсами ІЧ $t_{\text{експ}} = 0,036 \text{ с}$.

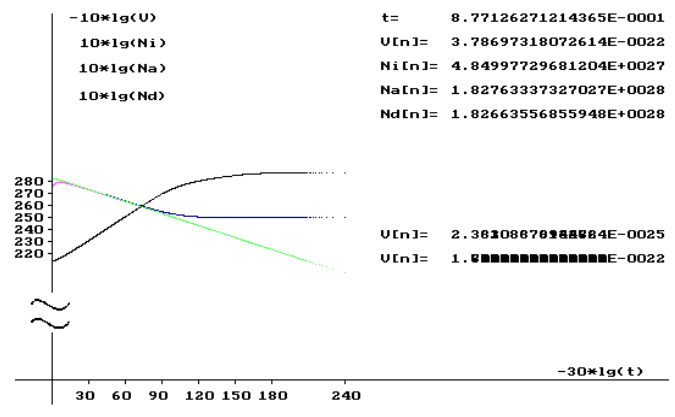


Рис. 3.9. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК $AgBr$ з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440 \text{ нм}$ і $P = 10 \text{ мВт}$ $t = 0,5 \text{ с}$ та лазерним світлом $\lambda = 850 \text{ нм}$ і світлової потужності $P = 4 \text{ Вт}$ в імпульсі $2 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Сумарна експозиція імпульсами ІЧ $t_{\text{експ}} = 0,072 \text{ с}$.

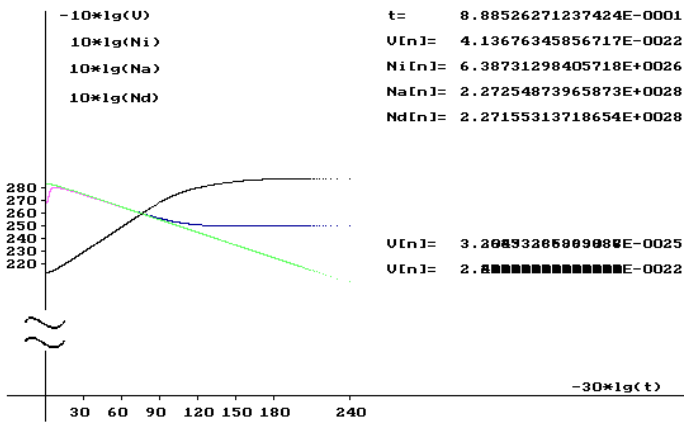


Рис. 3.10. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440$ нм і $P = 10$ мВт $t = 0,5$ с та лазерним світлом $\lambda = 850$ нм і світлової потужності $P = 4$ Вт в імпульсі $2 \cdot 10^{-7}$ с. Сумарна експозиція імпульсами ІЧ $t_{експ} = 0,144$ с.

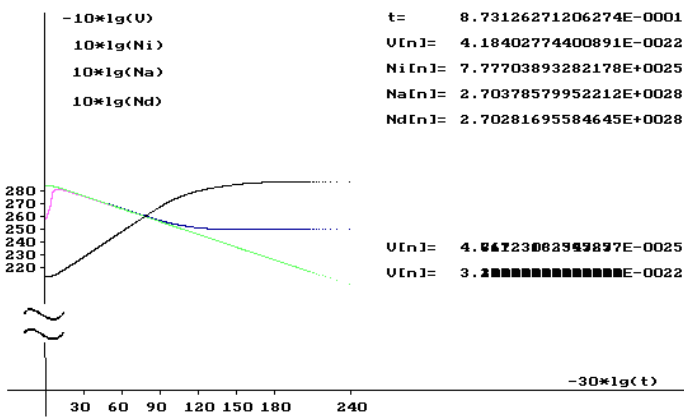


Рис. 3.11. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440$ нм і $P = 10$ мВт $t = 0,5$ с та лазерним світлом $\lambda = 850$ нм і світлової потужності $P = 4$ Вт в імпульсі $2 \cdot 10^{-7}$ с. Сумарна експозиція імпульсами ІЧ $t_{експ} = 0,216$ с.

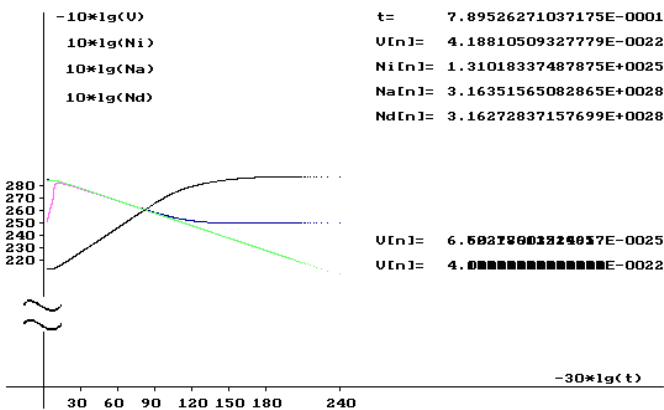


Рис. 3.12. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440$ нм і $P = 10$ мВт $t = 0,5$ с та лазерним світлом $\lambda = 850$ нм і світлової потужності $P = 4$ Вт в імпульсі $2 \cdot 10^{-7}$ с. Сумарна експозиція імпульсами ІЧ $t_{експ} = 0,288$ с.

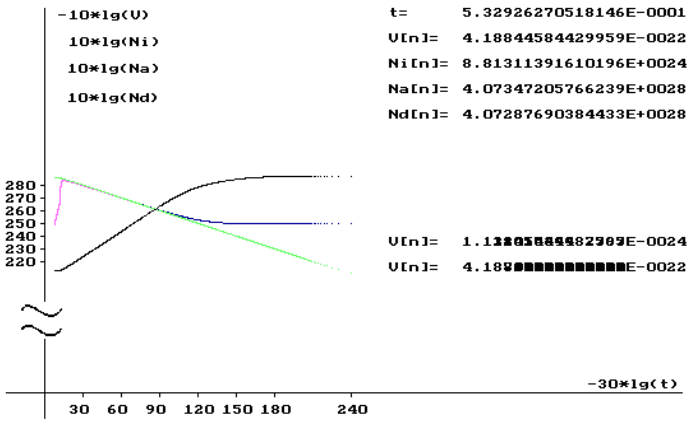


Рис. 3.13. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440$ нм і $P = 10$ мВт $t = 0,5$ с та лазерним світлом $\lambda = 850$ нм і світлової потужності $P = 4$ Вт в імпульсі $2 \cdot 10^{-7}$ с. Сумарна експозиція імпульсами ІЧ $t_{експ} = 0,5$ с.

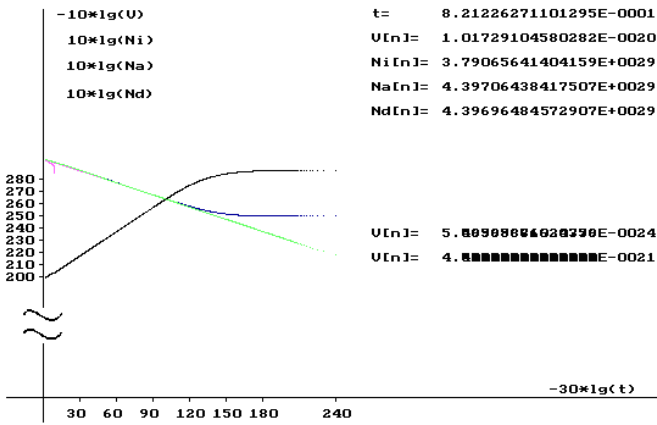


Рис. 3.14. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440$ нм і $P = 10$ мВт $t = 0,5$ с та лазерним світлом $\lambda = 1060$ нм і світлової потужності $P = 10$ мВт $t_{експ} = 0,5$ с.

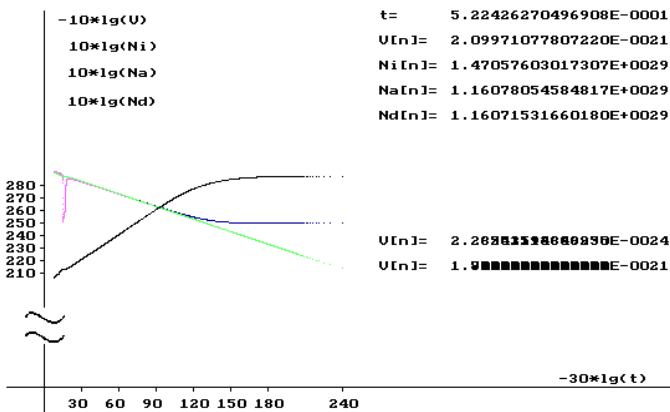


Рис. 3.15. Теоретичні часові залежності N_d (зелена крива), N_i (рожева крива), N_a (синя крива), V (чорна крива), для непроявлених МК AgBr з ФСП лазерним світлом $\lambda = 440$ нм і $P = 10$ мВт $t = 0,5$ с та лазерним світлом $\lambda = 1150$ нм і світлової потужності $P = 10$ мВт $t_{експ} = 0,5$ с.

НЛЕГ одержується від ІЧ світла з $\lambda = 850$ нм на напівпровідникових МК AgBr, які при нагріванні світлом збільшують кількість вільних електронів. Підкладка (МК AgBr з ФСП) починає впливати на процес утворення ЦПЗ.

Діаметр пучка ЛВ був $3 \cdot 10^{-3}$ м. При НЛЕГ утворюються КЦ.

Із таблиці 3.4 видно, що із збільшенням сумарного часу експозиції ІЧЛВ з $\lambda = 850$ нм об'єм згустку Ag зростає від $1,9 \cdot 10^{-22}$ м³ до $4,1 \cdot 10^{-21}$ м³, кількість атомів у згустку Ag зростає від $1,8 \cdot 10^{28}$ м⁻³ до $4,0 \cdot 10^{28}$ м⁻³ при експозиції ІЧ 0,504 с, а для довжини хвиль $\lambda = 1060$ нм і $\lambda = 1150$ нм $N_{a1060} = 4,3 \cdot 10^{29}$ м⁻³; $N_{a1150} = 2,0 \cdot 10^{25}$ м⁻³. Для $\lambda = 850$ нм кількість іонів Ag^+ в згустку зменшується від $6,34 \cdot 10^{27}$ м⁻³ до $8,8 \cdot 10^{24}$ м⁻³, бо при з'єднанні електрона з іонами утворюються атоми Ag, а для $\lambda = 1060$ нм і $\lambda = 1150$ нм відповідно зменшується від $3,7 \cdot 10^{29}$ м⁻³ до $2,3 \cdot 10^{29}$ м⁻³.

Із збільшенням сумарного часу експозиції енергія кристалізації згустку зростає, хоч по порядку величини для всіх лазерів при НЛЕГ однакова $\approx 10^{-8}$ Дж. Нагрівання МК AgBr приводить до росту числа електронів в МК AgBr, і зменшенню кількості атомів Ag, що утворює кристалізацію згустку по порядку величини $\approx 10^{-8}$ Дж тоді як при ПЛЕГ енергія кристалізації значно менша $\approx 10^{-13}$ Дж [115].

Мінімальний об'єм згустку срібла V_{min} збільшується від $1,4 \cdot 10^{-25}$ м³ (0,036) до $1,1 \cdot 10^{-24}$ м³ (0,5) а для довжини хвиль $\lambda = 1060$ нм і $\lambda = 1150$ нм $V_{min} = 5 \cdot 10^{-24}$ м³ до $V_{min} = 2,2 \cdot 10^{-24}$ м³, а максимальний об'єм згустку Ag зростає від $V_{max} = 4,5 \cdot 10^{-21}$ м³ до $V_{max} = 1,9 \cdot 10^{-21}$ м³. При експозиції $t = 0,5$ с крива кількості іонів N_i відокремлюється від кривої дірок і відбувається збільшення іонів Ag^+ від $3,8 \cdot 10^{29}$ до $1,47 \cdot 10^{29}$ штук. На рис. 3.16 приведено ХК для НЛЕГ, при першій експозиції лазерним світлом $\lambda = 440$ нм та $t = 0,5$ с, а друга експозиція ІЧ світлом лазера $\lambda = 850$ нм потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі при сумарному часі імпульсів 0,036 с; 0,072 с; 0,144 с; 0,216 с; 0,288 с; 0,5 с. Отже, нами було запропоновано математичну КМ росту згустка Ag під одночасною дією пучків ЛВ від двох лазерів з таблиці 3.3 для різних довжин хвиль, потужностей і експозицій.

Для розрахунку сумарного часу імпульсів застосовувалася формула 3.4. Для одночасної дії 2-х лазерних пучків для підрахунку кількості квантів, випромінюваних кожним лазером за 1 с застосовували формулу (3.3). Далі з пропорції визначали кількість квантів, що падають на умовний мікрокристал розміром $0,5 \times 0,5 \times 0,1$ кубічних мікрон. Сумарна σ_v визначалася додаванням σ_v

для різних довжин хвиль.

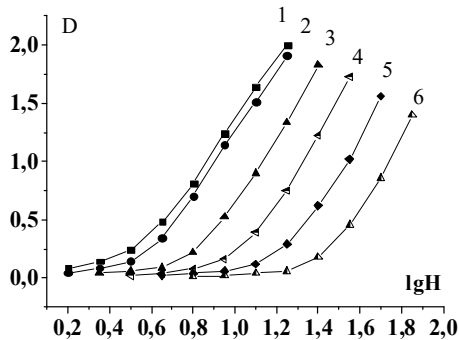


Рис. 3.16. Побудовані ХК для НЛЕГ для ФСП. Одночасна експозиція фотошару здійснювалась лазерним світлом $\lambda = 440$ нм $P = 10$ мВт протягом $t = 0,5$ с і ІЧ лазерним світлом $\lambda = 850$ нм $P = 4$ Вт з імпульсом $2 \cdot 10^{-7}$ с. Криві: 1 – 0,5 с + сумарна експозиція імпульсами 0,036 с; 2 – 0,5 с + сумарна експозиція імпульсами 0,072 с; 3 – 0,5 с + сумарна експозиція імпульсами 0,144 с; 4 – 0,5 с + сумарна експозиція імпульсами 0,216 с; 5 – 0,5 с + сумарна експозиція імпульсами 0,288 с; 6 – 0,5 с + сумарна експозиція імпульсами 0,5 с.

Обраховані в моделі розміри згустків Ag для часів дії ЛВ від 10^{-5} с до 0,5 с порівнювалися з критичним розміром в 1 нанометр. З таблиці 3.4 видно, що при малому часі дії ЛВ 10^{-5} с згустки Ag аморфні, а при часі 0,5 с – кристалічні. Показано, що енергія кристалізації згустків Ag при НЛЕГ по порядку величини становить $\approx 10^{-8}$ Дж. Підтверджено теоретичний висновок роботи Чібісова К.В., що зі збільшенням затрат світлової енергії на утворення одного срібного ЦПЗ зменшується розмір ЦПЗ. Кінетику змін концентрацій іонів Ag^+ , атомів Ag, дірок за 1 с в одиниці об'єму МК AgBr та зміни об'єму кожного згустка Ag наведено на рис. 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15.

Розглянуті кінетичні моделі росту частинок Ag під дією пучків ЛВ різних довжин хвиль і потужностей не описують роздроблення вже створених частинок Ag, а також не описують їх наступну коагуляцію з утворенням КЦ. Ці процеси потребують створення окремих, більш складних обчислювальних моделей. З експериментальних досліджень відомо, що при дії ЛВ на ЦПЗ, створених БС,

спочатку відбувається їх роздроблення на дрібніші частинки [116], а потім відбувається перерозподіл роздроблених частинок по поверхні МК AgBr з утворенням КЦ. До розгляду механізму роздроблення ЦПЗ дією ЛВ і перейдемо.

3.4. Механізм утворення і симетричного розташування коагуляційних центрів на поверхні мікрочисталів AgBr при лазерному нормальному ефекті Гершеля

КЦ при ЛЕГ були відкриті Милославським В.К. і Агеєвим Л.О. на модельних фотографічних шарах [59], [11]. В роботі [59] частинки напиленого срібла різних діаметрів, покриті бромом (Br) знаходились на різних віддалях на поверхні скляної пластинки в контакт з нею. Під дією довготривалого ЛВ від Ne-Ne лазера з $\lambda = 632,8$ нм частинки Ag островкової структури коагулювали в більш великі ЧС. Серед частинок напиленого Ag можуть бути такі, робота виходу електронів для яких більша 1,45 еВ. Такі частинки Ag будуть місцями стікання для фотоелектронів і заряджатимуться від'ємно. Ці частинки Ag будуть притягувати до себе іони Ag^+ і утворювати атоми Ag і КЦ. Цей спосіб утворення КЦ було отримано для скляної підкладки [59]. На утворення КЦ впливає структура і фізичні властивості підкладки на якій утворюються КЦ. Скло є аморфною підкладкою і не має ВС, як напівпровідниковий МК AgBr.

В МК AgBr реальних фотоемульсій КЦ одержані і використовувались в роботах [81], [117], [118]. Завдяки відкриттю КЦ Милославського В.К. і Агеєва Л.О. виник новий спосіб дослідження механізму переходу АС в КЦ в кристалічні ЦПЗ при НЕГ з урахуванням законів нелінійної оптики при НЛЕГ, чого неможливо досягти без використання КЦ. В області великих інтенсивностей лазерного світла змінюється ряд умов утворення ЦПЗ в порівнянні з дією теплових джерел світла. Користуючись методами одержання НЛЕГ і ЕММ стає можливим дослідити механізм переходу АС в КЦ в кристалічні ЦПЗ під дією світла на поверхні напівпровідникових МК AgBr, так як одержання АС і його кристалізація розділені в часі.

У роботі [60] показано, що під дією ЛВ з $\lambda = 850$ нм в МК AgBr утворюється акусто-електрична різниця потенціалів U_{ac} , під дією якої від центру МК AgBr вздовж ВС вищих порядків йтиме електричний струм, завдяки специфіці структури енергетичних зон МК AgBr. Електрони провідності створюватимуть колективи електронів на поверхні МК AgBr в місцях виходу ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків на поверхню МК AgBr. Цей колектив електронів створює навколо себе сильне ЕП. Під дією цього ЕП до місця його розташування притягуватимуться іони Ag^+ , що утворилися при засвіченні ВС МК AgBr, атоми Ag у формі диполів, що знаходяться на поверхні МК AgBr, ЧС, які утворилися з роздроблених ЦПЗ, а також міжвузлові іони Ag_0^+ . Електрони і іони Ag^+ утворюватимуть атоми Ag. КЦ цінні для фотографії тим, що на їх території утворюється значно більше пересичення по АС, ніж при другому хімічному визріванні фотоемульсії. На фотографії (рис. 3.17) показані КЦ, які мають форму круга і складаються із ~ 500 сферичних частинок Ag з діаметром $d \approx 0,8$ нм кожна. Ці ЧС віддалені одна від одної на відстань, приблизно рівну їх діаметру. Симетричне розташування КЦ на поверхні МК AgBr при ЕГ визначається симетричним розташуванням ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків у МК AgBr. При НЛЕГ під час другої експозиції ІЧ світлом від центру МК AgBr уздовж ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків йдуть електроакустичні струми, електрони яких беруть участь в утворенні КЦ.

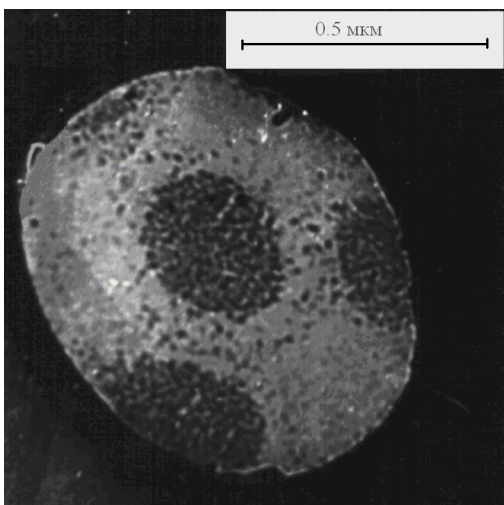


Рис. 3.17 ЕМФ колодієвої репліки МК AgBr із симетрично розташованих на ньому КЦ при НЛЕГ з дозою ІЧЛВ 156 Дж/см^2 ($\lambda = 850$ нм) на ФСП [58]

Оскільки КЦ утворюються в строго визначених місцях МК AgBr, які визначаються симетрією МК, розглянемо вплив ОС, які співпадають по напрямках з ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків, на місця розташування ЦПЗ.

3.5. Про вплив властивостей остовів симетрії мікрокристалів і вісей симетрії 3-го, 4-го, 6-го порядків на утворення і розташування центрів проявлення

Розглянемо, співпадають чи ні місця виходу ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків МК AgHal з місцями утворення центрів проявлення або ЦПЗ МК кубічної, октаедричної і гексагональної форми.

В роботах [119], [120] методом декорування антрахінона показано, що шар Ag товщиною менше 10 нм на поверхні кристалу NaCl утворює текстури з осями, паралельними напрямкам $\langle 110 \rangle$ і $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ кристалу NaCl, тобто ці текстури відображують електричний рельєф поверхні NaCl. Контактні сторони міжфазних шарів Ag «запам'ятовують» структурну інформацію навіть після того, як вони відокремлюються від поверхонь NaCl, тоді як золоті шари не зберігають інформацію. Інформаційні властивості міжфазних металевих шарів пояснюються в термінах локальних напівпровідникових та/або діелектричних мікроструктур, що виникають в результаті взаємодії атомів металів або іонів та залишкових газів поблизу електрично активних центрів кристалічних підкладинок.

Метод реплік і електронна мікроскопія дає можливість спостерігати на фотографіях розташування місць проявлення на поверхні МК AgHal різної форми, що і зроблено у ряді робіт [12, с. 295, 330, 333], [121], [122], [13, с. 23, 31, 37].

Так, з роботи [12, с. 295, рис. IX. 17 а)] видно, що відкладення фотолітичного Ag відбувається на серединах бічних граней МК - місцях виходу ВС 3-го порядку від центру МК. Електрони акустoeлектричного струму, які проходили вздовж ВС, з фотолітичного Ag створили вздовж ВС крупні ЧС (рис. 3.18). З рисунку видно, що проявлення МК відбувається в місцях виходу ВС кристала (рис. 3.19). З роботи [12, с. 330, рис. X. 6 в)] видно, що на МК кубічної

форми місця проявлення розташовані на вершинах куба, куди виходять ВС 3-го порядку (рис. 3.20), і аналогічно ріст ниток Ag при проявленні, показаний на рис. 3.21, спостерігається теж з вершин куба [13, с. 31, рис. П.10].

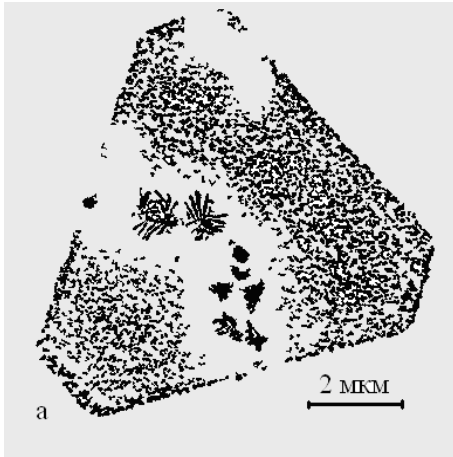


Рис. 3.18 Мікрофотографія утворення фотолітичного срібла всередині табличного МК AgBr після попереднього експонування, короткого проявлення і другого освітлення (К.В. Чібісов). Центри проявлення розташовані в місцях виходу вісі симетрії вищих порядків [12, с. 295], [123].

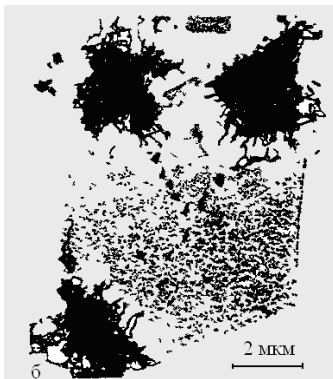


Рис. 3.19 Утворення фотолітичного срібла на поверхні одного МК після попереднього експонування, короткого проявлення і другого освітлення (К.В. Чібісов). У місцях виходу вісей симетрії на поверхню МК AgBr починається утворення центрів проявлення [12, с. 295], [123].

З застосуванням ЕММ в роботі [124] вивчені кубо- і октаедральні AgBr-кристали з монодисперсних фотоемулсій. Шляхом підрахунку ЦПЗ для різного типу граней було встановлено, що без додаткової хімічної сенсibilізації ЦПЗ, незалежно від умов експонування, як правило, формуються на середині граней куба. Але сюди ж на середини граней куба, виходять ВС 4-го порядку. Отже, місця утворення ЦПЗ співпадають з місцями виходу ВС 4-го порядку. У разі відновлювальної сенсibilізації число ЦПЗ на один МК зберігається на тих же гранях, особливо на їх краях, тобто на кінцях ВС 3-го порядку, що проходять через вершини кристала.



Рис. 3.20 ЕМФ проявленого одного МК AgHal після повторного хімічного проявлення (К.В. Чібісов). Місця проявлення розташовуються на вершинах куба мікрокристалу, де виходять вісі симетрії 3-го порядку [26, фото 7 а)], [123].



Рис. 3.21 ЕМФ проявленого одного МК AgHal після видалення-окислення срібла (Е.Р. Сенченков, К.В. Чібісов). Срібні протуберанці при проявленні кубічного мікрокристалу утворюються в місцях виходу вісі симетрії у вершинах куба [13, с. 31, рис. П.4а), [123].

З роботи [13, с. 27, рис. П.1г] видно, що місця проявлення на табличатому МК розташовані на серединах граней, тобто в місцях виходу ВС 3-го порядку (рис. 3.22).

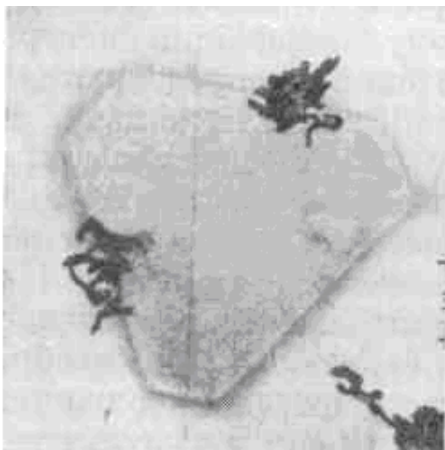


Рис. 3.22 Мікрофотографія частинок фотолітичного срібла, які утворилися на серединах бокових сторін емульсійного кристалу [68, с. 257], [61, с. 87]

При травленні МК AgBr 1%-м розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розчинення його починається в місцях, розташованих між ВС [12, с. 54, рис. П.3 в)] 3-го порядку (рис. 3.23). Це узгоджується з даними роботи Клейна [122] (рис. 3.24). З рис. 3.24 видно, що в трьох місцях по периферії табличатого МК під кутом 120° утворилися каверни травлення, тоді як срібний протуберанець проявлення виділився на середині між двома кавернами травлення, де якраз і знаходиться ВС 3-го порядку.

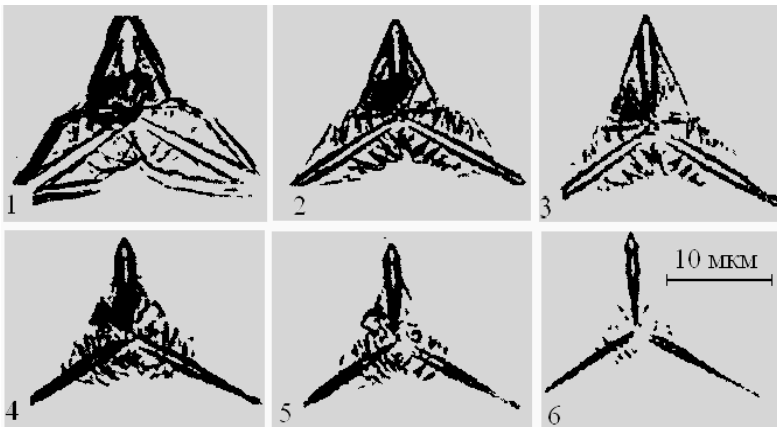


Рис. 3.23 Мікрофотографія травлених AgBr кристалів 1% водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 1 – початковий кристал; 2 – травлення 1 хв; 3 – 3 хв; 4 – 8 хв; 5 – 15 хв; 6 – 1 година. Місця виходу вісей симетрії 3-го порядку різко виражені. Розчинення мікрочастин йде в першу чергу між вісями кристала [12, с. 54, рис. П.3.в], [123].

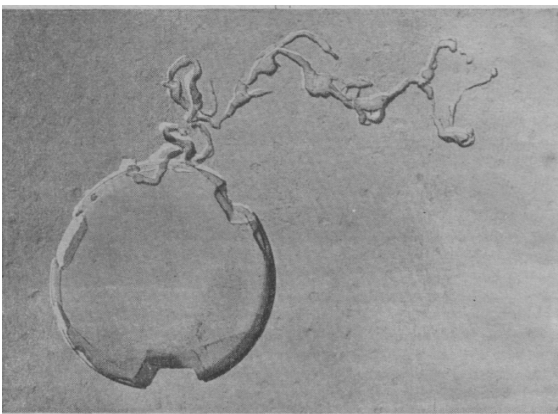


Рис. 3.24 ЕМФ процесу проявлення частково травленого мікрочастини. Мікрочастини починає проявлятися не в місцях фігур травлення, а в місці виходу вісі симетрії 3-го порядку на поверхню мікрочастини, а фігури травлення розташовуються між вісями симетрії [13, с. 32, рис. П.5], [123].

На рис. 3.25 показано фотографію з роботи Чібісова К.В [26, фото 6 б)], з

якої видно, що місце проявлення МК співпадає з центром шестикутника, де виходить ВС 6-го порядку.

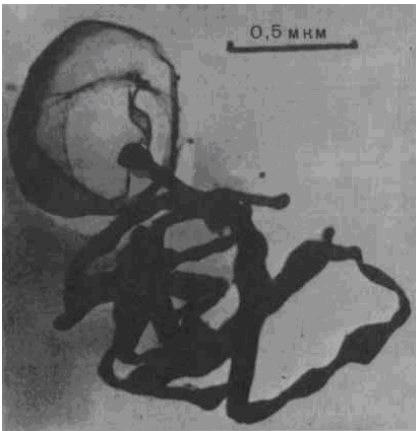


Рис. 3.25 Електронно-мікрофотографія початкової стадії виділення срібних ниток. Шестигранний мікрокристал AgHal починає проявлятися з місця виходу вісі симетрії 6-го порядку [26, фото 6 б)].

У роботі [71, рис. 2 в)] також показано, що місця утворення ЦПЗ при засвіченні КЦ, отриманих при ЛЕГ, вдруге засвічені ВС співпадають з місцями виходу ВС МК AgBr на його поверхні (рис. 3.26). КЦ утворюють симетричні фігури на поверхні МК AgBr , в кожному з яких утворився один ЦПЗ. На решті поверхні МК AgBr ЦПЗ не утворюються, тому що в КЦ є пересичення по Ag , що підтверджує утворення ЦПЗ в місцях виходу ВС. Але УЗХ можуть частково зміщуватися від напрямку ВС в кристалі з не дуже великою анізотропією. Так, в роботі [125] встановлено, що для всіх кубічних кристалів з не дуже великою анізотропією максимальне відхилення зсуву повздовжніх хвиль від вектора нормалі n_1 при прийнятті її компонентами значень $n_i^2 = n_k^2 = 0,093$; $n_e^2 = 0,814$ будуть утворюватись всього 12 напрямів по чотирьох паралельних напрямках поблизу кожної вісі 4-го порядку. Це явище спостерігалось експериментально [13, с. 23, рис. 1,16] при проявленні модельних кристалів і для вісей 3-го порядку (рис. 3.27). На рис. 3.27 по місцях проявлення видно 12 напрямів по чотири поблизу кожної ВС 3-го порядку. З цієї причини, ймовірно, можуть утворюватися і на 12 місцях дрібніші ЦПЗ на один МК AgHal з не дуже великою анізотропією. Отже, ЦПЗ можуть утворюватися не тільки в пастках електронів на поверхні МК AgHal згідно теорії Р. Герні і Н. Мотта [61, с. 77-81], [26, с. 110] або термодинамічної теорії Е. А. Галашина [61, с. 83-86], [26, с. 128-132], але і в місцях виходу ВС 3-го,

4-го, 6-го порядків на поверхню МК AgHal. Експериментально спостерігалось в цілому ряді робіт різних авторів практичний збіг місць початку проявлення у формі срібних протуберанців або не проявлених ЦПЗ з місцями виходу ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків на поверхню МК AgHal, особливо для ЛВ.

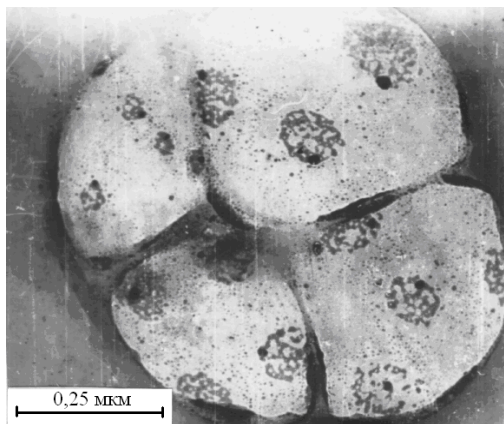


Рис. 3.26 ЕМФ утворення центрів ПЗ без їх проявлення. Утворення ЦПЗ відбувається в симетрично розташованих коагуляційних центрах, що утворилися при нормальному лазерному ефекті Гершеля в місцях виходу вісей симетрії на поверхню МК AgBr [111], [123].

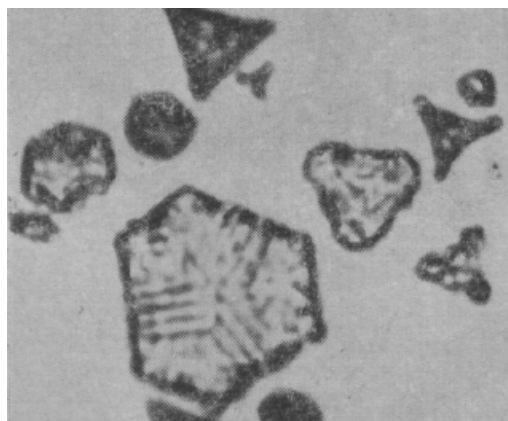


Рис. 3.27 Мікрокінематографічна фотографія проявлення модельних кристалів. Утворення 12 напрямів проявлення по 4 напрямам біля кожної з вісей симетрії 3-го порядку [13, с. 23, рис. 1,16], [123].

Одним із параметрів, за яким визначають кількість центрів світлочутливості на МК є огранка МК. Відомо, що кількість центрів світлочутливості на емульсійних кубічних $\{100\}$ МК значно менше, ніж на октаедричних $\{111\}$ МК, тому фотографічні шари на основі МК з кубічною огранкою $\{100\}$ більш чутливі. [126, с. 62] Введення іонів І на емульсійні кубічні $\{100\}$ МК AgBr перед кристалізацією оболонки AgBr при $pBr = 3$, не тільки призводить до зсуву огранки МК в сторону октаедричної $\{111\}$, але і призводить до зміни місць відкладання фотолітичного Ag на AgBr(I). Із рис. 3.28 видно, що фотолітичне срібло збирається переважно в центрі кубічної $\{100\}$ грані МК AgBr(I) [126, с. 63].

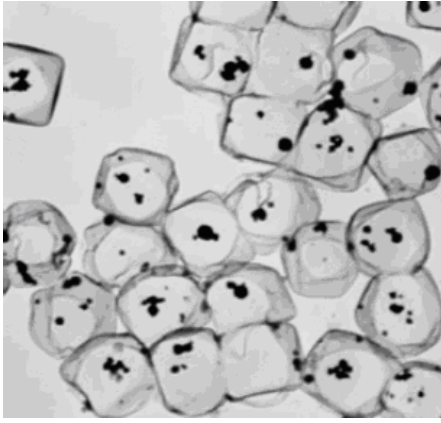


Рис. 3.28 Електронна мікрофотографія МК AgBr(I) з локалізацією фотолітичного срібла в центрі кубічної $\{100\}$ грані [126]

Методом просвічуючої електронної мікроскопії досліджено ЧС на поверхні МК AgBr $\{111\}$ та МК AgBr(I) $\{111\}$ в кінетиці спонтанного дозрівання. Концентрація центрів росту частинок Ag на поверхні МК AgBr $\{111\}$ співпадає з числом особливих місць зв'язаних з іонами Br_s^- в уступах сходинок. Це дозволяє розглядати дефекти Br_s^- в якості центрів концентрування Ag. [127] Формування Ag_n -центрів на поверхні МК AgBr $\{111\}$ для всіх досліджуваних розмірів МК відбувається переважно на гранях МК на деякій відстані від їх границь [128, с. 12]. Зі збільшенням розмірів МК AgBr $\{111\}$ від 0,85 до 1,3 мкм спостерігається збільшення числа центрів концентрування НЧ Ag [128, с. 13] Дослідження утворення центрів концентрування Ag на поверхні МК показало: утворюється приблизно однакова кількість Ag_n -частинок на кожному МК AgBr $\{111\}$; НЧ Ag розташовані на поверхні граней $\{111\}$ на відстані 30, 50 нм від ребра МК [128, с. 15] Поверхня МК AgBr $\{111\}$ містить 10^{10} - 10^{11} см^{-2} можливих потенціальних центрів концентрування, які можуть брати участь в формуванні і рості при відновленні та фоторозкладенні [128, с. 16]. В залежності від рівня засвічування, число Ag_n - частинок на поверхні МК AgBr $\{111\}$ змінюється в границях порядку величини 10^{10} см^{-2} . [128, с. 17] Також показано, що форма МК AgBr $\{111\}$ і структура поверхні модифікується при зміні іонної рівноваги в середовищі і в процесі освітлення. При цьому відбувається перерозподіл дефектів на поверхні, формування найбільш активних центрів концентрування Ag і, зі збільшенням часу впливу, формування граничного числа центрів [128, с. 23].

Збільшення провідності МК AgBr $\{111\}$, які мають блочну структуру, в

порівнянні з монокристалічними МК можна пояснити меншою енергією утворення власних дефектів на границі розділу між монокристалічними блоками. Якщо на зовнішній поверхні МК AgBr адсорбція стабілізаторів визрівання призводить до зменшення іонної провідності, то вклад внутрішніх границь розділу в іонну провідність залишається сталим. Висока концентрація Ag_i^+ в об'ємі і є причиною зменшення значення світлочутливості в фотографічних системах на основі МК AgBr $\{111\}$, отриманих при високій швидкості кристалізації [129, с. 222].

В роботі [130] проведено дослідження знайденого ефекту збільшення рівня світлочутливості в процесі дозрівання МК AgBr октаедричної огранки $\{111\}$ без додавання сіркоутримуючих добавок (власне дозрівання). Встановлено, що формування ЦЧ відбувається в процесі модифікації форми МК AgBr $\{111\}$ внаслідок різниці хімічних потенціалів граней МК. Отже, отримано пряме доведення срібної природи ЦЧ при дозріванні МК AgBr $\{111\}$ в досліджуваних умовах. Обговорюються причини відсутності ефекту власного дозрівання для МК AgBr кубічної огранки $\{100\}$, та плоских МК AgBr.

В роботі [131, с 56] було показано, що в процесі власного дозрівання формуються срібні ЦЧ, які в процесі освітлення трансформуються в ЦПЗ. Світлочутливість фотографічних систем на основі AgBr $\{111\}$ збільшується зі збільшенням розмірів МК до $d \sim 1$ мкм.

ОС МК AgBr приймають участь в утворенні ЦПЗ, як при експозиції БС, так і з участю інтенсивного ЛВ. Отже, існує інший механізм утворення ЦПЗ. Тому пропонується нова ВСМ утворення ЦПЗ з урахуванням симетрії МК AgBr, до розгляду якої ми і перейдемо.

3.6. Вісесиметрична модель утворення центрів прихованого зображення при нормальному лазерному ефекті Гершеля

РМБ оптичного випромінювання кристалами AgBr виникає в результаті його взаємодії із власними пружними коливаннями в кристалах AgBr [132].

Створення джерел ЛВ привело до відкриття вимушеного розсіяння Мандельштама-Брілюена (ВРМБ). Воно обумовлене нелінійною взаємодією інтенсивної збуджуючої світлової хвилі та пружної теплової хвилі. В явищі ВРМБ основне значення має деформація кристала (зміщення зарядів протилежних знаків в протилежні сторони) під дією ЕП пучка ЛВ. Деформація кристалу, пропорційна E^2 , є електрострикцією. Електрострикція, що збуджує в кристалі пружні хвилі великої інтенсивності і є причиною виникнення ВРМБ. Для теплових джерел світла електрострикція мала, а для ЛВ різко зростає [133, с. 416]. Електрострикційний тиск в кристалі під дією ЕП напруженістю E , задається формулою [133, с. 416]:

$$p_e = \frac{E^2}{8\pi} \rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s, \quad (3.5)$$

де ρ – густина речовини кристалу;

E – напруженість електричного поля;

ε – комплексна діелектрична проникливість;

s – ентропія.

В сильному світловому полі в нелінійному середовищі може відбутися взаємодія оптичних хвиль не тільки одна з одною, а із акустичними коливаннями речовини. ЛВ створює значне РМБ, яке є причиною появи УЗХ та електростатичного тиску в кристалі. Інтенсивна світлова хвиля частоти ω збуджує в кристалі когерентні акустичні коливання з частотою Ω , яка відраховується за формулою [134, с. 893]:

$$\Omega_{M-B} = 2\omega(v_{зв}/c)\sin(\theta/2),$$

де $v_{зв}$, c – відповідно швидкості звуку і світла в середовищі;

θ – кут, який відраховується від напрямку поширення світлової хвилі.

Найбільший зсув частоти відбувається при розсіянні назад ($\theta = \pi$), при цьому

$\Omega_{M-B} = 10^{10}$ Гц. УЗХ мають частоту від $1,5 \cdot 10^4$ до 10^{11} Гц і можуть поширюватися в кристалах, якщо їх довжина менша розміру кристала, але більша міжатомної відстані в кристалі. УЗХ є повздовжні та поперечні. При передачі імпульсу УЗХ електронам в кристалі виникає акустоелектричний ефект, в результаті чого електрони провідності набувають спрямованого руху вздовж акустичних вісей, тобто до виникнення електричного постійного струму в напрямку акустичних вісей від центра до певної його грані.

В результаті електрони провідності будуть утворювати колективи електронів в місцях виходу вісей симетрії на грані кристалу і обумовлювати появу в кристалі постійного ЕП [135, с. 331]. При експонуванні МК AgBr при НЛЕГ можуть виникати УЗХ, як проявлення ВРМБ [136, с. 205-209] та появлятися акусто-ЕРС. Густина струму при акустоелектричному ефекті визначається за формулою Вайнрайха

$$j_{ac} = \mu \alpha_e I / v_s,$$

де μ – рухливість електронів;

α_e – коефіцієнт електронного поглинання звуку;

I – інтенсивність акустичної хвилі;

v_s – швидкість звуку.

Акусто-ЕРС суттєво змінюється із зміною σ (σ - провідність напівпровідника) і має максимальне значення при максимальному поглинанні звуку. При акустоелектричному ефекті відбувається поширення поверхневої акустичної хвилі по поверхні напівпровідникового кристалу. Під дією ЕП колективу електронів в місцях виходу ВС на поверхню граней МК AgBr до них будуть притягуватися іони Ag^+ та поляризовані атоми Ag і буде утворюватись кластер із атомів Ag. Із атомів Ag кластера при засвічуванні його БС можуть утворюватися кристалічні ЦПЗ [137]. Тому розглянемо існуючі теорії утворення ЦПЗ на поверхні МК AgBr.

3.6.1 Врахування мікроструктури МК AgBr при утворенні ЦПЗ під дією інтенсивного ІЧ лазерного випромінювання

Модель утворення ЦПЗ по Р. Герні і Н. Мотту показана на рис. 3.29. Згідно з цією теорією актинічне світло при експозиції МК AgBr поглинається головним чином біля приповерхневого шару МК. При цьому фотон від Br^- вибиває електрон за реакцією $\text{AgBr} + h\nu \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^- + \bar{e}$, де Ag^+ – іон срібла, \bar{e} – фотоелектрон. Фотоелектрон мігрує у приповерхневому шарі МК і закріплюється на «пастці», яка є домішковим центром, і притягує до себе рухомі міжвузлові іони Ag^+ , що утворилися при експозиції БС МК AgBr.

Іон срібла, який прибув першим до «пастки» нейтралізує електрон і утворюється атом Ag. Далі пастка знов захоплює фотоелектрон, знову до неї притягується іон Ag^+ і т.д. Так на дефекті кристала зростає частинка срібла Ag_4 . За Р. Герні і Н. Моттом частинка, яка складається з чотирьох атомів Ag, вже може рости при проявленні. За цією ж теорією закріплення електрона в «пастці» завжди передуює нейтралізації його іоном Ag^+ в «пастці» [12, с. 352], [61, с.77], тобто електронна і іонна стадії утворення ЦПЗ розділені в часі і по місцю. Квантово-механічна теорія Р. Герні і Н. Мотта пояснила велику кількість експериментальних фактів наукової фотографії, але не в змозі пояснити явище ЕГ, соляризації і РМБ. Ця теорія не пояснює необхідність нагромадження значної кількості вільного срібла і створення пересичення по сріблу на поверхні МК AgBr при другому дозріванні фотоемульсії, як головну умову досягнення фотографічної світлочутливості [23]. Ця теорія не пояснює механізм трансформації ЦЧ в ЦПЗ, [23] [12, с. 354]. Частинка Ag_4^+ не може рости при проявленні [14]. Суперечності виникають також при зіставленні уявлень про центри проявлення як про ЧС з малою кількістю атомів з фізико-хімічними властивостями цих центрів [23]. Односторонній розгляд механізму утворення ЦПЗ з точки зору тільки квантово-механічних процесів приводить до значних ускладнень. Необхідний комплексний підхід до вивчення складних явищ накопичення АС і переходу його в кристалічну фазу.

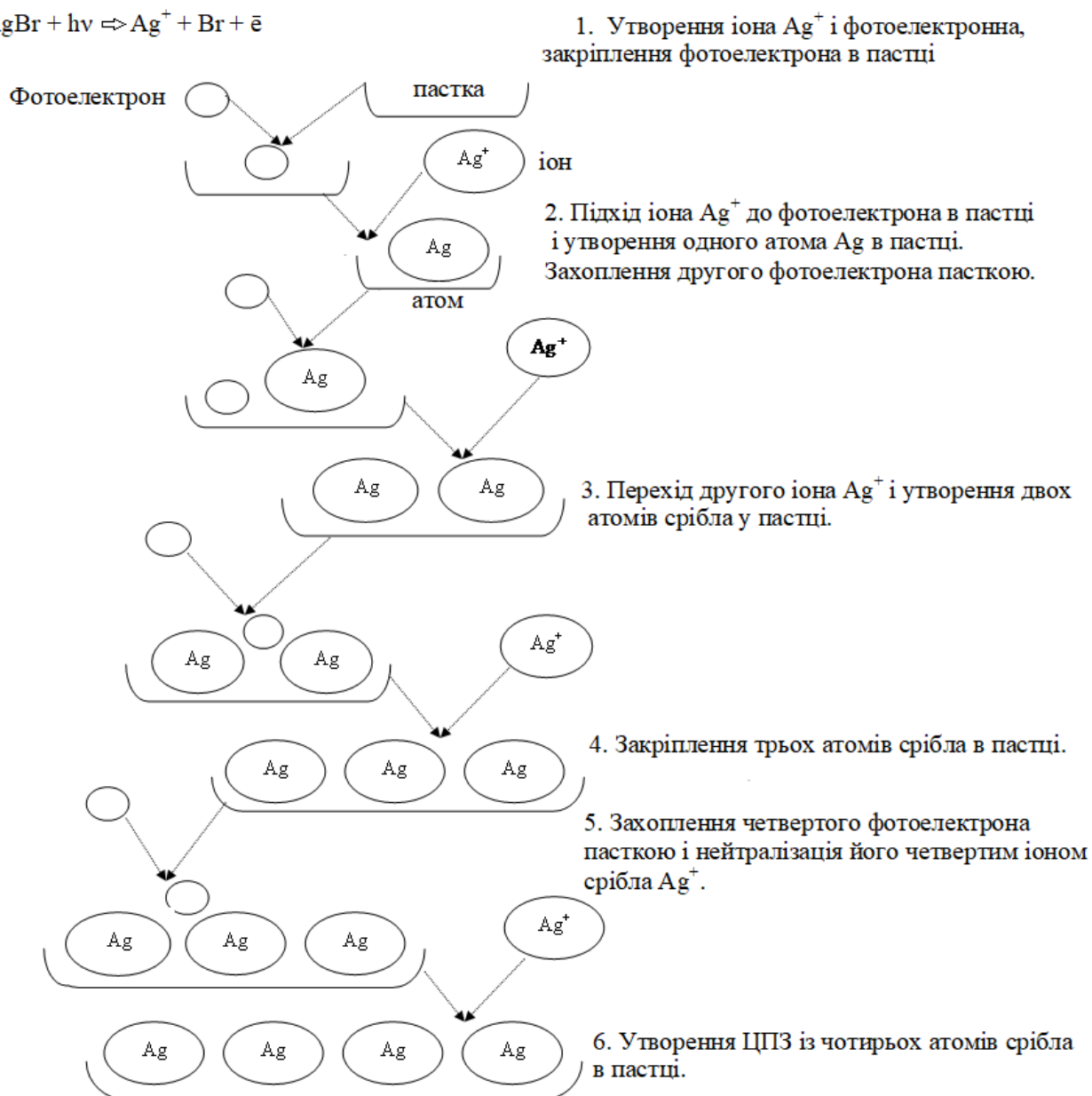
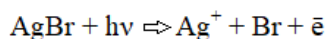


Рис. 3.29 Модель утворення ЦПЗ по Р. Герні і Н. Мотту [111]

Для подолання цих суперечностей була розроблена термодинамічна теорія утворення ЦПЗ Є.О. Галашиним [23], [26, с. 128-132], [61, с. 83-86]. Вона виходить з розгляду закономірностей виникнення нової фази Ag шляхом нуклеації і перетворення АС в кристалічне, яке стимулюється світлом. Ця теорія враховує також атоми Ag на поверхні МК AgBr , що виникли при другому дозріванні фотоемulsion і створюють пересичення по Ag . Модель утворення ЦПЗ

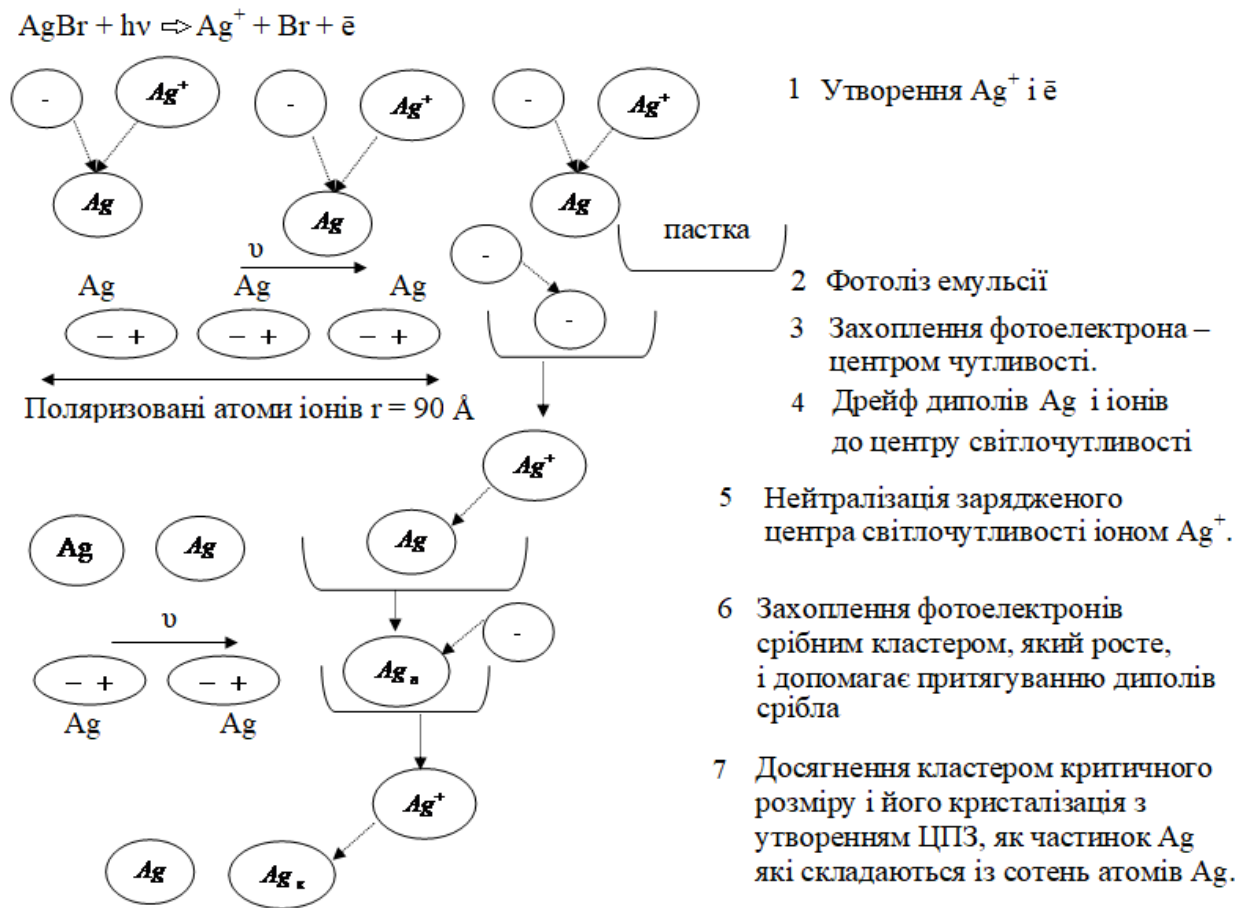


Рис. 3.30 Модель утворення ЦПЗ за Є.О. Галашиним [111]

за термодинамічною теорією Є.О. Галашина показана на рис. 3.30. Механізм утворення ЦПЗ за цією теорією такий [23]: в МК AgBr при експонуванні актинічним світлом в результаті фотолізу створюються іони Ag^+ , дірки і фотоелектрони. Останні мігрують по МК і захоплюються головним чином поверхневими ЦЧ МК AgBr . Хімічне дозрівання фотоемульсії веде до утворення на поверхні МК AgBr срібла атомної або молекулярної степені дисперсності. Під дією ЕП фотоелектрона, який закріпився в «пастці», атоми вільного Ag перетворюються на електричні диполі і одночасно з іонами Ag^+ можуть притягуватися до зарядженого ЦЧ, що веде до збільшення його в розмірі. Іон Ag^+ , який прибув до ЦЧ першим, нейтралізує фотоелектрон, що закріпився в «пастці». Багатократне повторення процесу захоплення наступних фотоелектронів і приєднання іонів і атомів Ag у формі диполів приводить до утворення і росту кластера срібла.

Прямі електронно-мікроскопічні дослідження, виконані Є.О. Галашиним і Є.П. Сенченковим [89] показали, що проявлювані ЦПЗ мають розмір 2-10 нм в діаметрі. ЦПЗ є кристалічними ЧС з електронною провідністю і складаються з декількох сотень атомів Ag [26, с. 131].

ВСМ утворення ЦПЗ показана на рис. 3.31. Ця ВСМ застосовна тільки для фотоемульсій, на яких можливо отримувати НЛЕГ, тобто низькочутливих і без домішок AgI. Спочатку фотоемульсію експонують БС і створюють ЦПЗ. Потім дією ЛВ при ЕГ роздроблюють створені БС ЦПЗ, фотоемульсія втрачає проявлюваність, оскільки роздроблені ЧС мають розміри менші розмірів проявлюваних частинок. Під дією ЛВ при ЕГ в МК AgBr виникає сильне ВРМБ, яке генерує вздовж ВС МК УЗХ [138, с. 185, 187], [136], [139, с. 43-44]. При проходженні УЗХ в напівпровідникових кристалах з багатодолинними енергетичними зонами (до них відносяться і AgBr як полярний багатодолинний напівпровідник [140, с. 73]) спостерігається акустoeлектричний ефект [136, с. 173, 205-209], [141]. Акусто-ЕРС приводить до направленої руху електронів провідності AgBr вздовж ВС вищих порядків від центра МК [142] до місць виходу вісей на поверхню МК AgBr. При різниці напруги до 8 В МК AgBr має електронну провідність [68, с. 53].

У місцях виходу ВС на поверхню МК AgBr утворюються колективи електронів провідності AgBr кристала, до яких дрейфують поляризовані атоми Ag, роздроблені ЧС, первинні центри К.В. Чібісова. ЧС, які утворилися при роздробленні ЦПЗ більші в порівнянні з атомно-молекулярним сріблом. А крупніші ЧС володіють здатністю локалізувати електрони [26, с. 122]. Так утворюються КЦ в місцях виходу ВС на поверхню МК AgBr, які не проявляються, а створюють велику концентрацію пересичення по Ag. На ФСП КЦ утворюються при дозі 156 Дж/см^2 ЛВ з $\lambda = 850 \text{ нм}$. Радіус дії ЕП колективу електронів в 27 разів більший [58] радіусу дії одного електрона (9 нм), що закріплюється в «пастці» [143]. При засвічуванні КЦ БС з срібла КЦ утворюються нові ЦПЗ, показані на рис. 3.26. З рисунка видно, що послідовне засвічування БС 0,5 с, ЛВ ($\lambda = 850 \text{ нм}$, $P = 4 \text{ Вт}$) з поверхневою густиною енергії ЛВ 156 Дж/см^2 і знову засвічування БС

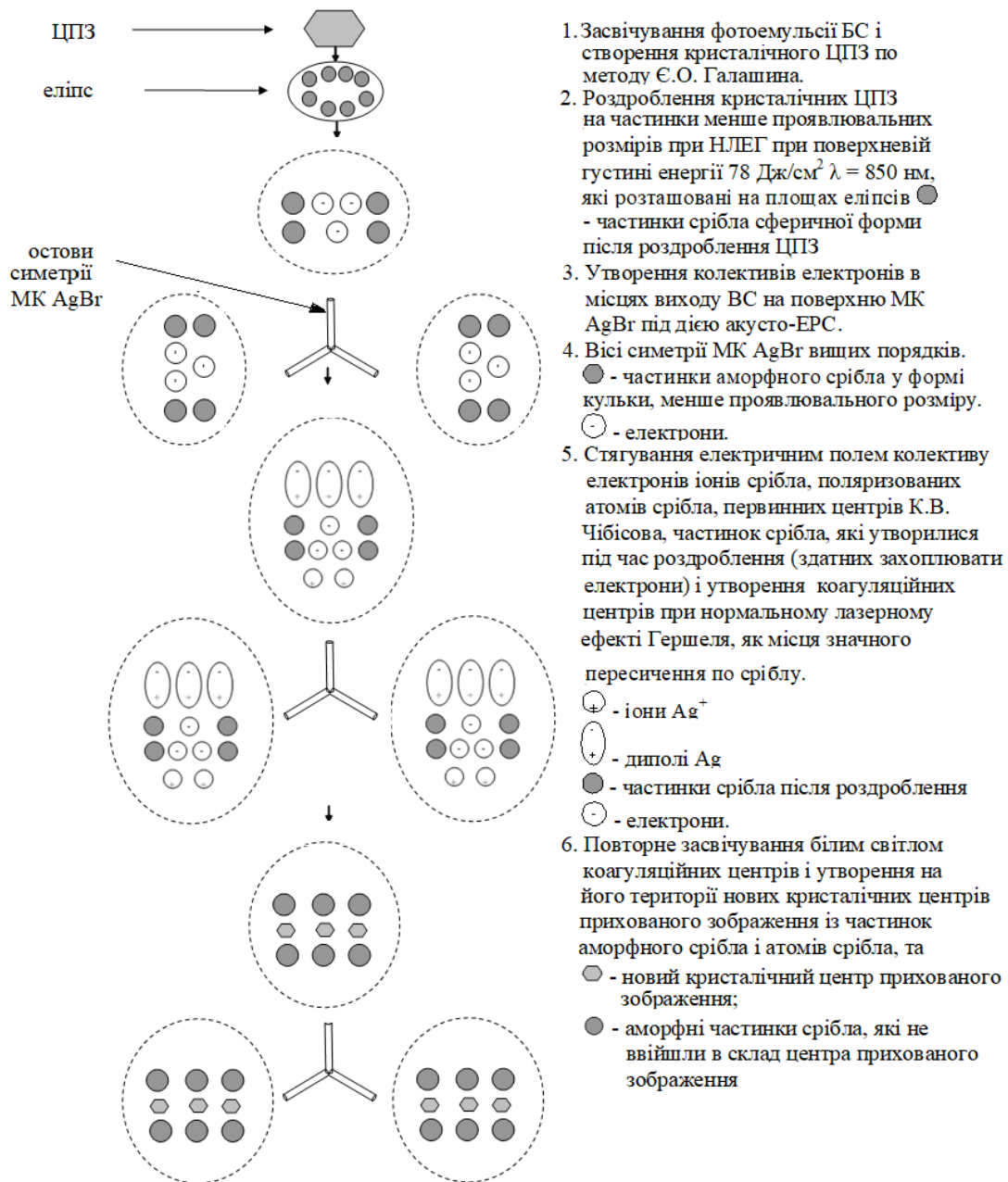


Рис. 3.31 ВСМ утворення ЦПЗ з використанням КЦ, що утворилися при НЛЕГ [111].

0,5 с приводить до утворення нових ЦПЗ тільки в симетрично розташованих КЦ, які утворилися при НЛЕГ в місцях виходу BC на поверхню МК AgBr (в кожному КЦ утворилося по одному кристалічному ЦПЗ). На решті поверхні МК AgBr ЦПЗ не утворюється. Проте при одній експозиції BC не все срібло КЦ перетворюється на кристалічні ЦПЗ. Тому в роботі [137] було проведено декілька почергових експозицій BC і EG і було отримано збільшення світлочутливості МК AgBr в три рази, що рівноцінно в стільки ж разів економії срібла що йде на виготовлення

фотоемулсії. ВСМ утворення ЦПЗ з використанням КЦ, що утворюються при НЛЕГ більш потужніша чим модель Р. Герні і Н. Мотта або модель Є.О. Галашина, але не заперечує їм. ВС 3- го, 4-го, 6 го порядку в МК AgBr беруть участь в утворенні ЦПЗ і визначають їх кількість і місця розташування на поверхні МК AgBr. Скільки місць виходу ВС на поверхню МК AgBr стільки ж і КЦ. ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків і їх кількість в МК AgBr в залежності від його форми беруть участь в утворенні ЦПЗ. Коагуляційна модель утворення ЦПЗ дає підвищення світлочутливості фотоемулсії у декілька разів. Збільшення світлочутливості в галоїдносрібних фотографічних матеріалах дає можливість скорочення витрат цього дефіцитного металу без погіршення світлочутливості фотошарів.

Нова ВСМ утворення ЦПЗ [111] дозволяє передбачити, яку максимальну кількість ЦПЗ можливо одержати за допомогою КЦ на одному МК AgBr кубічної та октаедричної форми.

В цій роботі здобувач особисто запропонував новий механізм накопичення Ag на території КЦ в рамках ВСМ утворення КЦ шляхом узагальнення експериментальних даних [71], [58], [137], [119], [120].

Експериментальне підтвердження ВСМ показано на рис.3.26.

Ефективне використання срібла, що є в МК AgBr, на утворення ЦПЗ, може дати економію срібла при використанні нового методу обробки МК AgBr.

До розгляду впливу симетрії кристалу AgBr на кількість КЦ та ЦПЗ на їх території ми і перейдемо.

3.7. Вплив властивостей остовів МК AgBr вздовж вісей симетрії на утворення максимальної кількості коагуляційних центрів та центрів прихованого зображення на поверхні МК AgBr кубічної і октаедричної форми при нормальному лазерному ефекті Гершеля

На рис. 3.32 показана ЕМФ колодієвої репліки з непроявлених МК AgBr з КЦ і ЦПЗ, створених ВС на поверхні кожного КЦ. КЦ утворюють на поверхні МК

AgBr різні симетричні фігури. На території кожного КЦ утворилося по 2-3 ЦПЗ при засвіченні БС і ІЧЛВ (з $\lambda = 1150$ нм, $P = 10$ мВт) в такій послідовності БС + ІЧ + БС + ІЧ + БС (рис. 3.32).

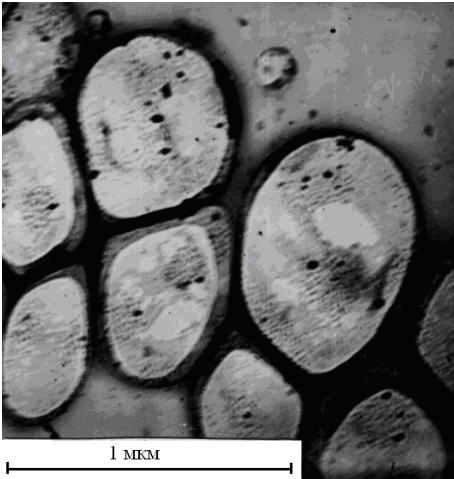


Рис. 3.32 ЕМФ колодієвої репліки з МК AgBr при НЛЕГ ($\lambda = 1150$ нм) для умов послідовних експозицій БС + ІЧ + БС + ІЧ + БС з утворенням 2-3 ЦПЗ на території одного КЦ [137].

Нехай $n = 2, 3, \dots$. Якщо поворот кристалу навколо ВС на кут $360^\circ \cdot n^{-1}$ суміщує кристал сам з собою, то ця ВС має порядок n . Для кутів $180^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ$ порядок ВС рівний 2, 3, 4, 6 відповідно. ВС порядку 5 в кристалах не існує, а вісі симетрії порядку 2 не є акустичними [125, с. 110].

У кристалах неможливі ніякі інші типи поворотної симетрії, окрім симетрії порядків 2, 3, 4 і 6 [144, с. 90]. У МК AgBr у формі правильної прямої призми, (в основі якої лежить правильний шестикутник) існує тільки одна ВС порядку 6, що проходить через центр правильного шестикутника і паралельна до ребер кристалу.

У фотографії в більшості випадків використовуються МК кубічної і октаедричної форми [26]. Розглянемо існуючі ВС в МК AgBr кубічної і октаедричної форми, оскільки в місцях виходу ВС на поверхню МК AgBr 3, 4 порядків утворюються КЦ. ВС для кубічного МК AgBr показані на (рис. 3.33).

З рис 3.33 видно, що МК AgBr кубічної форми має 3 ВС порядку 4, та 4 ВС порядку 3. Кожна акустична ВС 3-го, 4-го порядку двічі перетинає поверхню куба. Всього місць виходу ВС у куба буде $(4 + 3) \cdot 2 = 14$. У кожному місці виходу ВС утворюється один КЦ. Максимальна кількість КЦ у МК AgBr кубічної форми

14. Таку ж кількість вісей симетрії порядку 4 і 3 і їх місць виходу (а отже і загальне максимальне число КЦ) має МК AgBr октаедричної форми.

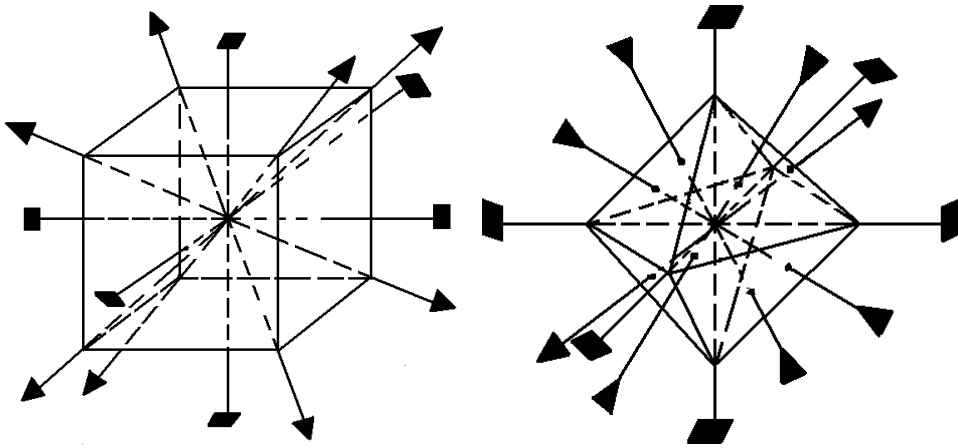


Рис. 3.33 Акустичні вісі симетрії 3-го і 4-го порядків в МК AgBr кубічної і октаедричної форми
 ■ – вісь 4-го порядку; ▲ – вісь 3-го порядку [145, с. 58, 201]

ЕММ (рис. 3.32) було встановлено, що при послідовних багатократних експозиціях МК AgBr БС і ІЧЛВ, яке створює КЦ при НЛЕГ, при послідовних експозиціях БС + ІЧ + БС + ІЧ + БС на території кожного КЦ утворюється знову по два, три ЦПЗ. Тому найбільше спостережуване число ЦПЗ МК AgBr як у кубічної так і в октаедричної форми однаково і рівне $5 \cdot 3 = 15$, або $5 \cdot 2 = 10$. Отже з срібла цих 5 КЦ може при середній експозиції їх БС утворитися максимально 15 ЦПЗ розміру, що проявляється [146].

Остови симетрії при НЛЕГ беруть участь в створенні КЦ і дають можливість ефективніше використовувати срібло, що знаходиться в МК AgBr на створення більшого числа ЦПЗ.

Згідно з ВСМ для утворення ЦПЗ можливо в 3 рази ефективніше використовувати срібло МК AgBr, що йде на утворення ЦПЗ, істотно збільшивши світлочутливість нових ФСП для наукових і технічних цілей. Перейдемо до підрахунку пересичення по Ag.

3.7.1. Збільшення пересичення по аморфному сріблу на поверхні одного мікрочастинки AgBr кубічної форми при нормальному лазерному ефекті Гершеля

При виготовленні фотоемульсії під час другого хімічного визрівання для збільшення її світлочутливості пересичення по АС доводять до 10^5 штук атомів Ag на один умовний МК AgBr розміром $0,5 \text{ мкм} \times 0,5 \text{ мкм} \times 0,1 \text{ мкм}$. Одним із способів збільшення пересичення по АС на поверхні МК AgBr є використання КЦ, які виникають при НЛЕГ.

В роботі [147] здобувачем особисто підраховано зниження ТБН до $\approx 8,7 \cdot 10^{-4}$ еВ, що значно полегшує кристалізацію.

При утворенні КЦ колектив електронів своїм ЕП притягує в КЦ не тільки поляризовані атоми у вигляді диполів та ЧС, які є на поверхні МК AgBr , а і міжвузлові блукаючі іони срібла із середини МК AgBr . Це приводить до збільшення пересичення по АС в КЦ. Важливо було підрахувати, у скільки разів збільшується пересичення по Ag на поверхні одного кубічного МК AgBr в порівнянні з пересиченням, яке утворилось на ньому при другому хімічному визріванні фотоемульсії. ЕММ встановлено, що більші за розмірами МК AgBr утворюють більші за площею КЦ, що містять більшу кількість сферичних ЧС, а менші за розмірами МК AgBr утворюють менші за площею КЦ з меншою кількістю в них сферичних ЧС. Тому цей розрахунок пересичення по Ag є приблизним (по порядку величини). Для підрахунку мінімального пересичення по Ag заміряємо діаметр однієї кульки Ag в КЦ $d = 0,5 \text{ мкм}$ і врахуємо масштаб збільшення. Далі з пропорції $60 \text{ мкм} - 0,1 \text{ мкм}$ та $0,5 \text{ мкм} - x$ знаходимо з урахуванням, що $1 \text{ мкм} = 10^3 \text{ нм}$, діаметр однієї кульки: $0,05 \text{ мкм}/60 = 0,00083 \text{ мкм} \approx 0,8 \text{ нм}$. Загальна площа умовного МК AgBr розміром $0,5 \text{ мкм} \cdot 0,5 \text{ мкм} \cdot 0,1 \text{ мкм}$ буде така: $S = 2 (0,5 \cdot 0,5) + 4 (0,5 \cdot 0,1) = 0,7 \text{ мкм}^2$. Оскільки $1 \text{ мкм}^2 = 10^6 \text{ нм}^2$, то на один нм^2 припадає: $10^5 \text{ атомів}/0,7 \text{ мкм}^2 = 142857,1 \text{ атомів}/\text{мкм}^2 = 142857,1 \text{ атомів}/10^6 \text{ нм}^2 = 0,14 \text{ атомів}/\text{нм}^2$. КЦ складається із кульок Ag (рис. 3.17) діаметром $\approx 0,8 \text{ нм}$ а радіус кожної кульки $r = 0,4 \text{ нм}$. Найбільша площа перерізу

кульки діаметром $\approx 0,8$ нм буде $S \approx 0,5024$ нм². На КЦ, показаний на ЕМФ рис. 3.17, накладали розграфлений в квадратні клітинки папір, в якому вирізали одну клітинку, площа якої $5\text{мм} \cdot 5\text{мм} = 25$ мм². Підраховували, що на площі 25 мм² однієї клітинки вміщається в середньому 9 сферичних кульок. Потім знаходили площу еліпса КЦ та вимірювали більший і менший його діаметри за формулою $S_{\text{ел}} = \pi ab$, де $2a = 16$ мм, $2b = 22$ мм. Тоді $b = 11$ мм, $a = 8$ мм, $S_{\text{ел}} = 276,3$ мм². Потім визначили у скільки разів площа еліпса більша площі однієї квадратної клітинки $276,3$ мм² / 25 мм² ≈ 11 раз. Далі знаходили загальну кількість сферичних ЧС на площі еліпса $11 \cdot 9 = 99$ штук. Щоб площа між кульками не входила в розрахунок, то площу, перекриту 99 кульками, знаходили так: $99 \cdot 0,5024$ нм² $\approx 49,74$ нм². Об'єм однієї сферичної кульки $V_k \approx 0,26795$ нм³. Знаючи об'єм одного атома Ag $17,06 \cdot 10^{-3}$ нм³ [15, с. 112], знаходимо скільки штук атомів Ag є в одній сферичній кульці $\approx 0,8$ нм в діаметрі. Отримуємо 15,7 штук атомів. Всього у 99 кульках знаходиться $99 \cdot 15,7 = 1555$ штук атомів. Тоді пересичення по атомах Ag в одному КЦ буде 1555 атомів / $49,74$ нм² $\approx 31,2$ атомів/нм². В кубічному кристалі при НЛЕГ утворюється 14 КЦ і загальне пересичення для одного кубічного МК AgBr $n_{\text{заг}} = 438$ атомів/нм².

Загальне збільшення пересичення по Ag на один кубічний МК AgBr в порівнянні з пересиченням по сріблу, яке утворилося при другому хімічному визріванні фотоемульсії буде $(438 \text{ атомів/нм}^2) / (0,14 \text{ атомів/нм}^2) \approx 3125,4 \approx 3,1 \cdot 10^3$ рази. В [148] встановлено, що із збільшенням пересичення по Ag на поверхні МК AgBr знижується ТБН металічного Ag. ТБН при пересиченні по Ag 10^5 штук атомів при хімічному визріванні фотоемульсії становить 2,7 еВ [12, с. 271]. З пропорції $1/2,7 - 10^5$ атомів Ag, $1/x - 3,1 \cdot 10^8$ атомів Ag маємо $x \approx 8,7 \cdot 10^{-4}$ еВ. Це значно полегшує кристалізацію. Так як на більших і менших по розмірах МК AgBr утворюються КЦ, які відповідно складаються із більшої і меншої кількості сферичних кульок, то загальне пересичення в КЦ буде знаходитись в межах $10^2 - 10^3$ раз. При більшому пересиченні збільшується світлочутливість. Це і підтверджує зростання світлочутливості в три рази і економія срібла в 3 рази при використанні нової ВСМ утворення ЦПЗ з використанням КЦ, які утворюються

при НЛЕГ.

Оскільки ступінь пересичення по Ag визначає кількість поглинутих фотонів, необхідних для кристалізації частинок АС, розглянемо можливість трифотонного поглинання частинками АС інтенсивного ЛВ при ЛЕГ.

3.8. Трифотонне поглинання лазерного інтенсивного світла при лазерному ефекті Гершеля

Коагуляційна теорія має зв'язок з фотоелектричним ефектом, тобто центри Ag в AgHal мають як електронно-донорну так і електронно-акцепторну здатність в залежності від їх розміру: атомно-молекулярні центри є лише донорами електронів, а крупні передколоїдні ЧС і центри ПЗ мають властивість не лише віддавати, а і захоплювати електрони. [12, с. 314]. При багатифотонному фотоелектричному ефекті після одночасного поглинання кількох фотонів, що падають на речовину, електрон набуває енергію, достатню для виходу з речовини [101, с. 304]. Число фотонів з енергією $h\nu$ (h - стала Планка, ν - частота світла), необхідне для іонізації атома, рівне $m = A/h\nu$, де A – робота відриву [101, с. 306]. При багатифотонному фотоелектричному ефекті $h\nu < A$ [101, с. 306].

Фотографічний процес можливо розглядати як фотоіндукований фазовий перехід першого роду [12, с. 359]. На першій основній стадії фотопроцесу – стадії хімічної сенсibiliзації (стадія визрівання фотоемulsії) виникає сукупність первинних центрів, що визначають появу достатньо високої степені пересичення по вільному Ag; на другій стадії (експонування) спостерігається фотоіндукована коалесценція (з'єднання, зростання) первинних центрів, розпад пересичення і утворення критичних зародків у виді ПЗ; на третій стадії (проявлення) відбувається ріст зародків і, таким чином, завершення процесу формування фази металічного Ag [12, с. 359, 320]. Вирішальним фактором фотостимульованої нуклеації є збільшення енергії взаємодії між атомами і молекулами, що утворюють пересичену систему в стані електронного збудження [12, с. 359]. З'являється різка залежність мінімальної експозиції, яка викликає ефект нуклеації від степені пересичення або переохолодження [12, с. 359]. Тому виникає питання

про критичне число квантів m світла певної довжини хвилі, необхідних для кристалізації частинки АС після поглинання нею цих квантів.

Обчислимо m для різних довжин хвиль. Під час експозиції фотошару відбувається фактична трансформація поглинутої променевої енергії в роботу утворення кристалічних зародків [105, с. 9] за формулою (1.10). ЦПЗ є кристалічна частинка Ag, що складається з сотень атомів Ag [26, с. 137-138] і мінімальна енергія W_r для утворення срібної кристалічної частинки рівна 2,6 еВ при $\eta = 0,5$ [105, с. 18]. ПЛЕГ спостерігається при 1) $\lambda = 725$ нм, $P = 1$ Вт, тривалості одиничного імпульсу 50 нс; 2) $\lambda = 694,3$ нм, $P = 30$ кВт, тривалості одиничного імпульсу 1 мкс, енергії 3 Дж, або тривалості цуга імпульсів 200 мкс (без модуляції), а також при тривалості одиничного імпульсу 50 нс (з модуляцією) і частоті слідування імпульсів 50 кГц; 3) $\lambda = 632,8$ нм, $P = 0,98$ мВт, $P = 2,5$ мВт, $P = 10$ мВт, з НРГВ. Тобто фотошар проявляється і дає збільшення проявленої оптичної густини D_2 , а отже ЦПЗ вже є кристалічними ЧС. Знаходячи частоти ν для довжин хвиль ЛВ з $\lambda = 850$ нм; 725 нм; 694,3 нм і підставляючи ці значення у формулу (1.10), отримуємо критичне число квантів відповідно ($m = 3,2$; 3,1; 2,86; ...) тобто ≈ 3 кванта, оскільки число квантів світла є ціле число.

Отже, для створення мінімального кристалічного зародка, що проявляється, розміром 1 нм з АС в області пересичення по Ag достатньо поглинання 3 квантів ЛВ.

Вияснимо, чи можливе трифотонне поглинання світла при НЛЕГ і ПЛЕГ.

Кількість квантів світла з довжиною хвилі $\lambda = 630$ нм від He-Ne лазера потужністю $P = 10$ мВт, що падають на 1 см^2 фотошару за 1с становить $\sim 10^{23}$ фотонів. Це значна величина порівняно з потужністю лазера $P = 10$ мВт [80].

Досліджувалися ФСП сенситометричним методом (Розділ 2, пункт 2.1 і 2.2). Для дослідження НЛЕГ і ПЛЕГ застосовувалися лазери з довжинами хвиль $\lambda = 1150$ нм; 1060 нм; 910 нм; 850 нм; 725 нм; 694,3 нм; 632,8 нм різної невеликої потужності [80].

В роботі [80] здобувач особисто одержав НЛЕГ і ПЛЕГ на низькочутливих ФСП шляхом засвічування їх ЛВ різних довжин хвиль і потужностей у спеціальному пристрої, який забезпечував рівномірний горизонтальний рух даної

ФСП під час дії ЛВ (див. розділ 2.3.2). Також здобувач особисто виконав розрахунки трифотонного поглинання і отримав таблицю 3.5.

На довжинах хвиль $\lambda = 1150$ нм; 1060 нм; 910 нм; 850 нм; отримували НЛЕГ, а на $\lambda = 725$ нм; 694,3 нм; 632,8 нм - ПЛЕГ, при якому створюються ЦПЗ, що проявляються.

З термодинамічної теорії фотографічної чутливості Галашина Є.О. відомо, що енергія, необхідна для подолання ТБН $\text{Ag} \approx 5,5$ еВ [105, с. 18] при $\lambda = 450$ нм і її достатньо для виникнення зародків Ag критичних розмірів в МК AgBr . Для з'ясування того, для яких довжин хвиль при лазерному ефекті Гершеля спостерігається трифотонне поглинання лазерного випромінювання використаємо експериментальні дані для нормального лазерного ефекта Гершеля і позитивного лазерного ефекта Гершеля і складемо таблицю 3.5 з результатами підрахунку енергії E_m для подолання термодинамічного бар'єру $E_{\text{бар}} = 5,5$ еВ виникнення зародків Ag для критичного числа $m = 3$ поглинутих квантів світла для різних довжин хвиль. З таблиці 3.5 видно хороший збіг з експериментальними даними отримання НЛЕГ і ПЛЕГ.

GaAs лазер працює на довжині хвилі малих експозиціях ($< 0,5$ с). Час побудови зародків Ag рівний 10^{-5} с [26, с. 137], який більший часу імпульсу на два порядки. За імпульсами ІЧЛВ тривалістю $2 \cdot 10^{-7}$ с слідує $\lambda = 850$ нм в ІРГВ з тривалістю імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с і темною паузою між імпульсами $2 \cdot 10^{-3}$ с. В цьому випадку ЛЕГ нормальний і ЦПЗ не створюються при темнова пауза $2 \cdot 10^{-3}$ с і ЦПЗ не створюються, що і спостерігалось при експерименті.

Таблиця 3.5

Експериментальні дані нормального і позитивного лазерного ЕГ

№ п/п	λ , нм	$E_1 = 1,24/\lambda$	E_m , еВ	Лазерний ефект Гершеля
1.	1150	$\approx 1,0800$	$3,24 < E_{\text{бар}}$	нормальний [137]
2.	1060	$\approx 1,1698$	$3,5094 < E_{\text{бар}}$	нормальний [114]
3.	910	$\approx 1,3626$	$4,0878 < E_{\text{бар}}$	нормальний [149]
4.	850 імпульсний $2 \cdot 10^{-7}$ с	$\approx 1,4588$	$4,3764 < E_{\text{бар}}$	нормальний [21]
5.	850 газовий лазер	$\approx 1,4588$	$4,3764 \leq E_{\text{бар}}$	позитивний [150]
6.	725	$\approx 1,7104$	$5,1312 \approx E_{\text{бар}}$	позитивний [107]
7.	694,3	$\approx 1,7859$	$5,4579 \approx E_{\text{бар}}$	
8.	632,8	$\approx 1,9595$	$5,8785 > E_{\text{бар}}$	

Проте, для газового лазера з $\lambda = 850$ нм ЛЕГ позитивний, темнових пауз немає і ЦПЗ утворюються шляхом трифотонного поглинання світла.

Отримано добре співпадання експериментальних даних з трифотонним поглинанням ЛВ як для довжин хвиль $\lambda = 1150$ нм; 1060 нм; 910 нм; 850 нм при (НЛЕГ), так і для $\lambda = 725$ нм; 694,3 нм; 632,8 нм при ПЛЕГ. ТБН для НЛЕГ не долається, а для ПЛЕГ долається.

Тому при підрахунках трифотонного поглинання Ag при лазерному зовнішньому фотоефекті роботу виходу електрона брали $A = 4,64$ еВ для мінімального кристаліка 1 нм в діаметрі як для масивного срібла і одержали добре співпадання з експериментом НЛЕГ і ПЛЕГ. Робота виходу електрона з атома Ag при зовнішньому фотоефекті $A = 4,64$ еВ [134, с. 893]. Для червоної границі фотоефекту вона визначається за формулою $A = 1,24/\lambda$. Для полікристалів $A = 4,37$ еВ, для монокристалів $A = 4,64$ еВ [134, с. 893].

Отже, вперше встановлено, що при ПЛЕГ відбувається трифотонне поглинання ЛВ завдяки високій інтенсивності ЛВ. Існування трифотонного поглинання ЛВ при ПЛЕГ і НЛЕГ дозволяє дослідити, при яких умовах утворюється ПЛЕГ і НЛЕГ. До розгляду цього питання ми і перейдемо.

3.9. Дослідження впливу лазерного фотоефекту на нормальний і позитивний лазерний ефект Гершеля

В роботі [149] здобувач особисто виконав розрахунки пониження червоної границі зовнішнього фотоефекту для ЛВ і показав, що при НЛЕГ відсутній зовнішній фотоефект, а при ПЛЕГ існує зовнішній лазерний фотоефект, який створює пересичення по електронам і іонам Ag^+ в КЦ.

В попередньому параграфі відмічено, що при ЛЕГ при довжинах хвиль ЛВ з $\lambda = 1150$ нм; 1060 нм; 910 нм; 850 нм (GaAs лазер з ІРГВ) отримано НЛЕГ («стирається» ПЗ, яке відповідає проявленій густині $D = 2$), а на довжинах хвиль $\lambda = 850$ нм (газовий лазер); 725 нм; 694,3 нм; 632,8 нм отримано ПЛЕГ, при якому створюються кристалічні ЦПЗ, що проявляються, на тій же самій фотоемульсії,

при однаковій експозиції, але утворюється ще більше почорніння на сенситограмі, більше за проявлену оптичну густину $D = 2$.

Збільшення D вказує, що утворилися ЦПЗ як елементарні кристалики металічного Ag з електронною провідністю [26, с. 131].

З ЧС, що знаходяться у контакті з МК AgBr при дії на них ІЧ світла від теплових джерел світла відбувається внутрішній фотоефект з роботою виходу електрона $A = 1,5$ еВ [59]. При внутрішньому фотоефекті фотоелектрони йдуть в зону провідності МК AgBr. Для довжини хвилі ЛВ $\lambda = 850$ нм енергія одного кванта $h\nu = 1,45$ еВ. При трифотонному поглинанні маємо $3 \cdot 1,45$ еВ = 4,35 еВ, що співпадає з роботою виходу електрона з атома Ag при зовнішньому фотоефекті $A = 4,647$ еВ. Отже $4,35$ еВ $\approx 4,64$ еВ [134, с. 893].

При дії ЛВ на частинки АС, коли потік фотонів складає по порядку 10^{23} фотонів на $1 \text{ см}^2/\text{с}$, можливе трифотонне поглинання ЛВ [80] і, імовірно, можливий одночасно і зовнішній фотоефект. Між сферичними частинками АС в КЦ завдяки направленому фотоефекту утворюється пересичення по фотоелектронам. Частинки АС в КЦ знаходяться на відстані один від одного $\approx 0,8$ нм. Такий же діаметр мають і частинки АС в КЦ [81]. При лазерному трифотонному фотоефекті одночасно відбувається внутрішній і зовнішній фотоефект з ЧС, які знаходяться у контакті з МК AgBr. Для трифотонного поглинання ЛВ при лазерному фотоефекті червона границя буде на довжині хвилі світла $\lambda = 3 \cdot 1,24/4,64 \approx 800$ нм. Отже, для ЧС різко знижується червона границя $\lambda_{\text{чер}} \approx 800$ нм лазерного фотоефекту. Тому для довжин хвиль світла $\lambda > 800$ нм (червоної границі лазерного фотоефекту), а саме $\lambda = 1150$ нм; 1060 нм; 910 нм; 850 нм (лазер на GaAs з ІРГВ) лазерний фотоефект не відбудеться, тобто пересичення по електронам між частинками АС в КЦ не буде і кристалічні ЦПЗ не утворюватимуться. Це узгоджується з експериментом, що на довжинах хвиль НЛЕГ проявлена оптична густина D різко падає і фотошар не проявляється, оскільки немає кристалічних ЦПЗ. При ПЛЕГ для довжин хвиль 850 нм (газовий лазер з НРГВ з великою густиною фотонів), 725 нм, 694,3 нм, 632,8 нм лазерний зовнішній фотоефект матиме місце. Для переходу АС на поверхні МК AgBr в КС

необхідні пересичення по АС, по фотоелектронам, і іонам Ag^+ . Пересичення по іонам Ag^+ і по фотоелектронам створюють умови для виникнення металевого зв'язку Ag , коли валентні електрони утворюють єдиний колектив, а іони Ag^+ займають положення серед електронів з мінімумом енергії на однаковій відстані один від одного. Для отримання кристалів необхідно, щоб іони Ag^+ зайняли положення з мінімумами енергії. Пересичення по АС, по іонам Ag^+ і по фотоелектронам ще не забезпечують утворення кристалічного Ag , вони є необхідними умовами. ЕММ в роботі [73] було виявлено, що не всі частинки АС, що входять в КЦ, переходять одночасно в КС при засвічуванні БС КЦ, а тільки ті частинки АС, які знаходяться в місцях виходу ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків на поверхні МК AgBr . В [125, с. 110] доведено, що в кристалах уздовж ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків відбувається ВРМБ, яке спостерігається як від світла теплових джерел, так і (значно сильніше) від джерел ЛВ [138, с. 185, 187]. Це ВРМБ створює уздовж ВС УЗХ [151, с. 294], [135, с. 331, 332] і акусто-ЕРС, між центром кристалу і точками виходу цих вісей на поверхню МК AgBr [135, с. 331], [152]. В роботах [153, Розділ 7], [154, с. 336], [155, с. 12], [133, с. 416] відмічено, що якщо на тверде тіло діє ЕП (у нашому випадку ЕП в пучку ЛВ), то в тілі виникає електрострикція, що створює УЗХ достатньої потужності. УЗХ створює тиск за формулою (3.3). У сфокусованому або не сфокусованому пучку ЛВ цей тиск може бути значним (близько кількох тисяч $\text{кг}/\text{см}^2$) [133, с. 418]. УЗХ з великим тиском виходить у повітря з МК AgBr , де знаходиться пересичення по електронам, по іонам Ag^+ і іони Ag^+ переходять в положення з мінімумом енергії. У точці мінімуму енергії іона Ag^+ при кристалізації на нього діють сили кулонівського відштовхування багатьох іонів, кулонівські сили багатьох електронів, які врівноважують сили відштовхування, сила тиску УЗХ і сили теплового руху. У масивного Ag стала ґратки $a = 0,40779$ нм. При ПЛЕГ в переході АС в кристалічні ЦПЗ беруть участь пересичення по АС, пересичення по фотоелектронах і іонах Ag^+ , створене лазерним фотоефектом і тиск УЗХ, створений ВРМБ і фотошар при проявленні буде збільшувати проявлену оптичну густину D , що і спостерігалось експериментально ПЛЕГ. Дифракція електронів від частинок АС в КЦ не має

кілець, а від частинок, що знаходяться в місцях виходу ВС, дифракційна картина має кільця. Розшифровка електронोगрами підтверджує, що це гранецентрований кубічний кристал Ag. І ці ЧС стають не сферичні, а мають огранку кристала (див. §3.11)

При НЛЕГ зовнішнього лазерного фотоефекту немає, пересичення по фотоелектронам і іонам Ag^+ відсутнє і перехід в КС АС не відбувається, ЦПЗ як кристалічні ЧС не утворюються і фотошар втрачає проявлюваність, хоча пересичення по АС і УЗХ є.

Спостерігалось [116] роздроблення ЦПЗ, створених БС, на дрібніші ЧС при дії на них ЛВ.

В цій роботі здобувач особисто запропонував врахувати дію змінної по величині напруженості ЕП при еліптичній поляризації світла, яка поширюється на межі розподілу повітря-срібло для пояснення роздроблення срібних ЦПЗ на початку ЛЕГ.

До розгляду механізму роздроблення ЦПЗ лазерним світлом ми і перейдемо.

3.10. Механізм роздроблення центрів прихованого зображення на початку нормального лазерного ефекту Гершеля

При ЛЕГ ЕММ спостерігалось явище роздроблення непроявлених початкових срібних ЦПЗ (рис. 3.34) [81] при дії на них імпульсного ЛВ з довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм і потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі. Інтенсивність ЛВ в цьому випадку була 78 Вт/см².

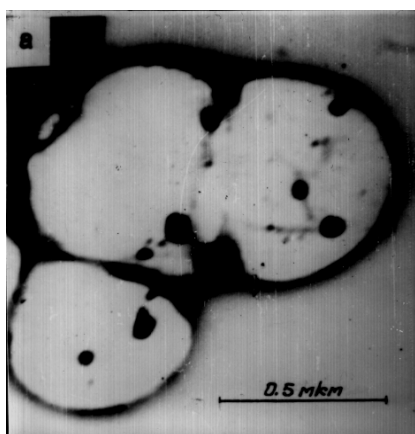


Рис. 3.34 Вихідні ЦПЗ, утворені БС, при експозиції 0,5 с на непроявлених МК AgBr з ФСП. [116].

На рис. 3.35 а) видно, що після роздроблення ЦПЗ, ЧС що утворилися з них, розташовуються на площах еліпсоїдних областей на поверхні МК. Знаючи значення масштабу збільшення на рис. 3.35 а), знаходили середню відстань між роздробленими ЧС ≈ 20 нм, розмір частинок Ag сферичної форми після роздроблення приблизно був рівний $\approx 0,8$ нм в діаметрі.

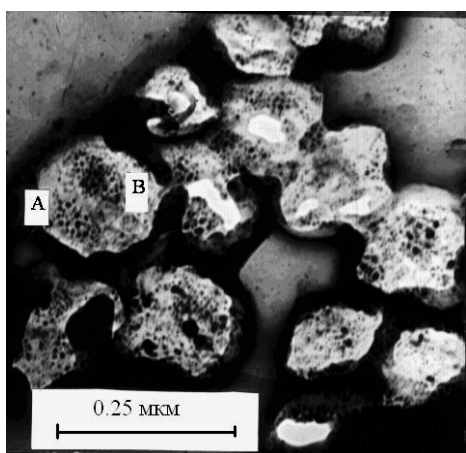


Рис. 3.35 а) Роздроблені ЧС розташовані на площах еліпсів (місця А, В) від вихідних ЦПЗ при НЛЕГ. Перша експозиція БС 0,5 с. Поверхнева густина імпульсного світла ($\lambda = 850$ нм) 78 Дж/см² [116].

ЧС розміром $\approx 0,8$ нм далі не зменшуються в розмірі і при інтенсивності ІЧЛВ 156 Вт/см² утворюють КЦ (рис. 3.35 б), місце К).

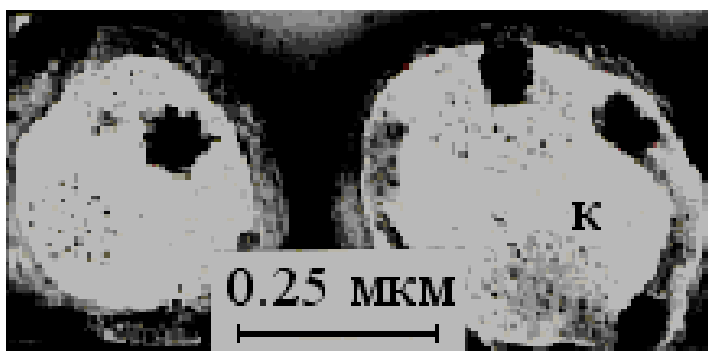


Рис. 3.35 б) При поверхневій густині ЛВ 156 Дж/см² при НЛЕГ утворюються КЦ (місце К), які утворилися із роздроблених ЧС [116]. Перша експозиція БС 0,5 с.

Встановимо механізм роздроблення при ЛЕГ непроявлених кристалічних срібних ЦПЗ на поверхні МК AgBr. На межі розділу повітря і Ag існують поверхневі електромагнітні хвилі (поверхневі плазмони) [156], [157, с. 529]. Діелектричні проникності середовищ мають протилежні знаки і оптична частота світла менша плазмової частоти (тобто $10^{14} < 10^{15} \text{ с}^{-1}$). Для повітря діелектрична стала рівна 1, а для Ag діелектрична стала - комплексна величина з від'ємним знаком дійсної частини комплексного числа $n_3^2 = -16,40 - i0,54$, (n_3^2 - від'ємна

величина) [157, с. 511],[158].

На рисунку 3.36 [157, с. 529] показана електромагнітна поверхнева хвиля на межі між двома середовищами. Представлена залежність амплітуди поля H_y (або E_z) від X (відстань вздовж нормалі до межі розділу). Два еліпси вказують стан поляризації вектора \vec{E} в двох середовищах.

У напрямку X поверхнева хвиля швидко згасає по експоненті. Поверхнева електромагнітна хвиля рухається зі швидкістю світла в основному у повітрі біля Ag , хоча направляєється поверхнею Ag . У напрямі $+z$ у ІЧ області світла коефіцієнт згасання поверхневої хвилі для Ag , Au , Al , Cu малий [157, с. 534], хвиля швидко не згасає. Вектор ЕП \vec{E} плазмону є еліптично поляризованим в площині XZ , причому головні вісі еліпсів паралельні вісям координат. При розповсюдженні в напрямку $+z$ вектор \vec{E} має праву еліптичну поляризацію у верхній половині простору $X \geq 0$, і ліву еліптичну поляризацію в нижній половині простору $X \leq 0$.

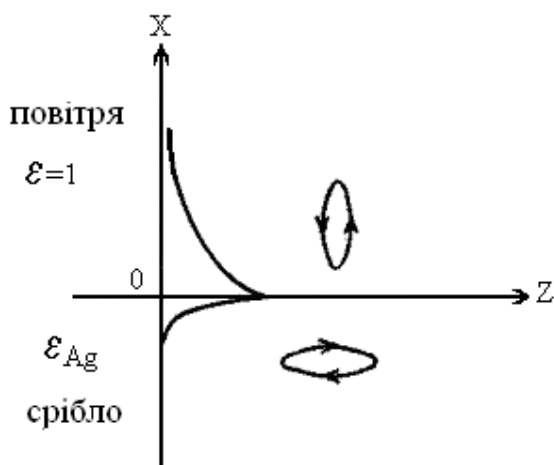


Рис. 3.36 Електромагнітна поверхнева хвиля на межі між двома середовищами. Показано залежність амплітуди поля H_y (або E_z) від X (віддаль вздовж нормалі до межі розділення) два еліпси показують стан поляризації вектора \vec{E} в двох середовищах [116]

Магнітне поле плазмону перетинає кристалічне срібло ЦПЗ і за законом електромагнітної індукції створює індукційний струм в ЦПЗ. При плазмонній частоті поля $\omega_p = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ завдяки скін-ефекту в поверхневому шарі Ag , рівному по глибині довжині хвилі світла [157, с. 534] валентні електрони прийдуть в рух і поверхня ЦПЗ буде електрично заряджена. Напруженість ЕП є силова характеристика поля $E = F/q$ або $F = E \cdot q$, де q – електричний поверхневий заряд.

Характерною властивістю плазми твердих тіл є наявність колективних збуджень – плазмових коливань. Плазма твердих тіл може бути зарядженою [159] з густиною частинок в зарядженій плазмі 10^{22} см^{-3} .

Отже, на тонкий заряджений шар частинки Ag завдяки еліптичній поляризації вектора \vec{E} діятиме змінна по величині сила. Кінець вектора її рухається по еліпсу і ця сила досягає поперемінно протилежних найбільших значень уздовж великої вісі еліпса паралельно вісі Z. Виникає така ж сила паралельна вісі X. Ці сили діють на ЦПЗ з плазмовою частотою $\omega_p = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, і приводять до роздроблення ЦПЗ на дрібні ЧС діаметром $\approx 0,8 \text{ нм}$. Ці ЧС розташовані на еліпсоподібних площях (за мікрофотографіями: місця А, В рис. 3.35 а, місце К рис. 3.35 б) і знаходяться на відстані $\approx 20 \text{ нм}$ одна від одної, що і спостерігалось на ЕМФ при інтенсивності лазерного ІЧ світла 78 Вт/см^2 при ЛЕГ. Чому ЧС розміром $\approx 0,8 \text{ нм}$ в діаметрі далі не роздробляються?

Встановлено [109], що теплоємність малої металевої частинки з урахуванням квантових розмірних ефектів визначається формулою:

$$C_{\text{кол}}(TR) = V_m \sum_l \sum_s (3(2l+1)k_b \xi^2 l^\xi) / (4\pi R^3 (e^\xi - 1)^2), \quad (3.6)$$

де $\xi = (\hbar c a'_{ls}) / (kTR)$;

V_m – молярний об'єм, верхня межа підсумовування l , яка визначається з

$$\text{умови } \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \leq N,$$

N – число атомів у кластері;

a'_{ls} – S-й корінь похідної сферичної функції Бесселя l -го порядку з вагою $(2l+1)$;

T – температура;

k_b – стала Больцмана;

$2\pi\hbar$ – стала Планка;

m – ціле число;

R – радіус малої частинки;

$c = 1,56 \cdot 10^5$ см/с – швидкість звуку.

Для масивних матеріалів ($R \rightarrow \infty$), $C_{\text{кол}}(TR)$ переходить в класичну формулу Дебая для теплоємності C_V . У малих металевих острівцях сильно ослаблений електрон-фононний енергообмін і в острівковій металічній плівці можна ввести велику густину потужності [160, с. 164].

Встановлено [160, с. 164], що константа, яка характеризує інтенсивність електрон-фононного енергообміну, для малої частинки Au на два порядки менша відповідної величини в масивному металі. Au близьке за фізико-хімічними властивостями до Ag. Виходячи із зменшення електрон-фононного енергообміну в 100 разів можна зробити висновок, що теплота для малих ЧС не грає головної ролі в їх роздробленні. Малий металевий острівець з гарним тепловим контактом може без руйнування пропускати через себе великі потоки енергії [160, с. 165]. Срібний ЦПЗ і частинка $\approx 0,8$ нм знаходяться у контакті з МК AgVr. Під дією ІЧЛВ на МК AgVr на його поверхні ЧС нагріваються. Розглянемо, чи впливає суттєво поверхня МК AgVr на процес роздроблення? З рис. 3.35 а), 3.35 б) видно, що МК AgVr під дією ІЧЛВ при поверхневій густині потужності ЛВ 78 Дж/см^2 , 156 Дж/см^2 не розплавляється і зберігає форму, а ЦПЗ роздробився, і ЧС після роздроблення розташовані на поверхні еліпсоїдальної області (місця А, В, К). На МК AgVr з ФСП при дії ІЧЛВ з $\lambda = 850$ нм ЦПЗ не створилися, а залишилися тільки ЦПЗ, створені БС. В [161] приведено формулу для температури плавлення Ag в залежності від діаметру НЧ:

$$T_m(r) = T_0(1 - (d/(d+r))), \quad (3.7)$$

де T_0 - температура плавлення масивного Ag;

$$d = 2\sigma v/R_r T;$$

σ – поверхневий натяг;

v – молярний об'єм;

R_r – універсальна газова стала;

$T_m(r)$ – температура плавлення частинки радіуса r , (для частинок Ag з $r = 1$

нм, $T_m = 301,0$ К; для $r = 10$ нм $T_m = 942,0$ К; для $r = 50$ нм $T_m = 1162,0$ К).

Описані розмірні ефекти плавлення НЧ [162], де визначено поверхневий натяг 55 металів із періодичної таблиці Менделєєва. Отже, температура плавлення малих ЧС нижча за температуру плавлення кристалів AgBr, тобто нижче 301 К, і підкладка з AgBr при нагріві пучком ЛВ з $\lambda = 850$ нм істотно на частинку Ag не впливає і не роздробляє її, оскільки температури МК AgBr і дрібної частинки Ag в цьому випадку близькі. Ймовірно, роздроблення срібних ЦПЗ відбувається від великої напруженості ЛВ. Частинки КЦ $\approx 0,8$ нм в діаметрі далі не роздробляються, що і спостерігалось експериментально [81].

При НЛЕГ відбувається роздрібнення ЦПЗ дією імпульсного ІЧЛВ з $\lambda = 850$ нм потужністю $P = 4$ Вт. Показано з допомогою ЕММ, що роздроблення срібних ЦПЗ відбувається за рахунок еліптично поляризованої напруженості E поверхневої електромагнітної хвилі (плазмона), що поширюється на межі розділу повітря-срібло в тонких плівках на поверхні МК AgBr.

Роздроблені ЧС при збільшені дози ІЧЛВ утворюють симетрично розташовані КЦ на поверхні МК AgBr, до розгляду утворення яких ми і перейдемо, щоб виявити умови кристалізації АС на території КЦ.

3.11. Вплив поглинутої енергії інфрачервоного лазерного світла на кристалізацію аморфного срібла при нормальному лазерному ефекті Гершеля

На рис. 3.37 показані ЕМФ колодієвої репліки з непроявлених МК AgBr. Експозиція БС 0,5 с і ІЧЛВ з мінімальною поверхневою густиною енергії ІЧЛВ 312 Дж/см² при якій починає кристалізуватися АС.

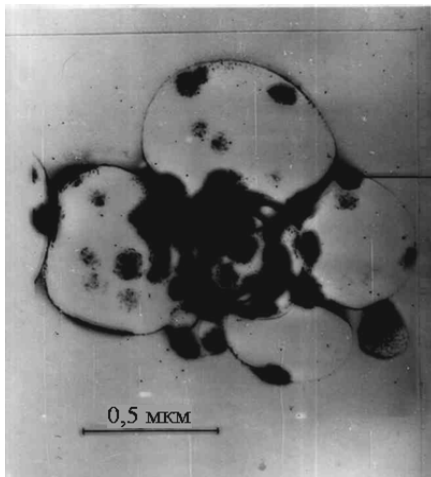


Рис. 3.37 ЕМФ колодієвої репліки з непроявлених МК AgBr. Експозиція БС 0,5 с. Друга експозиція ІЧЛВ із ($\lambda = 850$ нм) з мінімальною поверхневою густиною енергії 312 Дж/см^2 , при якій починає кристалізуватися АС. [81].

На рисунку 3.38 показано ЕМФ колодієвої репліки з непроявлених МК AgBr. Експозиція БС 0,5 с і ІЧЛВ з поверхневою густиною енергії 124800 Дж/см^2 . Здобувач особисто отримав ЕМФ з рис. 4 зі [163], використовуючи сенситометричний метод, дію на непроявлені МК AgBr ІЧЛВ з довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм і потужністю в імпульсі $P = 4$ Вт і поверхневою густиною енергії ІЧ світла 124800 Дж/см^2 .

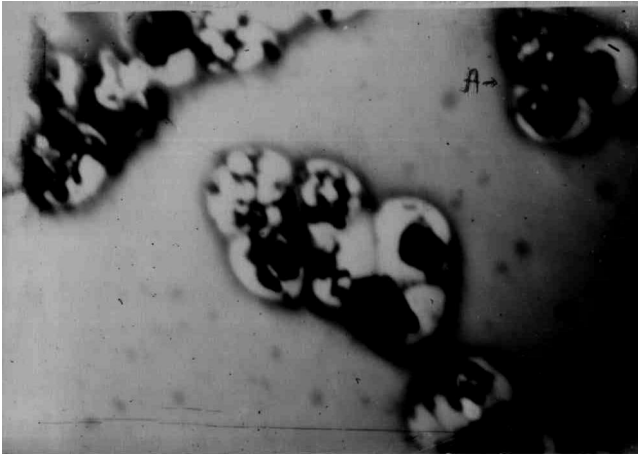


Рис. 3.38 ЕМФ колодієвої репліки з МК AgBr. Перша експозиція тільки БС 0,5 с. Друга експозиція ІЧЛВ довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм і поверхневою густиною енергії ІЧ світла 124800 Дж/см^2 [163]. Збільшення $\times 15000$.

На рис. 3.39 приведена електронограма дифракції електронів, яка має кільця від ЦПЗ розміром ≥ 150 нм для мінімальної поверхневої густини енергії ІЧЛВ 312 Дж/см^2 (рис. 3.37). Розрахунок електронограми дає можливість визначити сталу ґратки кристала Ag і його тип. За масштабом знімка на фотопластинці МР для ядерних досліджень визначали дійсний розмір ЦПЗ.

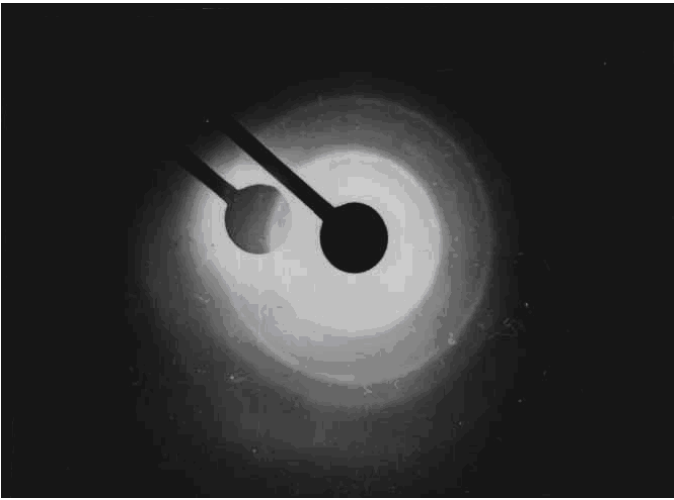


Рис. 3.39 Електронограма дифракції електронів, яка має кільця від срібних ЦПЗ, на рис. 3.37 - для мінімальної поверхневої енергії ІЧЛВ 312 Дж/см^2 [163].

Дифракція електронів, розсіяних кристалічною ґраткою, як і дифракція рентгенівських променів описується рівнянням Вульфа-Брегга: $\lambda = 2d_{\text{HKL}} \cdot \sin \nu$. Враховуючи мале λ для електронів (для напруги $U = 80 \text{ кВ}$, $\lambda = 0,00418 \text{ нм}$) і отже для малих кутів ν це рівняння можна записати у вигляді ([87, с. 443]), $r = \lambda \cdot L / d_{\text{HKL}}$, де r – відстань від рефлексу сліду до первинного пучка, L – відстань в міліметрах від зразка (репліки) до фотографічної пластинки в касеті ЕМ.

Якщо об'єкт складається з безлічі хаотично орієнтованих кристалів, дифраговані електрони утворюють конус променів, що перетинають фотопластинку по кільцю радіуса r . Точність визначення періодів кристалічної ґратки по електронограмі невелика в порівнянні з точністю при рентгеноструктурному аналізі. Перевагою електронографії є те, що у зв'язку з малою довжиною хвилі і сильною взаємодією електронів з речовиною можливо отримати різке і інтенсивне зображення рефлексів при значно меншій кількості речовини, ніж це можливо в рентгенографії.

Величини L і λ не можливо точно визначити, тому для розрахунку електронограми бралася паспортна стала електронограм для дифракції електронів $S = L \cdot \lambda = 4,3 \text{ мм} \cdot \text{нм}$. На рис. 3.39 показана картина дифракції електронів від одного окремого ЦПЗ після дії на нього ІЧЛВ ($\lambda = 850 \text{ нм}$) з поверхневою густиною енергії 312 Дж/см^2 .

ЧС сильно поглинають ЛВ. На фотопластинці з ЕМФ з дифракційною картиною оптичним компаратором з точністю до $0,1 \text{ мм}$ були заміряні радіуси 1-

го і 2-го дифракційних кілець: $r_1 = 12,18$ мм, $r_2 = 15,0$ мм, відповідно. За відомою формулою $d_{\text{HKL}} = C/r$ для другого кільця, яке відповідає більшому куту відхилення електронів і при підрахунку дає меншу похибку, маємо $d_{\text{HKL}} = 4,3$ мм·нм : 15 мм = $0,2867$ нм. Оскільки друге кільце відповідає другому порядку віддзеркалення маємо: $0,2867$ нм : $2 = 0,1434$ нм. Для Ag найближча до отриманого значення міжплощинна відстань рівна $0,1445$ нм і по ній знаходимо: $H = 2$; $K = 2$; $L = 0$; тоді $(H^2 + K^2 + L^2)^{1/2} = (4 + 4 + 0)^{1/2} = (8)^{1/2} = 2,828$. Період кристалічної ґратки обчислюємо за формулою: $a = d_{\text{HKL}} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$ і для нашого кристалічного ЦПЗ отримуємо значення $a = 0,1434$ нм · $2,828 = 0,40544$ нм. Дійсне значення періоду ґратки для Ag $a = 0,40779$ нм з похибкою $0,5\%$.

Отже, обчислене значення постійної ґратки Ag з точністю $0,5\%$ співпадає з дійсним значенням постійної ґратки Ag і тому цей ЦПЗ срібний.

З квадратичної формули для кубічної сингонії витікає, що відношення квадратів синусів кутів для різних ліній електронограми повинні бути рівні відповідному відношенню сум квадратів індексів, отже, відношення цілих чисел записується формулою:

$$\frac{\sin^2 v_i}{\sin^2 v_k} = \frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)}{(H_k^2 + K_k^2 + L_k^2)} = Q \quad (3.8)$$

Виконується також вираз:

$$\frac{d_{H_i K_i L_i}}{d_{H_k K_k L_k}} = \frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)}{(H_k^2 + K_k^2 + L_k^2)} = Q. \quad (3.9)$$

Ряд відношень Q для всіх ліній електронограми в порядку зростання кутів v (де v_k – кут даної лінії, а v_i – кут першої лінії) повинен бути строго певним рядом чисел, різним для ґратки різного типу.

У Ag кристалічна ґратка ГЦК [164 с. 208-213]. Для ГЦК ґратки виконується ряд відношень чисел: $Q = 1; 1,33; 2; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,38; 6,67; 8; 9$. Для нашої

електронограми маємо: $d_{\text{H1K1L1}}/d_{\text{H2K2L2}} = 3,53/2,867 = 1,23$ оскільки $d_{\text{H1K1L1}} = 4,3$ мм·нм : 12,18 = 0,353 нм. Отже $Q_1 = 1$, $Q_2 = 1,23$.

Дійсне значення другого члена ряду 1,33, тоді відносна похибка у визначенні другого члена – 7%. Оскільки подальших кілець, достатньо інтенсивних для вимірювання, ми не отримали, то обмежимося двома першими членами ряду 1; 1,23. Для решти кубічних ґраток $Q_{\text{ОЦК}} = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11. 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 11. Q_{\text{типу алмаз}} = 1; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 8; 9; 10,67; 13,33$. Другий член відповідних рядів ≥ 2 . Тому досліджуваний нами кристал має ГЦК ґратку і є кристалом Ag.

Отже, встановлено, що при НЛЕГ при дозі поглинання ІЧЛВ 312 Дж/см^2 АС в КЦ переходить в КС, кристали Ag доростають до розмірів більше 150 нм і стають мало проявлюваними.

При поверхневій дозі 124800 Дж/см^2 без проявлення МК AgBr кристалічне срібло вкриває майже всю його поверхню (місце А на рис. 3.38). Для реальних МК AgBr доведена можливість переходу АС в КС під дією ІЧЛВ на поверхні МК AgBr при НЛЕГ.

Механізм експериментально отриманої кристалізації АС під дією ІЧЛВ потребує теоретичного пояснення. Тому розглянемо можливість переходу мікрокристалів AgBr в п'єзоелектричний стан при НЛЕГ і їх вплив на кристалізацію АС.

3.12. Про перехід мікрокристалів AgBr в п'єзоелектричний стан при лазерному ефекті Гершеля

Накладання ЕП значної напруженості на центросиметричні кристали приводить до появи в них п'єзоелектричних властивостей [145, с. 108, 145].

Досліджувалась [165] ЕММ при ЛЕГ можливість переведення не п'єзоелектричних напівпровідникових МК AgBr в п'єзоелектричний стан при одночасній дії на них двох пучків ЛВ.

Здобувач особисто застосував методику виготовлення колодієвих реплік з

МК AgBr для фотографування їх в електронному мікроскопі та розрахував частоту гіперзвукової хвилі ($207 \cdot 10^{13}$ Гц) в МК AgBr.

З метою одержання значної напруженості E електричного поля на ФСП одночасно діяли двома пучками ЛВ з довжинами хвиль $\lambda = 440$ нм і $\lambda = 850$ нм, які під невеликим кутом один до одного сходились в одній точці на фотошарі. Перпендикулярно до пучка ЛВ з $\lambda = 440$ нм розташовували нейтральний оптичний клин, який переміщували по черзі на одне оптичне поле і змінювали інтенсивність синього ЛВ. На шляху пучка ЛВ з $\lambda = 850$ нм оптичний клин не ставився. Оптична потужність ЛВ вимірювалась приладом ИМО-2. Спеціальний пристрій утримував фотопластинку і рухав її рівномірно і прямолінійно під час експозиції (через другий оптичний клин, розташований перед фотошаром) перпендикулярно до бісектриси кута між пучками ЛВ. Для фотографування колодієвих реплік з чистих МК AgBr без їх проявлення, засвічених одночасно світлом двох лазерів, застосовувався ЕМ BS 613 фірми «Тесла» з роздільною здатністю не гірше 0,45 нм.

З отриманих ЕМФ видно, що при відношенні енергій двох пучків ЛВ $W_{850}/W_{440} = 9488,4$ і їх сумарній напруженості $E = 226$ В/м на поверхні МК AgBr в місцях виходу ВС утворилися області стиснення – місця А і В (рис. 3.40). Ці області опускаються нижче на $\sim 2,2$ нм від поверхні грані мікрористалу. Діаметр області стиснення – 0,3 мкм. Чисті МК AgBr відносяться до групи симетрії $m\bar{3}m$ і є центросиметричними [18, с. 9], [145, с. 108]. Центросиметричними вважаються кристали з таким характером розміщення електричних зарядів, що в межах кожної елементарної комірки центри симетрії і від'ємних і додатніх зарядів співпадають з центром комірки [145, с. 108]. В центросиметричних кристалах п'єзоелектричний ефект не можливий [145, с. 145].

Емульсійні МК AgBr мають велику кількість структурних дефектів, так як за технологією їх виготовлення вони ростуть в желатині, багатій на домішки [26, с. 129-130], в тому числі і електрично заряджені (Cu^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} і інші). Значна частина цих домішок міститься в об'ємі МК AgBr і спричиняє неоднорідні внутрішні напруги і спотворення кристалічної ґратки. Тому локальні області МК

AgBr стають не центросиметричними внаслідок різних за величиною зміщень іонів кристалічної ґратки із положень рівноваги (утворюються області з пониженою симетрією відносно початкової симетрії [18, с. 9]).

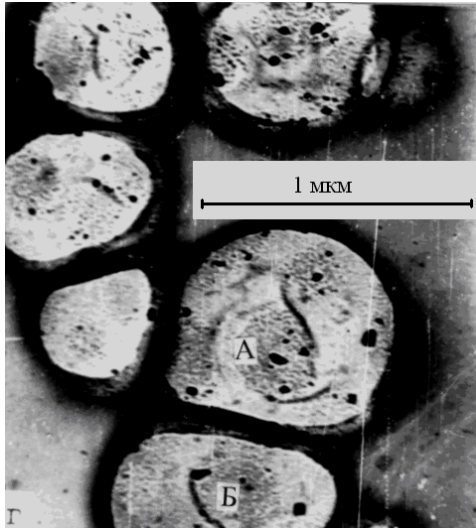


Рис. 3.40 ЕМФ колодієвої репліки із не проявлених МК AgBr, на яких утворилися області стиснення (місця А, Б) при одночасній дії двох пучків ЛВ з $\lambda = 440$ нм і $\lambda = 850$ нм [166]. ЛВ збуджує атоми Ag та іонізує їх. Гіперзвукові хвилі, напевне, приймають участь в кристалізації АС.

Внутрішні неоднорідні напруги і інші спотворення в ґратці кристалу можуть так понизити симетрію, що навіть при центросиметричності мікрокристалічної речовини з'являються п'єзоелектричні властивості [167, с. 36].

Накладання ЕП значної напруженості на центросиметричний кристал приводить до виникнення в ньому п'єзоелектричних властивостей [145, с. 152] і до зникнення в кристалі центру симетрії [167, с. 44].

Доведено [145 с. 108, 145, 151, 152], що накладення постійного ЕП на кристал понижає вихідну групу симетрії кристалу і тому в напрямках ВС 3-го, 4-го порядків можуть виникати п'єзоелектричні властивості навіть в кристалах з центром симетрії. Повна група симетрії згідно з принципом Кюрі [168, с. 178-180] є перетином двох груп симетрії, тобто має елементи, спільні у цих двох груп. У п'єзоелектричних кристалів постійна акусто-ЕРС значно зростає [169, с. 7].

МК AgBr в фотоемульсії і на предметному скельці розміщені хаотично, і тому вектори напруженості постійного ЕП можуть в окремих МК AgBr співпадати з кристалографічними напрямками $\langle 100 \rangle$ або $\langle 111 \rangle$. Симетрія ЕП ∞m [145, с. 108, 145]. Якщо вектор напруженості постійного ЕП співпадає з кристалографічним напрямком $\langle 100 \rangle$, тобто поле прикладене вздовж ВС 4-го

порядку кубічного МК AgBr, то за принципом суперпозиції симетрій, симетрія МК AgBr $m\bar{3}m$ понижається до тетрагональної $4mm$. Маємо $m\bar{3}m \cap \overset{E}{\uparrow}_{(100)} \infty m \rightarrow 4mm$. Якщо ЕП направлене вздовж $\langle 111 \rangle$, тобто вздовж ВС 3-го

порядку, симетрія понижається до тригональної $3m$. Маємо $m\bar{3}m \cap \overset{E}{\uparrow}_{(111)} \infty m \rightarrow 3m$.

Але групи симетрії $4mm$ і $3m$ відносяться до п'єзоелектричних [145, с. 145]. Отже, спостережуване ЕММ стискання МК AgBr під дією ЛВ підтверджується і теоретично в кристалографії і є проявом переходу МК AgBr в п'єзоелектричний стан вздовж ВС вищих порядків МК AgBr. Отже, не п'єзоелектричний МК AgBr при одночасній дії двох пучків ЛВ $\lambda = 440$ нм і $\lambda = 850$ нм стає п'єзоелектричним вздовж ВС 3-го, 4-го порядків при ЛЕГ.

На рис. 3.40 видно, що в місцях стискання в КЦ закристалізувалося АС. Яка причина кристалізації АС в КЦ?

Гіперзвук допомагає кристалізації металів [170, с. 378]. Показано [152, с. 50], що в кристалі під дією ЕП двох одночасно діючих пучків ЛВ може виникати при електрострикції гіперзвук частоти $\omega = 2 \cdot \pi(\nu_{L1} - \nu_{L2})$, де $\nu_{L1,2}$ – частоти ЛВ [97], [171]. Тому обчислимо частоту гіперзвуку в МК AgBr при одночасній дії двох пучків ЛВ. Для довжин хвиль ЛВ $\lambda = 440$ нм і $\lambda = 850$ нм відповідні частоти рівні $\nu_{L1} = 68 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ та $\nu_{L2} = 35 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Для цих значень частота гіперзвуку $\omega = 2 \cdot 3,14 \cdot (68 \cdot 10^{13} - 35 \cdot 10^{13}) \text{ c}^{-1} = 207,2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Отже, при одночасній дії двох пучків ЛВ на територію КЦ виходить гіперзвук, який сприяє кристалізації АС. Значний вплив можуть мати нелінійні акустичні ефекти при лазерному ВРМБ [172], яке створює вздовж ВС МК AgBr гіперзвукові хвилі. На території КЦ є пересичення по АС, електронах та іонах Ag^+ за рахунок зовнішнього фотоефекту від пучка ЛВ з $\lambda = 440$ нм. Тиск гіперзвуку $p = ((E_{440} + E_{850})^2 / 8\pi)(\rho \partial \epsilon / \partial \rho)$ допомагає кристалізації Аг. ЧС мають КС, тому що дифракція електронів на них дає кільця і за розміром ЧС відповідають соляризації.

Висновок до розділу 3

1. Встановлено, що при дії одного лазера з довжиною хвилі $\lambda = 633$ нм потужністю $P = 0,98$ мВт для часу 10^{-5} с утворюються згустки аморфного срібла. Для лазерів ($\lambda = 633$ нм, $P = 2,5$ мВт, $P = 10$ мВт; $\lambda = 850$ нм, $P = 10$ мВт; $\lambda = 325$ нм, $P = 3$ мВт) при малих 10^{-5} с і великих $0,5$ с експозиціях утворюються кристалічні частинки срібла. Найбільш швидко згусток росте для лазера з $\lambda = 490$ нм, $P = 10$ мВт. Збільшення потужності лазера і часу опромінення зменшує час досягнення згустком критичного розміру. При одночасній дії випромінювань від двох лазерів 1) $\lambda_1 = 440$ нм, $P_1 = 10$ мВт; $\lambda_2 = 850$ нм, $P_2 = 10$ мВт; 2) $\lambda_1 = 440$ нм, $P_1 = 10$ мВт; $\lambda_2 = 1060$ нм, $P_2 = 10$ мВт; 3) $\lambda_1 = 440$ нм, $P_1 = 10$ мВт; $\lambda_2 = 1150$ нм, $P_2 = 10$ мВт; при малому часі опромінення 10^{-5} с згустки срібла аморфні, а при часі $0,5$ с – переходять в кристалічний стан. Показано, що енергія кристалізації згустків срібла при нормальному лазерному ефекті Гершеля по порядку величини становить $\approx 10^{-8}$ Дж.

2. При лазерному трифотонному фотоефекті одночасно відбувається внутрішній і зовнішній фотоефект з частинок Ag, які знаходяться в контакті з МК AgBr. Для частинок Ag різко знижується червона границя лазерного фотоефекту і становить $\lambda \approx 800$ нм. При нормальному лазерному ефекті Гершеля для довжин хвиль лазерів $\lambda = 1150$ нм; $\lambda = 1060$ нм; $\lambda = 910$ нм; $\lambda = 850$ нм (напівпровідниковий GaAs лазер, який працює в імпульсному режимі) лазерного фотоефекту немає і пересичення по електронам і іонам Ag^+ в аморфному сріблі в коагуляційному центрі немає. При позитивному лазерному ефекті Гершеля існує лазерний трифотонний фотоефект для частинок Ag для довжин хвиль $\lambda = 850$ нм (газовий лазер неперервної дії з великою густиною фотонів); $\lambda = 725$ нм; $\lambda = 694,3$ нм; $\lambda = 632,8$ нм.

3. Коагуляційні центри утворюються в строго визначених областях на поверхні МК AgBr, які визначаються симетрією МК, ці області виходу вісей симетрії 3-го, 4-го, 6-го порядків МК AgHal є місцями утворення центрів проявлення або центрів прихованого зображення МК кубічної, октаедричної і

гексагональної форми. На поверхні як кубічної, так і правильної октаедричної форми МК AgBr максимальне число коагуляційних центрів дорівнює 14, на території яких разом може утворюватися 15 проявлених центрів прихованого зображення за даними експерименту, так як на нижній поверхні МК AgBr центри прихованого зображення не утворюються.

4. Вперше запропонована вісесиметрична модель утворення центрів прихованого зображення на території коагуляційного центру, яка враховує анізотропію властивостей МК AgBr та утворення колективу електронів в областях виходу вісесі симетрії на поверхню МК AgBr під дією акусто-ЕРС. При утворенні коагуляційного центру колектив електронів своїм електричним полем притягує в коагуляційний центр не тільки атоми, а і частинки срібла на поверхні МК AgBr і міжвузлові іони срібла із середини МК. Це призводить до пересичення по аморфному сріблу в коагуляційному центрі. Знижується термодинамічний бар'єр до $\approx 8,7 \cdot 10^{-4}$ еВ, що значно полегшує кристалізацію аморфного срібла. Визначені такі фізичні умови переходу аморфного срібла в кристалічний стан на території коагуляційного центру: а) пересичення по аморфному сріблу; б) пересичення по електронам, які утворилися при нагріванні напівпровідникового МК AgBr лазерним ІЧ світлом в просторі між частинками срібла; в) пересичення по іонам срібла в просторі між частинками аморфного срібла; г) наявність сильного електричного поля між частинками аморфного срібла напруженістю $4,4 \cdot 10^2$ В/см; д) наявність контакту аморфного срібла з напівпровідниковим МК AgBr; е) наявність значного тиску ультразвукової хвилі в просторі між частинками аморфного срібла; ж) наявність поверхневої густини світлової енергії лазерного випромінювання, рівної або більшої 312 Дж/см².

РОЗДІЛ 4

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОСТОВІВ СИМЕТРІЇ МІКРОКРИСТАЛІВ AgBr
ТА AgCl НА УМОВИ ПЕРЕХОДУ АМОРФНОГО СРІБЛА В
КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН ПРИ НОРМАЛЬНОМУ ТА ПОЗИТИВНОМУ
ЛАЗЕРНОМУ ЕФЕКТІ ГЕРШЕЛЯ**

4.1. Види дефектів в AgBr кристалах

МК AgBr та МК AgCl є основними світлочутливими матеріалами в фотографії. МК AgBr порівняно з МК AgCl застосовуються більше внаслідок їх більшої світлочутливості. МК AgBr іонні з кубічною ґраткою (типу NaCl). МК AgBr кубічної (рис. 4.1 а) та октаедричної форми (рис. 4.1 б) застосовуються в фотографії як основні, рідше - МК AgBr [173] у формі прямої правильної шестигранної призми (рис. 4.1 в). Бездефектні кристали AgBr та AgCl мають групу симетрії $Fm\bar{3}m$ [18, с. 9]. Але емульсійні МК мають значну кількість домішок у формі точкових дефектів і дислокацій.

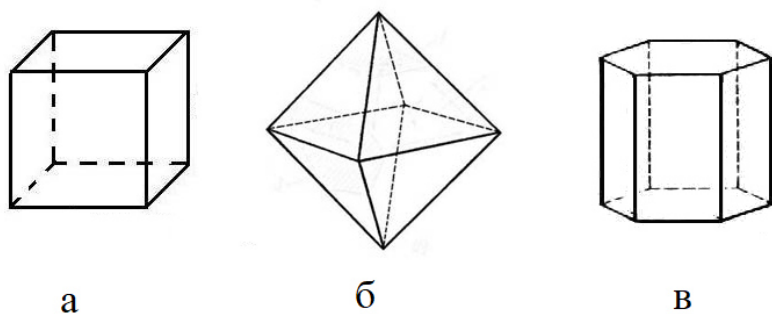


Рис. 4.1. Основні форми МК AgBr: а) кубічна; б) октаедрична) в) пряма правильна шестикутна призма.

При засвічуванні МК AgBr чи МК AgCl на їх поверхні утворюються ЦПЗ, які є елементарними кристалами Ag [26, с. 131]. Елементарна комірка кристалу Ag є ГЦК, яка має 14 атомів Ag.

Оскільки параметри застосованих в роботі інтенсивних ЛВ відносяться до нелінійної оптики, розглянемо вплив нелінійних оптичних ефектів на утворення КЦ і ЦПЗ при НЕГ і НЛЕГ.

4.2. Нормальний ефект Гершеля від теплових і лазерних джерел світла

Здобувач особисто показав [118], що в МК AgBr існують ОС з особливими фізичними властивостями, які співпадають із вісями симетрії 3-го, 4-го, 6-го рядків.

Встановлено [174] вплив інтенсивності ЛВ на параметри фотошару (збільшення спектральної світлочутливості, збільшення γ , зменшення фотографічної ширини) в порівнянні зі світлом від ламп розжарювання.

Важливо дослідити особливості однакового по величині НЕГ від червоного світла теплових і лазерних джерел світла, з'ясувати окремі оптичні і електричні властивості ВС вищих порядків в МК AgBr.

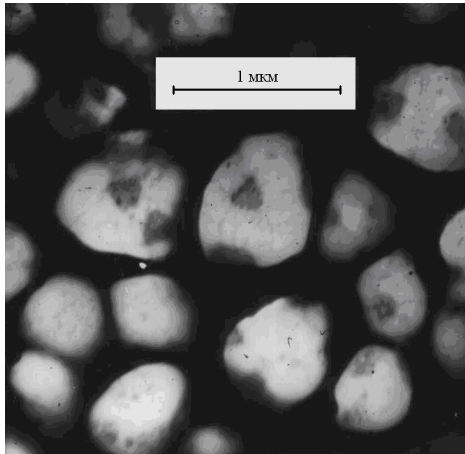


Рис. 4.2. ЕМФ колодієвої репліки з МК AgBr з КЦ правильної трикутної форми від ІЧ світла теплового джерела світла. Перша експозиція БС 0,5 с, друга експозиція ІЧ світлом 74 хв. з $\lambda > 700$ нм при НЕГ [118]

На рис. 4.2 і 4.3 показані ЕМФ колодієвих реплік з непроявлених МК AgBr з КЦ на їх поверхні для ЕГ від світла теплового і лазерного ІЧ світла відповідно. На рис. 4.2 видно, що КЦ при ЕГ від ІЧ світла теплового джерела мають форму рівностороннього трикутника, а від ЛВ у формі круга (рис. 4.3).

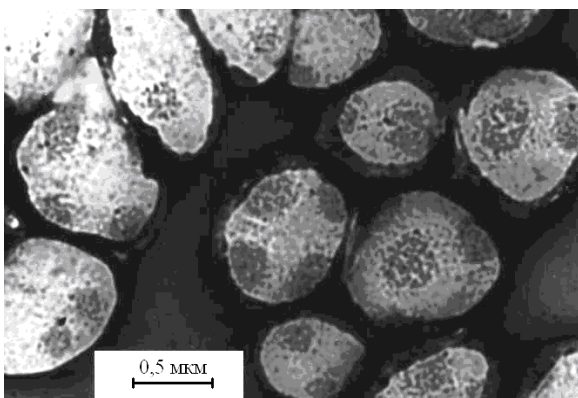


Рис. 4.3. ЕМФ колодієвої репліки із МК AgBr з КЦ в формі еліпсів від ІЧЛВ з $\lambda = 850$ нм лазера. Перша експозиція БС 0,5 с, а друга експозиція ІЧЛВ $2 \cdot 10^{-2}$ с при НЛЕГ [118]

За даними [81] однаковий по величині ЕГ від інтенсивного ІЧЛВ утворюється швидше, ніж від теплового джерела світла ($2 \cdot 10^{-2}$ с і 74 хв. відповідно).

В [175] створена КМ розташування ОС кубічного іонного кристала КСІ і встановлено, що найбільша кількість енергії в цьому кристалі поширюється в напрямках $\langle 100 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$, а найменша кількість (2,5-3 еВ) енергії - у напрямі $\langle 110 \rangle$ при опромінюванні кристала зарядженими частинками (рис. 4.4). До іонних кубічних кристалів відносяться і кристали AgBr.

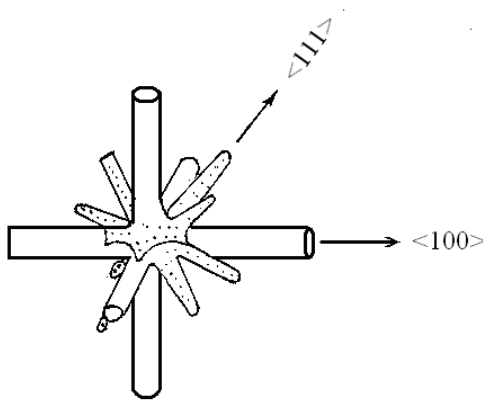


Рис. 4.4. КМ остовів симетрії кубічного кристалу КСІ [175]

На рис. 4.4 показані ВС 3-го і 4-го, порядків для кубічного кристала. Напрями $\langle 100 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$ - це ВС 4-го і 3-го порядків в кубічному кристалі (рис. 4.4). Як відомо, віссю симетрії є пряма лінія, при обертанні навколо якої на 360° кристал (або його ґратка) кілька разів співпадають самі з собою. Число цих співпадань є порядком вісі. У середині кубічного кристалу спостерігається значна анізотропія в розподілі густини частинок речовини по напрямках головних «шнурів» (остовів симетрії) МК [176, с. 44].

На рис. 4.5 з роботи [142], [177] показано, що в кристалах AgBr існують ОС вищих порядків, які виявляються при травленні кристалів AgBr водним розчином, що містить складні іони $[\text{Ag}_n\text{Br}_m]^{-(m-n)}$. Остов кристалу AgBr зберігає клас симетрії кристалу. ОС в МК AgBr володіє рядом фізичних властивостей.



Рис. 4.5. Наявні ОС вищих порядків в табличатих AgBr кристалах, травлених водняним розчином, в якому є складні іони $[Ag_nBr_m]^{-(m-n)}$ [142], [177].

Під дією ЛВ в МК AgBr виникає ВРМБ світла [60], яке генерує в напівпровідникових кристалах УЗ за допомогою електрострикції. При проходженні УЗХ в напівпровідникових кристалах (до них відносяться AgBr, AgCl) спостерігається виникнення вздовж ВС акусто-ЕРС. Акусто-ЕРС призводить до направлено руху електронів провідності МК AgBr, створюючи електричний струм. Це узгоджується з [141] про існування акустоелектричного струму в кристалі.

Показано [68, с. 253], що при кімнатній температурі при малій напрузі (< 8 В) в МК AgBr переважає (80%) електронна провідність і (20%) іонна провідність за відсутності контакту МК AgBr з металічною пластинкою.

Згідно співвідношення Ванрайха [60] густина акустоелектричного струму визначається по формулі $j_{ао} = a_1 \mu I / c$, де a_1 – коефіцієнт електронного поглинання в провідному середовищі; μ – провідність електронів; I – інтенсивність акустичної хвилі; c – швидкість акустичної хвилі в середовищі.

Поздовжні УЗХ розповсюджуються по акустичних вісях 3-го, 4-го, 6-го порядків напівпровідникового кристалу і співпадають з ВС вищих порядків. У кубічних кристалах акустичними вісями можуть бути тільки ВС 3-го, 4-го порядків [125, с. 110]. Емульсійні МК AgBr, як правило, мають кубічну і октаедричну форму [68, с. 253]. ВРМБ світла від теплових джерел світла слабе. Але це розсіяння значно зростає для ЛВ [138, с. 185, 187] і створюються різні по величині акусто-ЕРС.

При малій акусто-ЕРС уздовж наявних ОС проходить слабкий струм електронів і КЦ утворюється повільно (впродовж 74 хв). КЦ набуває форми поперечного перерізу остову симетрії МК AgBr у формі рівностороннього трикутника. КЦ від інтенсивного ІЧЛВ утворюється швидко за $2 \cdot 10^{-2}$ с і форма КЦ не набуває форми поперечного перерізу ОС МК AgBr, а утворює круг або еліпс. Отже, перерізи остовів симетрії кубічного МК AgBr 3-го, 4-го порядків є правильними трикутниками, квадратами, 6-кутниками, що узгоджується з [118].

При НЕГ від теплового джерела ІЧ світла КЦ МК AgBr мають форму рівносторонніх трикутників, а від ІЧЛВ при ЛЕГ мають форму круга або еліпса і розташовані в обох випадках в місцях виходу ВС 3-го, 4-го порядків на поверхні МК AgBr. Остови симетрії кубічних МК AgBr 3-го, 4-го порядків є об'ємнозаповненими правильними призмами з поперечним перерізом у формі рівносторонніх трикутників, квадратів. Ці ОС 3-го, 4-го порядків МК AgBr мають оптичні, електричні властивості, відмінні від інших напрямків в МК AgBr.

Але і тиск УЗХ впливає на кристалізацію АС на території КЦ. Тому перейдемо до розгляду впливу УЗ на кристалізацію АС і розміщення ЦПЗ в КЦ.

4.3. Особливості впливу ультразвуку на кристалізацію аморфного срібла на мікрочисталах бромистого срібла в оберненому фотошарі

На ЕМФ (рис. 3.17) показані КЦ які складаються з ≈ 500 сферичних частинок АС з діаметром $\approx 0,8$ нм кожна, згрупованих в окремих місцях поверхні МК AgBr.

На ЕМФ (рис. 3.26) показані КЦ, засвічені БС 0,5 с від лампи розжарювання сенситометра ФСР-41 після НЛЕГ. У кожному КЦ видно по одному ЦПЗ і зміщення ЦПЗ від центра КЦ.

На рис. 3.26 видно, що з сферичних частинок АС на території кожного КЦ утворився один кристалічний ЦПЗ. Проте, не все АС в КЦ перейшло в КС. На поверхні КЦ в областях розташування АС є місця, вільні від сферичних частинок АС. Загальний вигляд розташування ЦПЗ, які утворилися при другому

засвічуванні БС від теплового джерела світла на території кожного КЦ, показаний на рис. 3.26. Ймовірно, відбулося сильне перемішування і часткова коагуляція АС, яке не закристалізувалося.

ЦПЗ, як правило, розташовані по краю площі КЦ. Центри еліпсів КЦ не співпадають з місцями розташування кристалічних ЦПЗ, що утворилися при другій експозиції БС. На великих за розміром МК AgBr утворилися великі за розміром КЦ і великі ЦПЗ на них. На менших за розміром МК AgBr утворилися менші за площею КЦ і менші ЦПЗ на них [137]. На великих і менших за розміром МК AgBr КЦ утворюють симетричні фігури. КЦ розташовуються на вершинах квадрата, під кутом 120^0 один до іншого і мають інші форми розташування.

На рис. 4.6 показано, що більші за розміром ЧС, які утворилися після роздроблення при поверхневій густині енергії ЛВ 78 Дж/см^2 при НЛЕГ після другого засвічування їх БС, легше стягуються зі всієї території еліптичної області з КЦ в один ЦПЗ, який має форму огранованого кристала, тоді як на території КЦ все АС не стягується і не переходить в КС. Ймовірно, в крупніших ЧС виникає значна поляризація.

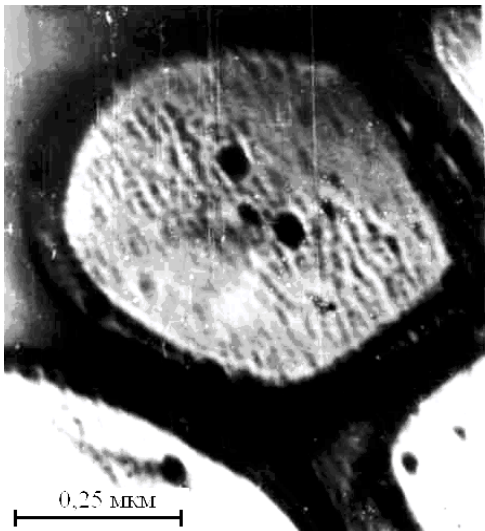


Рис. 4.6. ЕМФ колодієвої репліки з МК AgBr, засвічена БС після роздроблення ЦПЗ лазерним світлом. Перша експозиція БС 0,5 с. Доза поверхневої енергії ІЧЛВ 78 Дж/см^2 і наступна експозиція БС 0,5 с. Після роздроблення Ag легше кристалізується і утворюються ЦПЗ [71], [178].

В роботі [178] здобувач особисто розрахував частоту гіперзвукової хвилі ($207 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$) в МК AgBr для одночасної дії двох пучків ЛВ з довжинами хвиль 440 нм та 850 нм.

МК AgBr є напівпровідниковими кристалами з багатодолинними

енергетичними зонами [68, с. 85]. Таких зон всього 12. [68, с. 93]. При кімнатній температурі і при малій напрузі (< 8 В) іонна складова електропровідності складає тільки 20%, а інші 80% припадають на долю електронної складової електропровідності, тобто переважає електронна провідність за відсутності контакту МК AgBr з металом [68, с. 253].

У роботах [138, с. 185, 187], [101, с. 147, 125, 126], [136, с. 205], [139, с. 43-44] встановлено, що під дією ЛВ в речовині виникає ВРМБ світла. Це розсіяне світло в МК AgBr поширюється вздовж ВС вищих порядків і може генерувати УЗ і гіперзвук [138, с. 185, 187], [136, с. 205, 127]. РМБ випромінювання спостерігається як від теплових джерел світла, так і від ЛВ, але від ЛВ воно значно сильніше [138, с. 185, 187]. Це слабе розсіяння світла створює слабкі УЗХ, які створюють акусто-ЕРС в МК AgBr. Напрями поширення УЗХ і акусто-ЕРС частково співпадають з ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків МК AgBr.

При деякій розорієнтації напрям розповсюдження подовжньої УЗХ в кристалі частково не співпадає з напрямом акустичної вісі [136, с. 294-295]. Густина потоку енергії (вектора Умова) УЗ акустичної хвилі в кристалі визначається виразом

$$I_i = - \sigma_{ik} \cdot u_k,$$

де I_i – густина потоку енергії;

u_k – коливальна швидкість частинок у хвилі;

σ_{ik} – тензор напруги.

У кристалах в загальному випадку вектор густини потоку енергії \vec{I} не співпадає з хвильовим вектором \vec{k} , тобто є деякий (просторовий) кут γ між напрямом густини потоку енергії і потоком хвильового вектора (рис. 4.7 с. 49 рис. 5 [151, с. 294]). Кут γ може мати десятки градусів (рис. 4.7). Внаслідок цього групова швидкість в кристалах не співпадає з фазовою швидкістю. Групова швидкість УЗХ в кристалі є швидкістю потоку енергії [151, с. 294]. Це узгоджується з даними електронної мікроскопії (рис. 3.26). З рис. 3.26 видно, що

при засвічуванні БС КЦ ЦПЗ, як правило, не розташовані в центрі еліптичної області КЦ. Области КЦ мають розмір ~ 300 нм вздовж більшої вісі еліпса, а радіус дії ЕП одного електрона рівний 9 нм [151, с. 294] і все АС одного КЦ не перетворюється на один кристалічний ЦПЗ. Частина АС одного КЦ і після засвічення його БС залишається в аморфному стані, тому що УЗХ від БС теплового джерела слабша, ніж від інтенсивного лазерного ІЧ світла. Ці дві обставини і приводять до зсуву ЦПЗ до краю площі КЦ.

Використовуючи масштаб збільшення (рис. 3.26) встановлено, що це відхилення від центру еліпса КЦ до місця розташування ЦПЗ в ньому для різних за розміром КЦ складає $\sim 25-50$ нм. Швидкість УЗ в МК AgBr у напрямі $\langle 100 \rangle$ дорівнює 2950 м/с [134, с. 149]. Частота УЗ в твердих тілах $\nu = 10^{10}-10^{11}$ Гц [179, с. 577]. Тоді довжину УЗ хвилі МК AgBr можна підрахувати по формулі $\lambda = v/\nu$; $\lambda = 2950 \text{ (м/с)}/10^{10} \text{ (1/с)} = 2950 \cdot 10^{-10} \approx 0,3$ мкм, а на частоті $\nu = 10^{11}$ Гц довжина УЗХ $\lambda = 0,0295$ мкм. Середній діаметр МК AgBr з ФСП рівний ~ 1 мкм. Тоді УЗХ частотою $\nu = 10^{10}$ Гц укладеться в МК AgBr $1 \text{ мкм} : 0,3 \text{ мкм} \approx 3$ рази, а при $\nu = 10^{11}$ Гц вміститься 34 рази. Отже, УЗХ можуть розповсюджуватися вздовж ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків в МК AgBr з ФСП УЗХ, створені слабким розсіяним Мандельштама-Бріллюена, розповсюджуючись вздовж наявних ОС МК AgBr, створять слабкий тиск і створять КЦ [123]. При засвічуванні АС в КЦ БС на його території утворюються ЦПЗ.

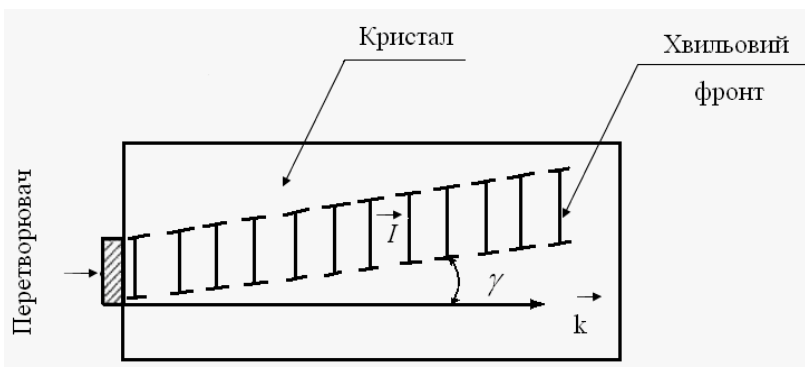


Рис. 4.7. Напрямок вектора густини потоку енергії (вектор $U_{\text{мова}}$) не співпадає з напрямком потоку хвильового вектора в кристалі AgBr [151, с. 294], [178].

В роботі [180] проведено обчислення еластичних констант вищого порядку за ультразвуковими властивостями AgCl і AgBr в інтервалі температур 0-300 К. Швидкість УЗХ для подовжніх та поперечних хвиль по $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$ орієнтаціям для температурного діапазону 100-300 К були оцінені за допомогою

пружної константи другого порядку та густини AgHal . Середня швидкість Дебая, температура Дебая, модуль об'ємного матеріалу, параметр нелінійності Брейзал, модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона. Співвідношення розриву/в'язкості менше, ніж 1.75, що показує, що сполуки є крихкими за природою при кімнатній температурі. AgCl є більш жорстким в порівнянні з AgBr , оскільки має вищі значення пружних констант і швидкості УЗ. Швидкість УЗ більша для AgCl , ніж для AgBr для $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$ напрямків.

В роботі [181, р. 1015] автори спостерігали різкі коливання інтенсивності поверхневого ПР, коли нанокуби були орієнтовані під різними кутами відносно поляризації лазера збудження. Для підтвердження спостережень були використані чисельні розрахунки, а також джерело змін до різниці розподілу ближнього поля між різними лазерними поляризаціями. Для куба $|E|_{\max}$ при $\langle 100 \rangle$ поляризація рівна 26.5, а значення для поляризації $\langle 110 \rangle$ становило 37,8. Це вказує на те, що поляризація $\langle 110 \rangle$ могла генерувати максимальне посилення поверхневого ПР, яке в 4 рази перевищує поляризацію $\langle 100 \rangle$, оскільки поверхневий ПР пропорційний $|E|^4$. Однак, оскільки поле не є однорідним, амплітуда поля, усереднена по поверхні частинки, є, мабуть, більш корисною для прогнозування посилення поверхневого ПР, яке спостерігається для кожної частинки. У цьому випадку середні значення $|E|^4$ для $\langle 100 \rangle$ та $\langle 110 \rangle$ поляризацій складали 2653 та 5154 відповідно. Ці результати не тільки підтверджують поляризаційну залежність, що спостерігається для сигналу поверхневого ПР, але також свідчать про те, що зміна сигналу обумовлена головним чином різницею розподілу біля поля між різними поляризаціями.

У фотографії, як правило, застосовуються МК AgBr кубічної і октаедричної форми, в яких є ВС 3-го, 4-го порядків. В місцях виходу ВС 3-го, 4-го порядків на поверхні МК AgBr симетрично розташовуються КЦ, що узгоджується з рис. 3.17 і рис. 3.26. УЗХ виходить в КЦ в місці утворення ЦПЗ. Поблизу будь-якої неоднорідності середовища (у нашому випадку КЦ), в якому розповсюджується УЗХ виникають дрібномасштабні місцеві потоки, тобто мікропотоки, які викликають посилене перемішування середовища і часткову коагуляцію. Ця

коагуляція розповсюджується на всі частинки наскільки б не були малі їх розміри [159, с. 239]. Це добре узгоджується з рис. 3.26, на якому видно результати перемішування частинок АС в КЦ, на території яких утворилися місця вільні від частинок АС, яких в КЦ раніше не було (рис. 3.17), а також видно часткові ущільнення Ag, що утворилися при мікрокоагуляції.

Тиск УЗХ, створений БС, від теплового джерела, не точно співпадає з напрямом ВС МК AgBr (див. рис. 4.7) і приводить до зсуву ЦПЗ до краю площі КЦ, куди виходить УЗХ і сприяє кристалізації АС в КЦ. Це добре узгоджується з рис. 3.26.

Під дією БС з частинок АС в КЦ йтиме направлений зовнішній фотоефект [182, с.472-474], [183, с. с.114-117] і в просторі між частинками АС в КЦ утворюватиметься пересичення по фотоелектронах \bar{e} і іонах Ag^+ , що сприяє кристалізації АС. УЗХ впливає на місце розташування ЦПЗ в КЦ і кристалізацію АС.

Отже, частинками АС в КЦ при засвіченні їх БС при зовнішньому фотоефекті створюватиметься пересичення по фотоелектронах \bar{e} і іонах Ag^+ . Пересичення по АС, по фотоелектронах \bar{e} і іонах Ag^+ і наявність тиску УЗХ сприяє кристалізації АС в КЦ.

Важливо дослідити, як на кристалізацію АС впливає і ЕП певної напруженості. Тому перейдемо до розгляду цього питання.

4.4. Вплив напруженості електричного поля лазерного світла на кристалізацію аморфного срібла в фотошарі при нормальному лазерному ефекті Гершеля

В роботі [163] досліджено вплив напруженості ЕП в пучку ЛВ потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі і $\lambda = 850$ нм на кристалізацію АС при НЛЕГ. В роботах [81], [163] було встановлено, що при поглинанні ЛВ МК AgBr при поверхневій густині світлової енергії 312 Дж/см², довжині світлової хвилі $\lambda = 850$ нм і потужності лазера $P = 4$ Вт в імпульсі АС в КЦ переходить в КС. КЦ являються місцями

значного пересичення по АС [184] і їх можливо розглядати як фрактали. Вважалось доцільним дослідити чи напруженість E для ЕП в пучку ЛВ впливає на кристалізацію АС в фракталах. Для дослідження використовували формулу (3.1) для визначення напруженості ЕП в пучку ЛВ [185]. Для цих же самих умов проводили електронно-мікроскопічні дослідження (розд. 2 пункт 2.3-2.4.5) фракталів. На рис. 4.8 показано ЕМФ фрактала Ag, одержану при НЛЕГ. В роботі [186] встановлено, що фрактальні кластери володіють великою сприйнятливістю світла, яка обумовлена існуванням поблизу частинок Ag, які входять в склад фракталу, великих локальних ЕП напруженістю E_i .



Рис. 4.8. ЕМФ колодієвої репліки із чистого МК AgBr з фракталами Ag на його поверхні. МК AgBr видобуто з ФСП. Одночасна дія двох пучків ЛВ з $\lambda = 440$ нм і $\lambda = 850$ нм. Синє світло проходило через 20-е поле оптичного клину (інтенсивність синього світла ослаблена, на шляху ІЧ світла лазера $\lambda = 850$ нм оптичний клин не розташовували). Діаметр пучка світла 3 мм, частота імпульсів світла з $\lambda = 850$ нм $f = 17$ кГц. Збільшення 16000.

Напруженість поля швидко спадає зі збільшенням відстані від поверхні Ag, тому, наприклад, в молекулах великих розмірів можуть підсилюватись не всі смуги, а тільки ті, які відповідають коливанням груп наближених до поверхні [187, с. 261]. Для фрактала підсилення поля дає значення ~ 10 раз [188]. Підставляючи у формулу (3.1) напруженості ЕП в пучку ЛВ значення $P = 4$ Вт, $d = 0,4$ мм, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл/В·м одержуємо значення напруженості ЕП $E \approx 1,1 \cdot 10^2$ В/см. Підсилення цього поля локальним полем фрактала в ~ 10 раз дає значення E

$\approx 1,1 \cdot 10^3$ В/см, Така напруженість ЕП є достатньою для подолання електронами приповерхневого потенційного бар'єру ЕП при кристалізації порядку $5 \cdot 10^3$ В/см, темнові електрони можуть виноситись ЕП на поверхню МК AgBr [189].

Отже, ЕП біля частинки АС напруженістю $E \approx 10^3$ В/см впливає на кристалізацію Ag, що узгоджується з роботою [190].

4.5. Вплив постійного електричного поля і експозиції інфрачервоним лазерним світлом на утворення центрів прихованого зображення

Природа взаємодії оптичного випромінювання з наноструктурними системами обумовлена індукуванням локальних дипольних моментів валентних електронів в сферичних частинках, які визначаються відповідними ефективними поляризуемостями. При цьому локальне ЕП в наноструктурних системах значно (приблизно в 100 раз) перевищує зовнішнє ЕП [191, с. 83]. Показано принципову можливість самоорганізації - агрегації металічних НЧ у зовнішньому світловому полі на прикладі простих двох – та трьохчастинкових моделей [192]. Самоорганізація відбувається за рахунок диполь-дипольної взаємодії частинок, які мають мінімум енергії при визначеній конфігурації частинок, при відповідному виборі частоти і поляризації поля. Дана процедура може бути використана для підрахунку значень частот ЛВ, кутів α при послідовній зборці агрегатів із заданою конфігурацією для будь-якої кількості частинок [192], [193].

Оскільки ЛЕГ обумовлений міграцією заряджених носіїв, що приводить до утворення срібних КЦ на МК AgBr, накладання ЕП повинне впливати на цю міграцію і на перерозподіл Ag на поверхні МК AgBr. Вплив ЕП повинен бути особливо ефективним на низькочутливі емульсійні фотошари [68, с. 142], тому що при освітленні вони мають велику відносну зміну концентрації фотоелектронів і дірок в МК AgBr.

Для досліджень використовувався фотошар з ФСП, із якого одержували очищені від желатини не проявлені МК AgBr, які при малоінтенсивному червоному світлі наносилися на чисте предметне скельце. Предметне скельце із

МК AgBr засвічувалося БС 0,5 с в сенситометрі ФСП 41 і поміщалося вертикально між обкладками повітряного плоского конденсатора із відстанню між пластинками $d = 10^{-2}$ м. На пластини конденсатора подавалося постійна напруга $U = 2000$ В і створювалося однорідне ЕП. ІЧ світло одержувалося від лазера з такими параметрами: $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт при тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с та частоті слідування імпульсів $f = 10$ кГц. Діаметр пучка ЛВ $d = 0,4$ см. Розрахунки за формулою (3.1) [185] дають напруженість ЕП в пучку світла лазера $E = 1,1 \cdot 10^2$ В/см. Ця напруженість внаслідок фрактальних властивостей кластерів Ag збільшується 10 раз і стає $1,1 \cdot 10^3$ В/см. Сумарна напруженість ЕП буде $E_{\text{загал}} = E_{\text{конденсатора}} + E_{\text{пуч}} + E_{\text{фрактал}} = 2 \cdot 10^3$ В/см + $1,1 \cdot 10^2$ В/см + $1,1 \cdot 10^3$ В/см = 3210 В/см $< 10^4$ В/см.

В роботі [194] здобувачем особисто виконано експеримент при одночасній дії на фотошар напруги $U = 2$ кВ і лазера з ІРГВ з $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт.

Репліка з МК AgBr поміщалося в ЕМ і з неї було зроблено ЕМФ (рис. 4.9). На рис. 4.9 видно, що на поверхні непроявлених МК AgBr окремі ЦПЗ, які

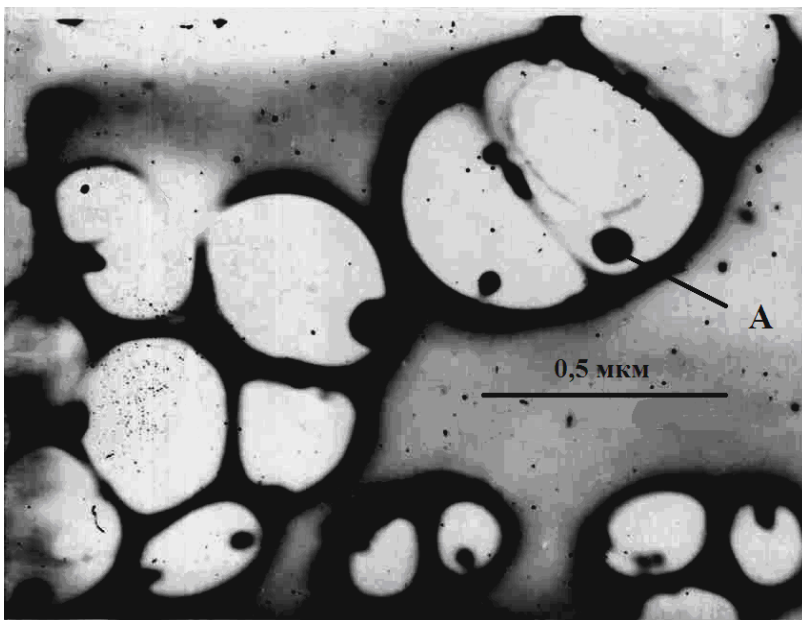


Рис. 4.9. ЕМФ колодієвої репліки із непроявлених чистих МК AgBr з ФСП засвічених тільки БС 0,5 с, яке створило ЦПЗ на їх поверхні без прикладання постійного ЕП і без додаткової експозиції лазерним світлом $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт в імпульсі [194]. Збільшення $\times 29000$.

створені тільки БС без прикладання до фотошару постійного ЕП і без додаткової експозиції ІЧ світлом лазера (місце А). Обчислений розмір ЦПЗ в місці А становить ≈ 70 нм. Для створення кристалу Ag потрібні Ag^+ і електрони. Згідно з

[12] ці ЦПЗ можуть проявлятися, оскільки їх розміри відносяться до діапазону $9 \cdot 10^{-10}$ - $100 \cdot 10^{-10}$ м.

ЕМФ репліки з МК AgBr, на які діяло ЕП конденсатора і ІЧ світло лазера, показано на рис. 4.10.

З рис. 4.10 видно, що при накладанні постійного ЕП напруженістю $E = 2 \cdot 10^5$ В/м і при сумарній дії імпульсів ЛВ з $t = 0,6$ с і $\lambda = 850$ нм ЦПЗ, які були створені БС, зникли під дією ІЧ світла лазера і накладеного постійного ЕП. Більша частина поверхні МК AgBr вільна від мілких ЧС, і на поверхні МК AgBr зі сторони негативно зарядженої пластини конденсатора утворилася значна за розмірами область АС. Утворення такої області під дією ЕП можливо пояснити скупченням

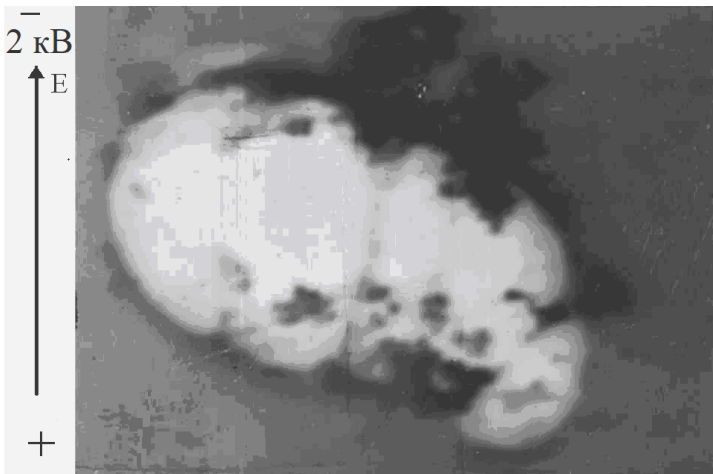


Рис. 4.10. ЕМФ непроявлених МК AgBr із роздробленими ЦПЗ при одночасній дії на МК AgBr пучка ЛВ з $\lambda = 850$ нм потужністю $P = 4$ Вт при сумарній тривалості дії імпульсів ЛВ 0,6 с і постійного ЕП напругою $U = 2000$ В. Збільшення 45000. Нижня пластинка конденсатора має потенціал ”+”, верхня пластинка конденсатора має потенціал - 2 кВ [194].

в напрямку катода слабо зв'язаних іонів Ag^+ , які пересуваються по зовнішній поверхні МК AgBr і порушеннями кристалічної ґратки [12]. Створення кристалічних ЦПЗ, і КЦ на поверхні МК AgBr на рис. 4.10 не спостерігається. Значний ступінь пересичення по АС на поверхні МК AgBr зі сторони негативно зарядженої пластини конденсатора внаслідок значних розмірів області АС порівняно з розмірами МК AgBr створює сприятливі умови для подолання ТБН ЧС проявлюваних розмірів при дії БС. Цей результат можна пояснити тим, що

накладання постійного ЕП приводить до локальної пересенсибілізації емульсійних МК [195], [143]. Оскільки на рис. 4.10 не спостерігається ЦПЗ, то накладення зовнішнього постійного ЕП напруженістю $2 \cdot 10^5$ В/м на попередньо експоновані 0,5 с БС і очищені від желатини МК AgBr фотошару разом з дією неактинічного імпульсного ЛВ з довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт, з тривалістю імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с, частотою слідування імпульсів $f = 10$ кГц і сумарній дії пучка ЛВ 0,6 с сприяє збільшенню НЛЕГ.

Встановлено [196], що накладанням постійного ЕП можливо підвищувати концентрацію міжвузлових іонів Ag в катодній частині кристала AgBr. Також під дією імпульсного ЕП в пучку ЛВ хмарка вільних електронів може рухатись до анодної частини кристала МК AgBr і там формувати ПЗ [197].

В [198] досліджені оптичні сили, які діють на наночастинку в електромагнітному полі поблизу границі розділу двох середовищ. Визначені умови, при яких градієнтна оптична сила збільшується приблизно на порядок без збільшення інтенсивності зовнішнього поля. Показано, що в залежності від матеріалу частинки і довжини хвилі, власне поле нанокластеру може як підсилювати так послаблювати повну діючу на нього силу [198].

ЕМФ репліки для умов НЛЕГ отриманої за умов рис. 4.9, але для сумарного часу дії ЛВ 1,8 с, зображено на рис. 4.11. На рис. 4.11 видно, що при накладанні постійного ЕП напруженістю $E = 2 \cdot 10^5$ В/м і одночасно з дією імпульсів ЛВ сумарною тривалістю $t = 1,8$ с на поверхні МК AgBr область АС також розміщена зі сторони негативно зарядженої пластини конденсатора, причому на поверхні МК AgBr частина АС перетворилась в кристалічне з утворенням нових крупних кристалічних ЦПЗ (місця А, В, С рис. 4.11) дещо більших проявлювального розміру (проявлювані ЦПЗ мають розмір 2 - 10 нм). Зовнішня постійна напруга $U = 2$ кВ та ЕП в пучку ЛВ діють на атоми і молекули Ag і переводять їх в стан електронного збудження валентних електронів, що приводить до збільшення енергії взаємодії між ними і переходу АС в КС. При тривалому часі поглинання енергії лазерного світла АС переходить в КС. Знаючи масштаб збільшення на рис. 4.11, знаходимо розміри кристалів Ag: в точці В - приблизно 14,3 нм, в точці С -

приблизно 17,2 нм, в точці А - приблизно 28,6 нм. Ці розміри більші проявлюваних і тому такі кристали частково зменшують проявлення. Це свідчить про те, що постійне ЕП сприяє збільшенню НЛЕГ.

На рис. 4.11 а) показано результат дифракції електронів від частинки Ag на рис. 4.11 (місце А). Електронограма має кільця, характерні для кристалічної частинки Ag. Індиціювання електронограми показало, що кристал в місці А має кубічну гранецентровану гратку і є кристалом Ag.

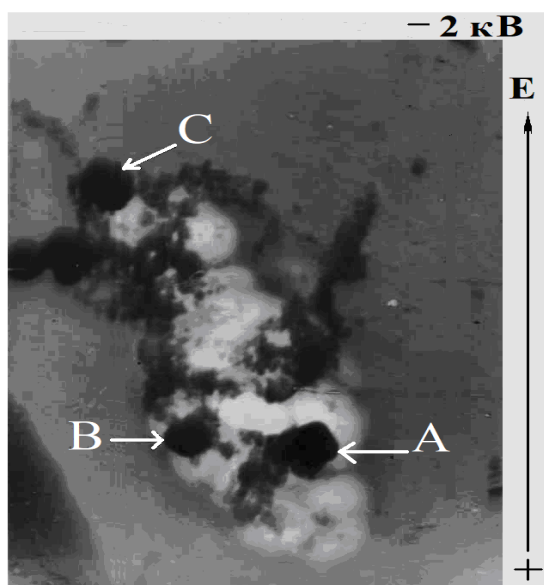


Рис. 4.11. ЕМФ не проявлених МК AgBr із роздробленими ЦПЗ при одночасній дії на МК AgBr ЛВ з $\lambda = 850$ нм потужністю $P = 4$ Вт при сумарній тривалості дії імпульсів ЛВ 1,8 с і постійного ЕП напругою $U = 2000$ В. Видно утворення нових кристалічних ЦПЗ (кристал в т. В) [194]. Збільшення $\times 45000$.

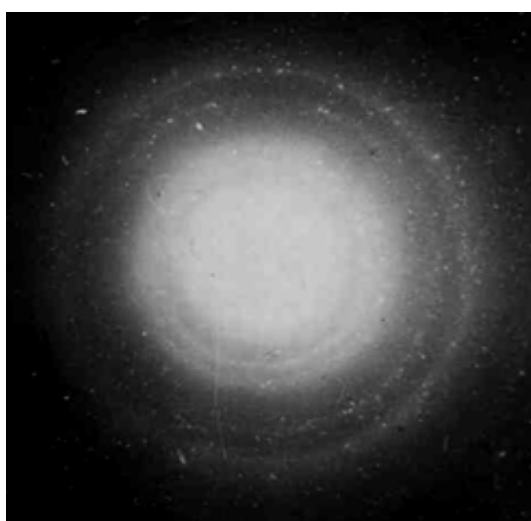


Рис. 4.11. а) Картина дифракції електронів з дифракційними кільцями від новоствореного ЦПЗ (т. А) [194].

Отже, при одночасній дії на АС ПЧ світла лазера з $\lambda = 850$ нм і потужності $P = 4$ Вт в імпульсі та постійного ЕП напругою $U = 2$ кВ та сумарного часу дії

імпульсів лазера 1,8 с можливий перехід АС в КС на поверхні МК AgBr. При цих умовах утворюються ЦПЗ, більші проявлюваного розміру.

Також на рис. 4.10 і рис. 4.11 видно, що поверхня МК AgBr зі сторони позитивно зарядженої пластини конденсатора в основному є вільною від АС. Можливою причиною цього є те, що прикладене постійне ЕП не дає значній кількості іонів Ag^+ надходити до частини МК AgBr зі сторони позитивно зарядженої пластини конденсатора і приймати участь у створенні частинок Ag на поверхні МК AgBr.

Отже, вперше експериментально встановлено, що одночасна дія ІЧЛВ і постійного ЕП з параметрами з табл. 4.1 за умов ЛЕГ при сумарній експозиції ЛВ 0,6 с і 1,8 с збільшує НЛЕГ.

Таблиця 4.1

Параметри отримання НЛЕГ під одночасною дією постійного ЕП і ІЧЛВ

№ п/п	$t_{161л}$, с	Е, В/м	l, м	U, кВ	λ , нм	P, Вт	τ , с	f, кГц
1	0,5	$2 \cdot 10^5$	10^{-2}	2	850	4	$2 \cdot 10^{-7}$	10

де $t_{161л}$ – перша експозиція білим світлом, λ – довжина хвилі ЛВ з потужністю в імпульсі P, τ – тривалість імпульсу ЛВ, f – частота слідування імпульсів, E – напруженість електричного поля між двома пластинками повітряного конденсатора на відстані l, U – напруга постійного електричного поля.

Під дією ІЧЛВ при НЛЕГ АС в КЦ кристалізується на поверхні напівпровідникових МК AgBr і при певних умовах з ЦПЗ можуть рости нитки Ag (протуберанці). До розгляду умов росту протуберанців Ag без проявлення з МК AgBr при НЛЕГ ми і перейдемо.

4.6. Особливості відновлення мікрочисталів AgBr без проявлення при лазерному нормальному ефекті Гершеля

Фотографічне проявлення – складний і багатоаспектний процес, в ході якого відбувається трансформація експонованих МК AgHal, в яких утворилися

кластери Ag (ЦПЗ), в частинки металічного Ag [199, с. 50]. Ниткоподібне проявлення більш поширене. Процес починається із кратера травлення. По мірі проявлення утворюється нитка Ag, яка має своєрідну форму (петля, неоднорідності по діаметру, трикутні потовщення).

Запропонована модель хімічного проявлення [199], яка дозволяє пояснити закономірності виділення проявленого Ag. В основі моделі лежить геометричний підхід до фотолізу AgHal [200]:

1. Складові твердого тіла - атоми і іони представляються у виді суперпозиції жорсткого остову і деформованого зовнішнього шару. За жорсткий остов береться відповідний атом для аніона, для атому – катіон, для катіона – катіон з великим позитивним зарядом. Така модернізація моделі жорстких шарів дозволяє інтерпретувати процеси утворення і міграції точкових дефектів з використанням простих геометричних критеріїв: процес імовірний, якщо для його протікання достатньо деформації зовнішніх шарів атомів і без зміщення жорстких остовів із нормальних вузлів кристалічної ґратки.

2. ЦПЗ є кластер срібла Ag_n на поверхні кристалу AgHal, який утворює хімічний зв'язок з материнським кристалом. Між Ag_n та AgBr немає справжньої межі, а є перехідна зона, через яку можливий обмін не тільки зарядом, а і масою. При фотолізі ЦПЗ може рости як за рахунок доставлення поверхневого катіонного інтерстиціалу Ag_{is}^+ на поверхні, так і за рахунок доставки Ag_i^+ із об'єму кристалу в реакційну зону [199, с. 51].

В результаті утворюється щілина між зростаючим Ag_n та AgBr, в якій реалізуються особливо сприятливі умови для проявлення по запропонованій схемі. Одна з цих умов – утворення поверхні з надлишком енергії і підвищеною реакційною властивістю. Також в цій зоні є локальне пересичення по Ag^+ , тому крім хімічного проявлення, коли Ag^+ до Ag_n^- надходить із об'єму AgBr, можливе і фізичне проявлення за рахунок приєднання Ag^+ із розчину. Час утворення реакційної зони (рис. 4.12) є індукційним періодом проявлення [199, с 53].

Отже, результатом проявлення в першому випадку є нитка Ag з перерізом, рівним перерізу вихідного кластера Ag_n . Інша картина реалізується в другому

випадку. В недосконалому кристалі частинки фотолітичного Ag розташовані нерівномірно по поверхні: вони знаходяться поблизу макродефектів (поверхневих кристалітів, горбків, ямок травлення, сходинок росту, тріщин).

Після утворення системи ростучий Ag_n – реакційна зона – $AgBr$ процес проявлення іде з постійною швидкістю. В ході росту Ag_n його поперечний переріз залишається постійним і рівним перерізу вихідного ЦПЗ, тобто утворюється нитка Ag (рис. 4.13). Якщо в ході росту Ag_n переважає доставка Ag_i^+ із об'єму $AgBr$, то нитка виростає із кристалу, якщо ж переважає приєднання ближніх Ag^+ , то нитка заглиблюється в кристал і в ньому утворюється заглиблення.

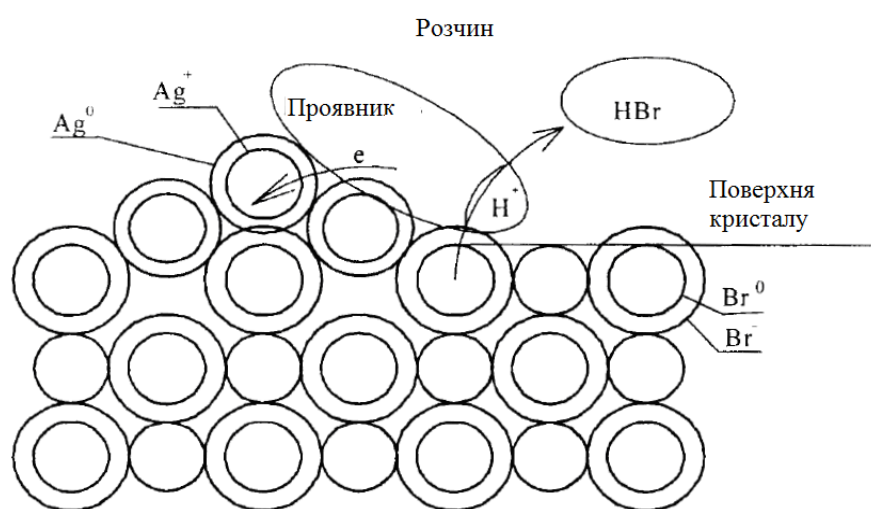


Рис. 4.12. Формування реакційної зони хімічного проявлення [199]

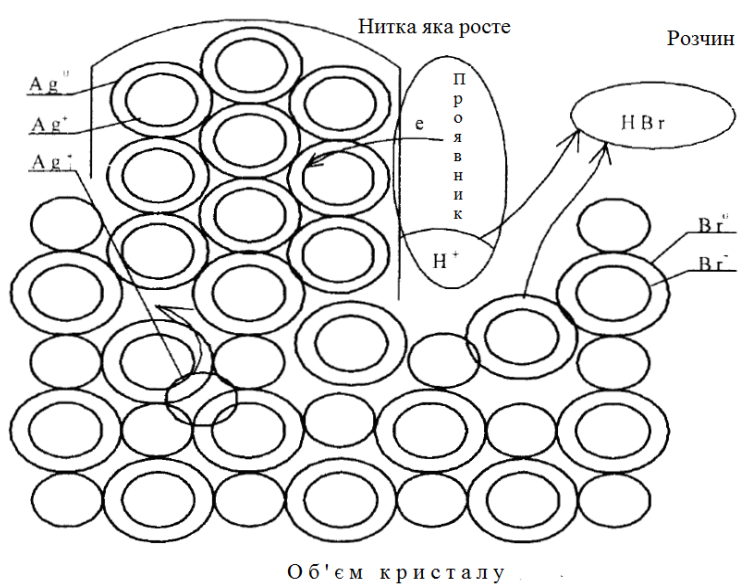


Рис. 4.13. Утворення нитки Ag при хімічному проявленні [199]

МК AgBr мають клас симетрії Fm3m [18]. У роботі [123] ЕММ встановлено, що симетрія кристалів AgBr визначає місце розташування ЦПЗ, які розташовуються в місцях виходу ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків на поверхні МК AgBr. Методом дифракції електронів і зрізом ниток Ag мікротомом встановлено [12, с. 335], що протуберанці Ag не стрічкової і не трубчастої форми, а мають суцільну в перерізі форму і кристалічну структуру.

З рис. 3.20 видно, що при хімічному проявленні з вершини кубічного кристала, куди виходить ВС 3-го порядку, вийшов протуберанець Ag [26, (фото 7 а))]. На фотографії видно, що місця проявлення розташовуються на вершинах куба мікрокристалу AgBr, де виходять вісі симетрії 3-го порядку в кубічному МК AgBr.

Експериментально визначимо умови, при яких утворюються без проявлення протуберанці Ag з МК AgBr при НЛЕГ.

В роботі [113] досліджувався фотошар з ФСП сенситометричним і ЕММ при НЛЕГ.

В роботі [113] здобувач особисто центрифугуванням одержав із фотоемульсії чисті МК AgBr, експонував їх ВС в сенситометрі та лазерним ІЧ світлом з $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт при поверхневій густині світлової енергії 546 Дж/см² при НЛЕГ в спеціальному пристрої, виготовив репліки МК AgBr, сфотографував їх в просвічуючому електронному мікроскопі і отримав ЕМФ срібних ниток МК AgBr без проявлення (рис. 4.14).

На ЕМФ рис. 4.14 видно протуберанці Ag з МК AgBr без проявлення при НЛЕГ. Протуберанці Ag на рис. 4.14 і рис. 4.15 утворилися при умовах без проявлення.

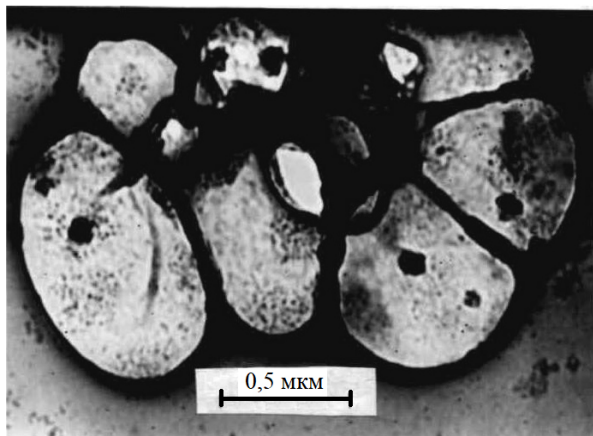


Рис. 4.14. ЕМФ непроявлених чистих мікрокристалів AgBr фотошару з ФСП з утвореними нитками Ag, під дією ІЧЛВ при НЛЕГ. Перша експозиція БС 0,5 с, друга експозиція лазерним ІЧ світлом відповідає поверхневій густині енергії ЛВ 546 Дж/см^2 при довжині хвилі ЛВ $\lambda = 850 \text{ нм}$, потужності $P = 4 \text{ Вт}$ в імпульсі, при частоті слідування імпульсів $f = 16 \text{ кГц}$ [113].

При хімічному проявленні електрони молекул проявника з'єднуються з міжвузловими іонами Ag^+_0 , які виходять з МК AgBr в місцях розташування ЦПЗ і утворюються атоми Ag, які переходять в розчин проявника поблизу ЦПЗ [12, с. 325].

Причиною локального «виштовхування» ниток Ag (протуберанців) від поверхні МК AgBr під час проявлення є Лапласовий тиск [105, с. 6-9], який виникає через велику кривизну поверхні центрів проявлення під час їх відновлення. Величина Лапласового тиску обчислюється за формулою:

$$\Delta p_r = e\Delta U_r/V_0, \quad (4.1)$$

де e – заряд електрона;

$V_0 = 17,06 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ – об'єм одного атома Ag і для звичайних умов проявлення $\Delta U_r \sim 100 \text{ мВ}$; складає близько 10^3 атмосфер.

Хімічне проявлення є тоді, коли швидко працюючий проявник не має помітної розчинної дії для AgHal, а електрони надходять від молекул проявника до іонів Ag^+ [85, с. 176]. Також відмічено, що під дією постійного зовнішнього ЕП в кристалі AgHal міжвузлові іони Ag^+_0 переміщуються всередині МК.

Нами вперше експериментально встановлено, що для НЛЕГ при першій

експозиції БС 0,5 с і другій експозиції лазерним світлом ($\lambda = 850$ нм, потужність $P = 4$ Вт в імпульсі), яка відповідає поверхневій енергії ЛВ не менше 546 Дж/см², на поверхні МК AgBr утворюються нитки Ag (протуберанці) без проявлення. З ЕМФ (рис. 4.15) видно, що нитки Ag (протуберанці) вийшли з місць дотику МК AgBr без їх проявлення. Отже, нитки Ag ростуть під час дії ІЧЛВ на МК AgBr при НЛЕГ. ЕМФ на рис 4.15 здобувач експериментально отримав особисто.

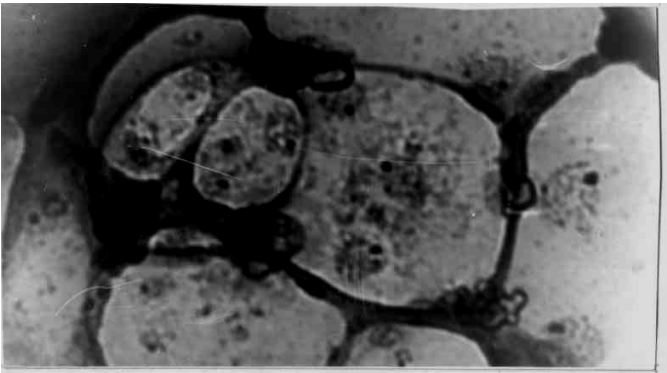


Рис. 4.15. ЕМФ колодієвої репліки із чистих непроявлених МК AgBr з утворенням ниток Ag без проявлення при першій експозиції БС 0,5 с і другій експозиції лазерним світлом ($\lambda = 850$ нм, потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі), яка відповідає поверхневій енергії ЛВ не менше 546 Дж/см². Збільшення $\times 30000$.

Утворення ниток Ag відбувається при виході електронів і іонів Ag^+ із МК AgBr. Місця дотику МК AgBr є місцями, що мають мінімум енергії для утворення нитки Ag при густині поверхневої енергії ЛВ 546 Дж/см². Для початку виділення кристалічних ниток Ag без проявлення потрібно: 1) для роздроблення частинок Ag поглинута поверхнева енергія ЛВ мікрокристалами повинна бути не менше 78 Дж/см² 2) для утворення коагуляційних центрів поглинута поверхнева енергія ЛВ мікрокристалами повинна бути не менше 156 Дж/см² 3) для кристалізації АС в КЦ поглинута поверхнева енергія ЛВ повинна бути не менше 312 Дж/см². Тільки при поглинанні сумарної поверхневої енергії не менше 546 Дж/см² буде утворюватись нитка Ag.

Розглянемо детальніше можливий механізм росту ниток Ag без проявлення. У роботі [72] встановлено, що напруженість ЕП в пучку ЛВ ($\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт тривалість імпульсу $\tau = 2 \cdot 10^{-7}$ с) визначається по формулі 3.1. При діаметрі $d = 0,1$ см пучка ЛВ напруженість електричного поля $E = 4,4 \cdot 10^2$ В/см, в якій є постійна

складова електричного поля [101, с. 133]. Встановлено, що УЗХ ВРМБ світла викликає акустичний тиск за формулою (3.3). Цей тиск теж може досягати $\approx 10^3$ атмосфери [133, с. 416]. ВРМБ для ЛВ вздовж ВС 3-го, 4-го 6-го порядків створює УЗХ [60], яка створює в МК акусто-ЕРС. Під дією акусто-ЕРС вздовж ВС йде струм і в місцях виходу ВС створюється колектив електронів провідності МК AgBr. Під дією постійної складової сильного ЕП світла лазера міжвузлові іони Ag_0^+ в МК AgBr рухатимуться до колективу електронів і утворюватимуть нитки Ag (протуберанці), які і спостерігалося експериментально при НЛЕГ від потужного ЛВ (рис. 4.14). При НЛЕГ напівпровідникові МК AgBr можуть частково нагріватися ІЧЛВ. При нагріванні напівпровідника в ньому різко збільшується кількість вільних електронів [201, с. 35]. Під дією акусто-ЕРС потік вільних електронів вздовж ВС вищих порядків виходитиме на поверхню МК AgBr в місцях утворення КЦ. Одночасно під дією ІЧЛВ вздовж ВС діятиме акустичний тиск, який виштовхуватиме нитки Ag з МК AgBr на території КЦ без проявлення. Іонні кристали, до яких належать і МК AgBr, мають підвищену провідність вздовж ВС.

При проявленні МК AgBr електрони з проявника підходять до місць виходу ВС на поверхню МК AgBr і створюють негативний потенціал. Міжвузлові іони Ag_0^+ рухаються вздовж ВС створюючи іонний струм до місць негативного потенціалу. Такий механізм Лапласового тиску. Це узгоджується з тим, що нитки Ag можуть рости не лише при проявленні, а і при дії потоку електронів на МК AgBr, що узгоджується з нашими спостереженнями (рис. 4.14). Електронна і іонна провідність AgBr залежить від температури [68, с. 53, 54, 55]. ІЧЛВ з $\lambda = 850$ нм може нагрівати МК AgBr, проявник нагріває МК AgBr до $t = 20$ °С, що веде до утворення ниток Ag в обох випадках.

Отже, при НЛЕГ з МК AgBr без їх проявлення можуть виходити нитки Ag під дією акустичного тиску, а при проявленні МК AgBr нитки Ag утворюються Лапласовим тиском. Отже, від ЛВ ($\lambda = 850$ нм) можуть утворюватись нитки Ag.

При НЛЕГ з МК AgBr без їх проявлення протуберанці утворюються під дією тиску УЗХ, створеної лазерним світлом. Лапласовий тиск і тиск УЗХ

направлені назовні МК AgBr, приблизно однакові по величині [12], [133, с. 416] і діють вздовж вісей симетрії [125, с. 110] МК AgBr 3-го, 4-го порядків в місцях виходу цих вісей на поверхню МК AgBr.

Отже, вперше експериментально встановлено, що кристалічні нитки Ag значної довжини можуть рости з поверхні мікрокристалів AgBr без дії проявника під час ЛЕГ за умов з таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Умови росту ниток Ag з МК AgBr без проявлення при НЛЕГ

№ п/п	t_{1611} , с	λ , нм	P, Вт	τ , с	f , кГц	σ , Дж/см ²
1	0,5 с	850	4	$2 \cdot 10^{-7}$	16	≥ 546

де t_{1611} – перша експозиція білим світлом, λ – довжина хвилі ЛВ потужністю в імпульсі P, τ – тривалість імпульсу ЛВ, f – частота слідування імпульсів ЛВ, σ – поверхнева густина енергії.

ЕМФ ниток Ag, що утворилися за цих умов без дії проявника, показано на рис. 4.14. Ріст ниток пояснено Лапласовим тиском в 1000 атмосфер, розрахованим за формулою (4.1) [105]

Низька температура істотно впливає на механізм кристалізації АС на поверхні широкозонних напівпровідникових МК AgBr при дії на нього ІЧЛВ при ЛЕГ. До розгляду особливостей кристалізації аморфного Ag при 77 К в умовах лазерного ефекту Гершеля ми і перейдемо.

4.7. Особливості кристалізації аморфного срібла при 77 К в умовах лазерного ефекту Гершеля

Досліджувався [219] фотошар з ФСП. При експозиції актинічним та ЛВ при $T = 77$ К спостерігався НЛЕГ. Проявлявся цей фотошар у проявнику К.В. Чібісова при температурі $T = 293 \pm 0,1$ К, промивання та фіксація цього фотошару проводилася стандартним способом. Використовували лазери з такими параметрами: довжина хвилі $\lambda = 633$ нм, потужність $P_1 = 2,5$ мВт, потужність $P_2 =$

10 мВт. З вказаного фотошару отримували очищені від желатини чисті МК AgBr, поміщали на предметне скло при слабкому червоному світлі. Це скло з чистими МК AgBr занурювали у рідкий азот на глибину $2 \cdot 10^{-2}$ м. Експозиція МК AgBr білим світлом тривала 5 с, а експозиція лазерним світлом тривала 300 с. На шляху лазерного світла розміщували світловий оптичний фільтр СО-13, який не пропускає синє світло, що частково генерується He-Ne лазером. Скло з МК AgBr при 77 К не нагрівалось між експозиціями білим та ІЧ-світлом. Готувалися колодієві репліки з засвіченими МК AgBr в темному приміщенні при слабкому червоному світлі. Колодієві репліки не відтінялися вугіллям, а охолоджувалися рідким азотом до і під час фотографування в електронному мікроскопі BS-613 «Tesla» з роздільною здатністю не гірше 0,45 нм.

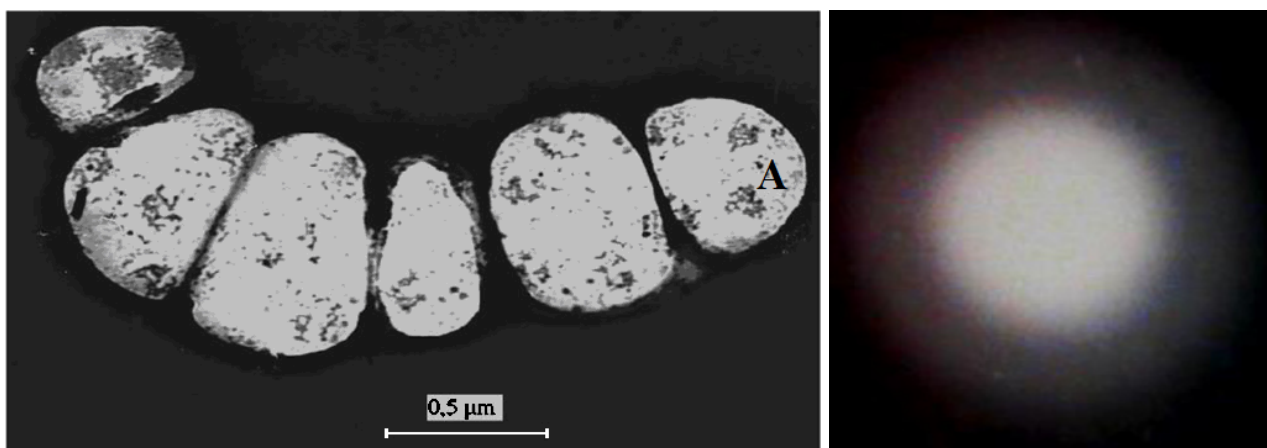
На рис. 4.16 і 4.17 показані КЦ та ЦПЗ при 77 К.

На рис. 4.16 представлена ЕМФ колодієвої репліки з мікрочисталами AgBr, засвіченими білим світлом протягом 5 с з наступною експозицією світлом He-Ne лазера з $\lambda = 633$ нм, потужністю $P_1 = 2,5$ мВт, тривалістю 300 с через оптичний світлофільтр СО-13 та рідкий азот. Обидві експозиції проводилися при температурі $T = 77$ К. Отримані КЦ при 77 К не компактні і містять ланцюжки із окремих ЧС.

На рис. 4.17 представлена ЕМФ колодієвої репліки з мікрочисталами AgBr фотошару з ФСП з центрами ПЗ, які утворилися при температурі 77 К від лазерного світла з $\lambda = 633$ нм і потужністю $P_2 = 10$ мВт через оптичний світлофільтр СО-13. Експозиція білим світлом через рідкий азот тривала 5 с, експозиція лазерним світлом через рідкий азот тривала 300 с. Створення центрів ПЗ залежить від поверхневої густини енергії ЛВ.

На рис. 4.17 видно, що центри ПЗ утворилися при температурі 77 К від газового лазера з НРГВ потужністю $P_2 = 10$ мВт (великі ЧС мають грані).

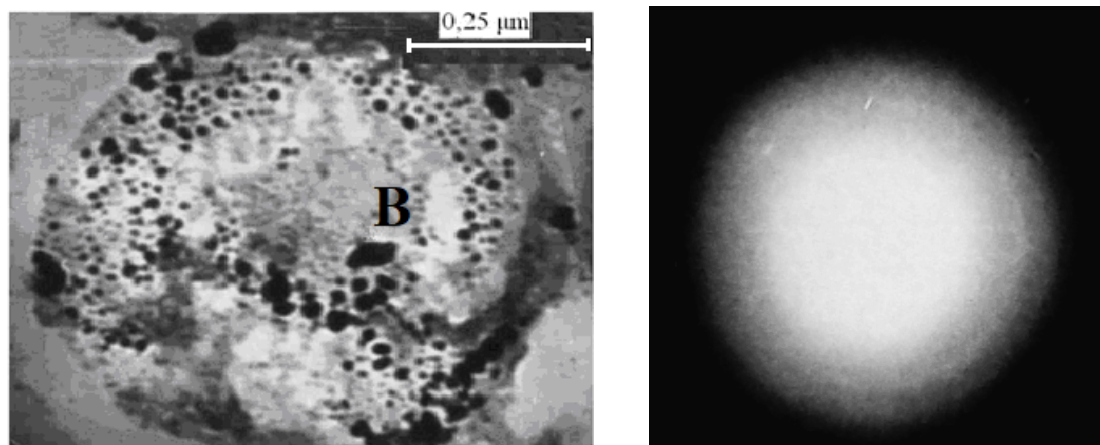
При експонуванні світлом МК AgBr відбувається фотохімічне функціональне "розділення" мікрочисталів на проявлювані, які «запам'ятали» дію світла в прихованій формі - у вигляді ПЗ та не проявлювані (без ПЗ), які створюють при проявленні вуаль [12].



а

б

Рис. 4.16. а) При $T = 77$ К експозиція МК AgBr здійснювалася білим світлом протягом 5 с і з наступною експозицією He-Ne лазером з $\lambda = 633$ нм, потужністю $P_1 = 2,5$ мВт і тривалістю 300 с через оптичний світлофільтр і рідкий азот. б) картина мікродифракції електронів відповідає частинці Ag в місці А на рис. 4.16. а). Картина мікродифракції електронів на рис. 4.16 б) не має дифракційних кілець, тому частинка Ag в місці А на рис. 4.16а) є аморфною.



а

б

Рис. 4.17. Центри ПЗ, створені при 77 К, від лазерного світла з $\lambda = 633$ нм, потужністю $P_2 = 10$ мВт через світлофільтр. Експозиція білим світлом через рідкий азот тривала 5 с, експозиція лазерним світлом через рідкий азот тривала 300 с. Електронна мікродифракція на рис. 4.17б) відповідає частинці Ag в місці В на рис. 4.17а). Картина мікродифракції електронів на рис. 4.17б) має два дифракційні кільця, тому частинка Ag в місці В на рис. 4.17а) є кристалічною.

ЛВ має високу інтенсивність, достатню для переведення у збуджений стан значної частини атомів Ag або молекул фотошару. Енергія електронного збудження перетворюється в міжфазну енергію виникаючого зародка металевої фази Ag за час утворення центрів ПЗ [12]. Осцилююче електричне поле в пучку ЛВ прискорює кристалізацію металевих НЧ [10].

З іншого боку, коли фотошар експонується світлом при температурі 77 К, швидкість утворення зародків Ag нової фази швидко зменшується, а енергія їх утворення збільшуються, що утруднює ріст центрів ПЗ.

Теплова енергія різко зменшується при температурі 77 К, а енергія взаємодії зарядів збільшується під дією електричного поля ЛВ. Якщо в електронно-збудженому стані енергія взаємодії між атомами та іонами Ag^+ збільшується, то можна очікувати появи зародків Ag та центрів ПЗ [12]. Ми експериментально спостерігали таке утворення центрів ПЗ та коагуляційних центрів при 77 К на поверхні мікрочастин AgBr фотошару з ФСП.

На рис. 4.16 видно, що при температурі $T = 77$ К утворилися дрібні ЧС і утворилися КЦ. Коагуляційні центри утворюють симетричні фігури на поверхні МК AgBr. В області КЦ сферичні ЧС розташовані не компактно одна відносно іншої, а утворюють ланцюжки, подібні до ефекту Вейгерта, тоді як ЧС з КЦ, утворені при кімнатній температурі розташовані компактно в області КЦ.

На рис. 4.17 від лазера потужністю $P_2 = 10$ мВт утворилися центри ПЗ, а від лазера потужністю $P_1 = 2,5$ мВт за той же час утворилися лише КЦ. На утворення центрів ПЗ при 77 К також впливає потужність ЛВ.

Також відомо, що поблизу плазмонного резонансу ефекти, що залежать від частоти випромінювання, можуть сильно змінити поляризацію зародку та експоненційно змінити швидкість нуклеації [52]. Також відомо, що плазмонний резонанс в металічних сферичних НЧ залежить від температури [47]. Емісія електронів з металевих НЧ, яка спостерігається при помірних інтенсивностях випромінювання, найбільш ймовірно відбувається завдяки нерівноважному нагріванню електронів в таких НЧ [31]. Збільшення енергії металевої наночастинки, пов'язане з плазмонами, може бути досить значним для зміни

фазової рівноваги і може бути пусковим механізмом для нуклеації металевих НЧ, якої немає без поля [10].

В таблиці 4.3 вказано дані для отримання нормального та позитивного лазерного ефекта Гершеля при 77К.

Таблиця 4.3

Дані для отримання нормального та позитивного лазерного ефекта Гершеля при 77К

№ п/п	$t_{1\text{біл}}$, с	t_2 , с	λ , нм	Р, Вт	$E \cdot 10^4$, В/м	$l \cdot 10^{-2}$, м	ефект Гершеля
1	5	300	633	2,5	1,15	2	нормальний
2				10	2,3		позитивний

де $t_{1\text{біл}}$ – перша експозиція білим світлом, t_2 – експозиція лазерним світлом з довжиною хвилі λ , Р – потужність лазерного світла, Е – напруженість електричного поля в пучку лазерного світла, l – глибина занурення в рідкий азот.

Таким чином, під дією ЛВ малої потужності $P_1 = 2,5$ мВт з довжиною хвилі $\lambda = 633$ нм протягом 300 с для дрібних частинок АС, що знаходяться на поверхні МК AgBr, не відбувається значного збільшення поляризації іонів і електронів аморфних ЧС в умовах постійного охолодження цих ЧС рідким азотом. Тому недостатньо енергії для переходів атомів Ag в положення стійкої рівноваги та формування кристалічної структури. Збільшення потужності ЛВ до $P_2 = 10$ мВт за тих самих умов призводить до локального нагрівання та збільшення поляризації іонів та електронів аморфних ЧС, достатнього для подолання термодинамічного бар'єру нуклеації та утворення кристалічних ЧС.

Висновки до розділу 4

1. Коагуляційні центри від світла теплових джерел при нормальному ефекті Гершеля мають форму рівносторонніх трикутників, квадратів, правильних шестикутників, а від світла лазерів у формі круга, правильних шестикутників. Наявні остови симетрії кубічних МК AgBr 3-го, 4-го порядків мають форму з поперечним перерізом у формі рівносторонніх трикутників, квадратів. Наявні остови симетрії 3-го, 4-го порядків МК AgBr мають відмінні оптичні, електричні властивості від решти напрямів МК AgBr. Вісі симетрії 3-го, 4-го, 6-го порядків і їх кількість МК AgBr в залежності від його форми, беруть участь в утворенні центрів прихованого зображення. Наявні остови симетрії 4-го порядку мають більшу площу поперечного перерізу, ніж остови 3-го порядку. Симетрія МК AgIaI впливає на утворення центрів прихованого зображення, їх кількість і місця розташування на поверхні МК. В місцях виходу вісей симетрії 3-го, 4-го порядків на поверхні МК AgBr відбувається утворення протуберанців при проявленні МК. Напрямок дії тиску ультразвукової хвилі, створеної розсіянням Мандельштама-Бріллюена світлом, частково не співпадає з напрямками вісей симетрії МК AgBr, що приводить до зсуву місця розташування центрів прихованого зображення до краю площі коагуляційного центру.

2. Вперше експериментально встановлено, що срібні кристалічні нитки значної довжини можуть рости з поверхні МК AgBr без дії проявника під час лазерного ефекта Гершеля за таких умов: 1) перша експозиція білим світлом 0,5 с, 2) параметри лазерного імпульсного випромінювання $\lambda = 850$ нм, потужність в імпульсі $P = 4$ Вт, тривалість імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с, 3) частота слідування імпульсів 16 кГц, 4) поверхнева густина світлової енергії ≥ 546 Дж/см². Ріст ниток пояснено лапласовим тиском в 10^3 атмосфер розрахованим за формулою Галашина Є.О.

3. Вперше експериментально встановлено, що одночасна дія інфрачервоного лазерного випромінювання і постійного електричного поля за умов лазерного ефекта Гершеля збільшує нормальний лазерний ефект Гершеля за таких умов: 1) перша експозиція білим світлом 0,5 с; 2) напруженість

електричного поля $2 \cdot 10^5$ В/м; 3) відстань між двома пластинками повітряного конденсатора 10^{-2} м; 4) напруга постійного електричного поля 2 кВ; 5) параметри імпульсного лазерного випромінювання $\lambda = 850$ нм, потужність в імпульсі $P = 4$ Вт, тривалість імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с; 6) частота слідування імпульсів 10 кГц. При сумарній експозиції лазерним світлом 0,6 с видно значне очищення поверхні МК AgBr від дрібних частинок срібла і значне скупчення аморфного срібла на поверхні МК AgBr з боку негативно зарядженої пластини конденсатора. Кристалічних центрів прихованого зображення і коагуляційних центрів не спостерігалось. При збільшенні експозиції лазерним світлом утворюються кристалічні центри прихованого зображення з розмірами, які більше проявлюваних і мають кристалічну будову.

4. Вперше отримано, що при температурі 77 К в умовах лазерного ефекта Гершеля при довжині хвилі лазерного світла $\lambda = 633$ нм і $P = 2,5$ мВт утворюються аморфні частинки срібла, а при $P = 10$ мВт за той же час - кристалічні центри прихованого зображення.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СОЛЯРИЗАЦІЇ ФОТОШАРУ ВІД ЛАЗЕРНИХ ДЖЕРЕЛ СВІТЛА

Соляризація - це складне явище фотографічного обернення фотошару. При експонуванні фотошару актинічним світлом до проявлення і фіксування одержується негативне зображення. Із збільшенням тривалості експозиції актинічним світлом фотошару оптична проявлена густина D зростає до певної межі. Якщо експозиція фотошару одночасно усіма довжинами світлових хвиль (експозиція БС) в сотні раз більша, ніж нормальна, то при подальшому зростанні експозиції настає не зростання, а зменшення D . Це є явище *соляризації* фотошару [19 р.388]. Соляризація спостерігається в основному на спеціальних низькочутливих фотоматеріалах і дозволяє просто отримати пряме позитивне зображення, обернене по відношенню до негативного [202, с.178]. При високих рівнях експозиції фотошару з МК AgBr желатин не зв'язує повністю бром і відбувається рекомбінація ЦПЗ (бромовання), тобто на ЦПЗ утворюється тонкий шар AgBr. Цей шар припиняє безпосередній контакт ЦПЗ з розчином проявника, що сповільнює відновлення МК AgBr, і може приводити до повної втрати проявляючої здатності. На цих ділянках фотошару спостерігається суттєве зниження оптичної густини [202, с.178]. В цьому розділі розглянуто природу соляризації від теплових джерел світла, природу соляризації на травлених водним розчином тіосульфатом натрія $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ фотошарах з ФСП, та перехід від НЛЕГ до ЛС. Одержано ЛС без проявлення фотошару [110] від ІЧЛВ при тривалих експозиціях, при яких вся поверхня МК AgBr покривається плівкою Ag, в якій утворюється багато отворів (ЛС з отворами в срібній плівці). Отримано ЛЕВ за 1 с який переходить в ЛС за 5 с.

5.1. Лазерна соляризація без проявлення і травлення фотошару при тривалих експозиціях інфрачервоним лазерним світлом

Оскільки ЛС МК AgBr відбувається при тривалих лазерних експозиціях з утворенням плівки Ag на поверхні МК AgBr, розглянемо спочатку деякі властивості тонких плівок Ag, напилених на скляну підкладку, при дії на них світла різних довжин хвиль. Тонкі плівки використовуються в багатьох галузях промисловості, наприклад у виробництві оптичних приладів (просвітлюючі покриття та багатошарові інтерференційні системи), у мікроелектроніці (плівкові пасивні та активні елементи) і в авіакосмічному приладобудуванні (поверхневі плівки для регулювання температури супутників), у джерелах і сенсорах електромагнітного випромінювання, пристроях для перетворення енергії [203, с. 24], тощо.

Внаслідок значного впливу поверхні фізичні властивості тонких плівок суттєво відрізняються від аналогічних властивостей масивних зразків. У тонких плівках виникають *розмірні ефекти*, які поділяються на *фазові розмірні ефекти* (виникнення нерівноважних фаз, зміни параметрів ґратки, температур фазових переходів внаслідок впливу обмеження розміру зразка) та *кінетичні розмірні ефекти*, пов'язані зі зміною умов перенесення заряду в плівці при зміні її товщини. Плівки Ag мають ГЦК ґратку при значеннях 30-34 нм товщини плівки d_f [204, с. 360] у площині, паралельній до площини підкладки.

Розміри критичних зародків залежать від матеріалів плівки і підкладки, їх температури та швидкості конденсації плівки на підкладку, критичної товщини металічної плівки $d_{кр}$, при якій спостерігається перехід від непровідного до електропровідного стану плівки. Параметр $d_{кр}$ пов'язаний з кінетикою росту плівки і для конкретної пари матеріалів плівка- підкладка залежить від розмірів кристалітів D у плівці. [204, с. 360-361].

Визначено, що фрактальна розмірність D_f - структур, сформованих металічною фазою Ag, перебуває в межах 1,31...1,35 та лінійно залежить від масової товщини d_m (рис. 5.1).

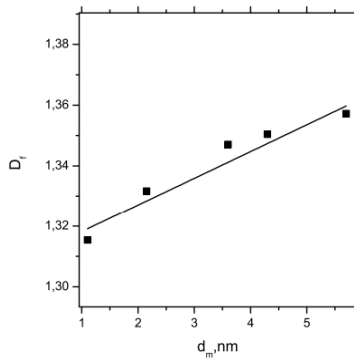


Рис. 5.1. Залежність фрактальної розмірності структур, сформованих металічною фазою від масової товщини плівок срібла d_m . [205, с. 4703-4, рис. 4.]

На рис. 5.2. зображено спектри поглинання плівок Ag різної масової товщини. У спектрі плівки Ag з $d_m = 1,1$ нм реєструється широка смуга поглинання з максимумом при ~ 480 нм. Вона зумовлена колективним рухом вільних носіїв заряду, який обмежується поверхнею металічних кластерів і пов'язується з поверхневим ПР у кластерах, який трансформується в плазмон-поляритонні збудження зі збільшенням розмірів кластерів [205].

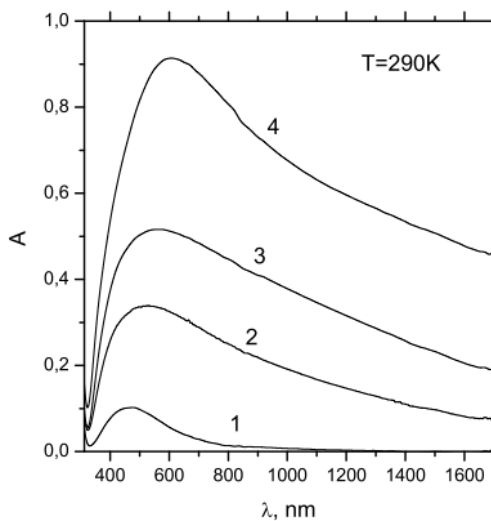


Рис. 5.2. Спектри поглинання плівок Ag з масовою товщиною $d_m = 1,1$ нм (крива 1), 2,15 нм (крива 2), 3,6 нм (крива 3), 5,7 нм (крива 4). [205, с. 4703-4, рис. 5] (A - поглинальна здатність плівки, λ - довжина хвилі опромінення).

Велика півширина смуги пояснюється суттєвою дисперсією розмірів кластерів та відхиленням їх форми від сферичної. Це головні фактори, що впливають на неоднорідне розширення смуги поверхневого ПР. Додаткові фактори можуть бути пов'язані з внеском у поглинання резонансів на квазісферичних порожнинах, а також з існуванням принаймні двох типів плазмон-поляритонних мод, які виникають у досліджуваній системі на межі між Ag і повітрям та Ag і скляною підкладкою [206].

Зі збільшенням масової товщини плівок зростає величина плазмонного поглинання, його максимум зміщується в довгохвильову область, і виникає суцільне поглинання у видимій та ближній ІЧ-областях, величина якого корелює з масовою товщиною плівок (рис. 5.2, криві 2-4).

Сильне зростання поглинання на довгохвильовому спаді смуги також пов'язане із динамічною взаємодією кластерів у полі світлової хвилі, які утворюють *фрактальну* структуру. Оскільки розміри кластерів набагато менші довжини світлової хвилі, то в них наводяться гігантські (за атомними мірками) дипольні моменти [207]. Оскільки фрактальні об'єкти не мають трансляційної симетрії (а отже в них не виникають біжучі хвилі), то описані дипольні збудження у фракталах локалізуються на окремих частинках, що приводить до появи так званих “гарячих точок”, у яких електричні та магнітні поля суттєво переважають ($\sim 10^5$ раз і більше) поле падаючої світлової хвилі [208]. Процес локалізації оптичних збуджень розглядають як Андерсонівську локалізацію поверхневих плазмонних мод [205, с. 4703-6], а самі резонанси відіграють важливу роль у підсиленні лінійно - та нелінійно-оптичних відгуків фрактальних систем [208].

Для підкладинки з МК AgBr фотошару з ФСП для двох лазерних одночасно діючих ЛВ з довжинами хвиль 440 нм та 633 нм ЕММ експериментально доведено перехід від соляризації до ЕГ і підтверджено коагуляційну природу цих явищ, що узгоджується з термодинамічною теорією фотографічної чутливості Є.А. Галашина [75].

В роботі [76] ЕММ досліджено явище кристалізації АС при тривалих експозиціях ІЧ лазерним світлом на поверхні напівпровідникового МК AgBr, без його проявлення і травлення тіосульфатом натрію в умовах НЛЕГ. Дослідження проводились на EM BS 613 фірми «Тесла» із роздільною здатністю не гірше 0,45 нм (пункт 2.5).

На рисунках 5.3, 5.4, 5.5 показані ЕМФ колодієвих реплік із не проявлених МК AgBr з ФСП при довготривалих експозиціях ІЧ лазерним світлом. При дослідженнях використовували для лазер з $\lambda = 850$ нм потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі при тривалості прямокутного по формі імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с і темнових пауз

між імпульсами тривалістю $6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ с. Частоту слідування імпульсів можливо було регулювати в межах від 0,5 до 17 кГц. Оскільки при темнових паузах між імпульсами фотошар не засвічувався, сумарний час експозиції МК AgBr імпульсами одержували підрахунками за методикою, описаною в п. 2.7. За цими розрахунками сумарний час експозиції фотошару за 20 хв. безперервної дії ЛВ при частоті слідування імпульсів $f = 10$ кГц рівний 2,4 с, а за 45 хв. безперервної дії ЛВ при частоті слідування імпульсів $f = 13,5$ кГц рівний 7,3 с.

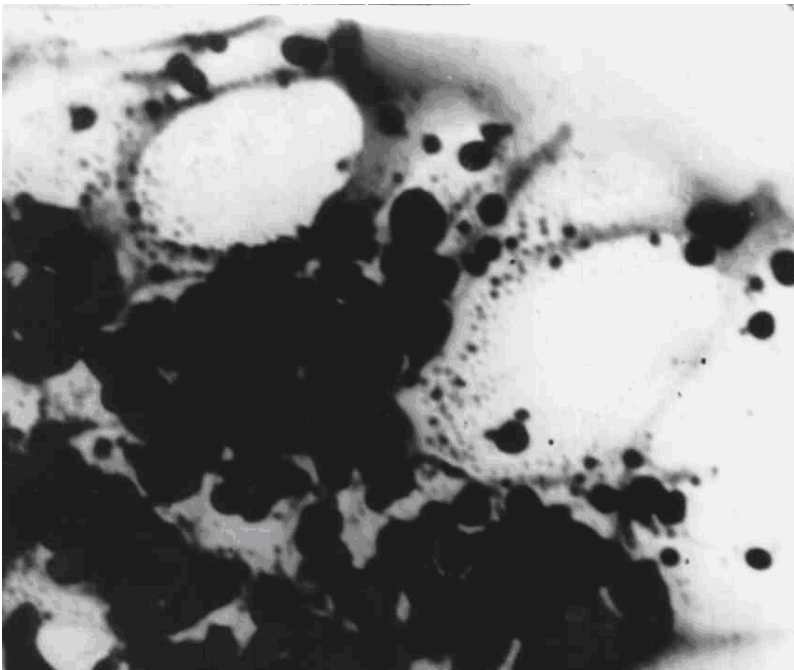


Рис. 5.3. ЕМФ колодієвої репліки із непроявлених МК AgBr засвічених БС 0,5 с і другий раз лазерним світлом $\lambda = 850$ нм, $P = 4$ Вт в імпульсі з частотою імпульсів $f = 10$ кГц при сумарному часі імпульсів 2,4 с [110]. Збільшення $\times 66000$.



Рис. 5.4. ЕМФ колодієвої репліки із непроявлених МК AgBr засвічених БС 0,5 с і другий раз лазерним світлом $\lambda = 850$ нм $P = 4$ Вт в імпульсі з частотою імпульсів $f = 10$ кГц, при сумарному часі імпульсів 5,4 с [110]. Збільшення $\times 48000$.

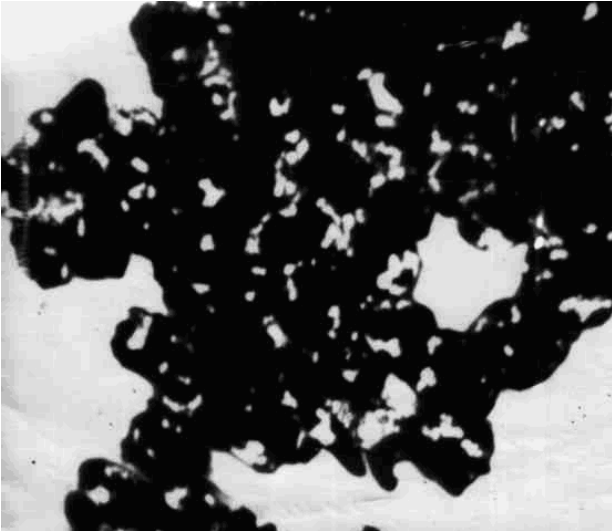


Рис. 5.5. ЕМФ колодієвої репліки із не проявлених МК AgBr для ЛС в формі плівки Ag з отворами неправильної форми від ІЧЛВ з довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм, потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі, тривалістю $2 \cdot 10^{-7}$ с, частотою слідування імпульсів $f = 13,5$ кГц. Перша експозиція БС тривала 0,5 с. Друга експозиція ІЧЛВ з урахуванням лише суми тривалостей імпульсів лазера без темнових пауз між імпульсами становила 7,3 с [209, с. 58], [110]. Збільшення $\times 18000$.

Аналогічно підраховувався сумарний час експозиції імпульсами і для інших випадків. Користуючись масштабом збільшення на рис. 5.3 встановлено, що ЦПЗ більші по розміру за проявлювані (> 10 нм) [89] і тому є кристалічними ЧС [26, с. 131], які погано ростуть при проявленні, що веде до збільшення НЛЕГ. Із кожного МК виходять кристалічні нитки Ag різної форми, товщини і довжини.

В роботі [139, с. 33-36] встановлено, що при дії на кристал значної напруженості ЕП (в нашому випадку на МК AgBr в пучку ЛВ діє ЕП напруженість $E \approx 4,4 \cdot 10^2$ В/см), в ньому виникає електрострикція. Електрострикція створює УЗХ, яка поширюється вздовж ВС 3-го, 4-го, 6-го порядків і створює поширення тиску по цих вісях за формулою (3.3) Цей тиск від УЗХ значний по величині і діє на території КЦ на поверхні мікрочастинки AgBr.

Отже, при тривалих сумарних експозиціях інтенсивним ЛВ 2,4 с і 7,3 с НЛЕГ переходить у плівочну ЛС без проявлення. При цьому у кристалічній плівці Ag під дією тиску, створеного УЗХ, в місцях виходу ВС на поверхню МК AgBr утворюються отвори, що підтверджує рис. 5.5. Значне збільшення кількості Ag у формі тонкої кристалічної плівки, що покриває всю поверхню МК AgBr без їх проявлення дає плівочну ЛС з отворами під дією ІЧЛВ. Цим самим виявлено

новий тип плівкової ЛС.

Установлено [178], що при дії на МК AgBr потоку електронів в ЕМ (прискорююча напруга $U = 50$ кВ) без проявлення МК AgBr спостерігається соляризація, при якій уся поверхня МК AgBr покривається кристалічною плівкою Ag та спостерігається ріст ниток Ag протягом 10-15 с. Поява ниток Ag узгоджується із утворенням ниток Ag із МК AgBr при одночасній дії двох пучків ЛВ із $\lambda = 440$ нм і $\lambda = 850$ нм (рис. 5.6) в наших дослідженнях.

Отже, нитки Ag, що виходять із МК AgBr можуть утворюватись при плівковій ЛС як при одночасній дії на МК AgBr ЛВ з $\lambda = 440$ нм потужністю $P = 10$ мВт та $\lambda = 850$ нм потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі, так і від потоку електронів у ЕМ.

Отже, з наведених експериментальних даних слідує, що плівка Ag, яка утворюється на поверхні МК AgBr під дією ЛВ з довжиною хвилі $\lambda = 850$ нм і потужності $P = 4$ Вт в імпульсі, тривалістю $2 \cdot 10^{-7}$ с, частотою слідування імпульсів $f = 13,5$ кГц та сумарному часі імпульсів 7,3 с, має фрактальну структуру з отворами і частинками Ag, електричні та магнітні поля яких можуть суттєво переважати [208] поле падаючої світлової хвилі та приводити до збільшення поглинання ЛВ при $\lambda = 850$ нм зі збільшенням товщини плівки Ag.

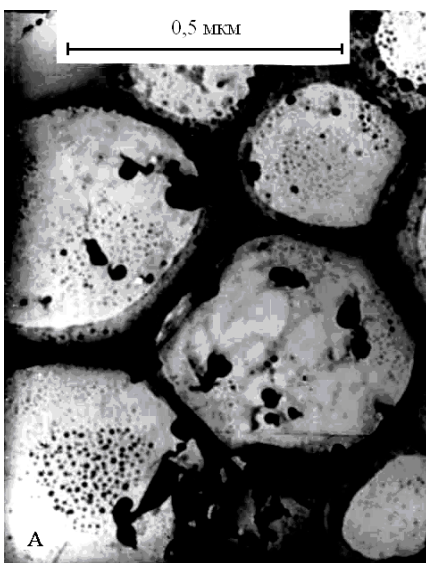


Рис. 5.6. ЕМФ колодієвої репліки з мікрочастинками AgBr одержаних із фотошару з ФСП засвічених одночасно світлом двох лазерів $\lambda = 440$ нм з потужністю $P = 10$ мВт і $\lambda = 850$ нм з потужністю $P = 4$ Вт в імпульсі. На шляху синього лазерного пучка 15 поле оптичного клину. $3 \cdot 10^{-3}$ м діаметр пучка світла лазера $\lambda = 850$ нм, частота імпульсів $f = 17$ кГц. На кристалі А є одночасно і шестигранний КЦ і кристалічна нитка Ag.

5.2. Вплив ямок травлення на поверхні МК AgBr на соляризацію

Соляризацію на нетравленому фотошарі, як правило, одержують поблизу видимого почорніння фотошару при експозиціях БС від лампи розжарювання в сотні разів більших, ніж та, яку використовують в фотографії. Але при травленні МК AgBr 50% водним розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (від концентрації фотозакріплювача 250 г на 1 л води) одержання соляризації при експозиціях фотошару БС значно полегшується.

Одним із методів виявлення активних місць на поверхні кристалів є глибокий фотоліз МК. Ріст НЧ Ag при цьому відбувається за участю фотоелектронів в зоні провідності, міжвузлових іонів Ag_0^+ , дефектів на поверхні МК. При цьому ефективність концентрації НЧ Ag на дефектах поверхні залежить від енергії пасток в забороненій зоні, а також від концентрації міжвузлових іонів. Перерозподіл електронів в процесі іонізації найбільш малих кластерів і захоплення їх більш крупними, дозволяє виділити найбільш активні центри. Утворення НЧ Ag відбувається поблизу дефектів кристалічної ґратки (вершини та ребра), а також біля ЯТ з густиною до 10^{10} см^{-2} . Отже, найбільш активними місцями на поверхні МК AgBr є вершини, потім ребра і грані МК. Освітлення призводить до модифікації поверхні МК і утворення ЯТ, активних до утворення Ag_n - частинок, які мають кристалічну структуру. [128, с. 20].

На рис. 5.7 з роботи [210, с. 333] показано, що на поверхні іонного кристалу NaCl, який має симетрію $m\bar{3}m$, як і МК AgBr, утворюються кубічні ЯТ (тип 2), в яких є не скомпенсовані електричні зв'язки іонів Ag^+ .

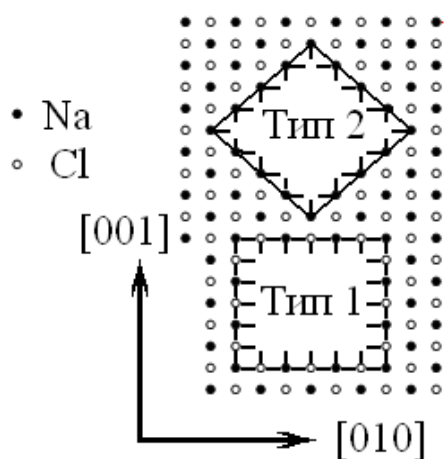


Рис. 5.7. Рисунок двох типів ямок травлення. Тип 1 на кристалографічній площині (010), тип 2 на кристалографічній площині (001) кристалів типу NaCl [211].

В ЯТ типу 2 утворюється ЕП напруженістю E , яке під час експозиції може захоплювати фотоелектрони. Ці фотоелектрони своїм ЕП притягують з поверхні МК AgBr іони Ag^+ з якими утворюють кристалічні ЦПЗ.

На рис. 5.8. показані ХК соляризації при малих експозиціях ($t_{експ} = 1-4$) на травленій поверхні 50% водним розчином тіосульфату натрію і дуже малих проявлених густинах D , чого не можливо одержати без травлення МК AgBr.

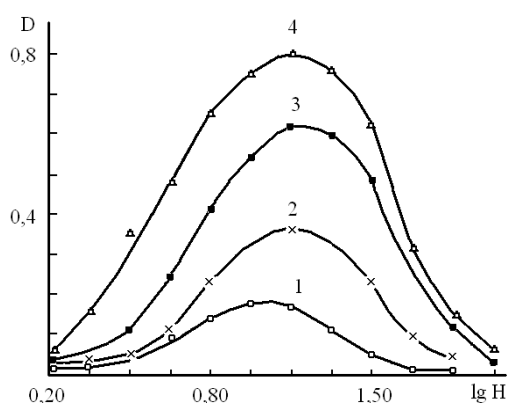


Рис. 5.8. Побудовані ХК фотошару (СП Ш, чут. 4 од. ГОСТ), травленого 4 хв. 50% водним розчином $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (від концентрації закріплювача 250 г на 1 л води) перед експозицією БС 1 с (1), 2 с (2), 3 с (3), 4 с (4). [212], [76]

З ЕМФ (рис. 5.9) колодієвої репліки із непроявлених МК AgBr видно ЦПЗ у формі шестигранної і кубічної прямокутної призми. Розміри цих ЦПЗ більші від проявлюваних (210 нм), що узгоджується з розмірами ЦПЗ, одержаних для області соляризації.

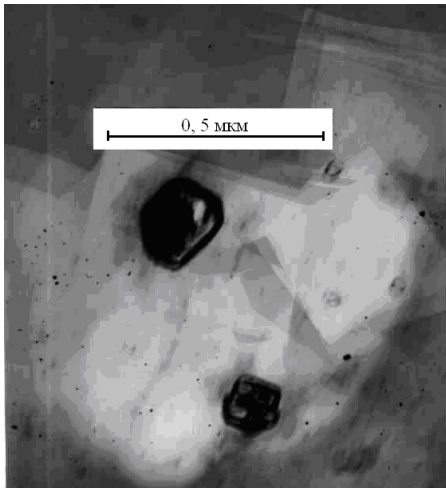


Рис. 5.9. ЕМФ ЦПЗ на частково травленому 2 хв. МК AgBr 50% водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (концентрація 250 г/л тіосульфата натрія на 1 л води становить 100%) до експонування БС для умови соляризації фотошару з ФСП [200], [212].

Біля поверхні МК існує ЕП. На поверхні МК AgBr в фотоемульсії існує різниця потенціалів ЕП 0,2 В, але так як це падіння потенціалу відбувається на малій відстані (МК AgBr з ФСП має розмір ~ 1 мкм), то створюється ЕП напруженістю $E = 2 \cdot 10^3$ В/см. Це ЕП породжується зарядженими дислокаціями високодефектного МК AgBr і стягує фотоелектрони до ЯТ МК AgBr. Підрахунок сторони кубічної ЯТ з урахуванням масштабу збільшення на рис 5.10 дає $v = 0,0697$ мкм. Обчислимо напруженість ЕП для кубічної ЯТ [211] на її глибині $v = 0,0697$ мкм: $E = (0,0697 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot 2 \cdot 10^3 \text{ В/см}) : 1 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 1,4 \cdot 10^2$ В/см. Для ЯТ гексагональних ЦПЗ аналогічно отримаємо $E = 3,5 \cdot 10^2$ В/см. У більших ЯТ більша напруженість ЕП і утворюється більший ЦПЗ при соляризації.

Обчислення E – напруженості ЕП в пучку ЛВ за формулою (3.1) [72] для значень, при яких спостерігався НЛЕГ ($P = 4$ Вт – потужність лазера, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл/В·м - діелектрична стала, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с - швидкість світла, $d = 0,4 \cdot 10^{-2}$ м - діаметр пучка світла лазера), дає $E = 1,1 \cdot 10^2$ В/см. Для сфокусованого пучка ЛВ діаметром $d = 0,1$ см при ЛЕГ маємо $E = 4,4 \cdot 10^2$ В/см. Отже, з умов експерименту випливає, що напруженість ЕП в кубічних ЯТ рівна $1,4 \cdot 10^2$ В/см на травлених МК AgBr при соляризації і при НЛЕГ, а напруженість ЕП в пучку ЛВ $\approx 1,1 \cdot 10^2$ В/см. В гексагональних ЯТ напруженість ЕП рівна $E = 3,5 \cdot 10^2$ В/см, а напруженість ЕП в пучку ЛВ $E \approx 4,4 \cdot 10^2$ В/см. Отже, напруженість ЕП в пучку ЛВ і в ЯТ при НЛЕГ і при ЛС є величинами одного порядку.

На рис. 5.10 показані різні за розміром ЯТ кубічної форми на поверхні чистих МК AgBr, одержані з ФСП застосуванням ЕММ.

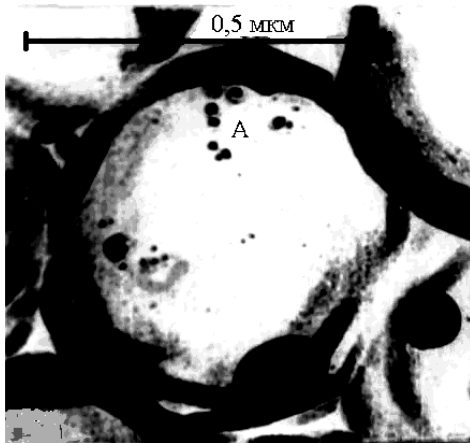


Рис. 5.10. ЕМФ колодієвої репліки з МК AgBr, які одержані із ФСП без проявлення, але з травленням 3% водним розчином тіосульфату натрія 1,5 хв. Експозиція БС 0,5 с. [212], [213]

З рис. 5.10, використовуючи масштаб збільшення, можливо визначити сторону кубічної ЯТ. Її значення знаходимо з пропорції: $50 \cdot 10^{-3} \text{ м} - 0,5 \text{ мкм}$; $3 \cdot 10^{-3} \text{ м} - x$ тоді $x = (3 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot 0,5 \text{ мкм}) / 50 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 0,037 \text{ мкм} = 0,037 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Знаючи довжину ребра куба, знаходимо його об'єм $V = (0,037 \cdot 10^{-6} \text{ м})^3 = 50,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3$. В кубічній ЯТ глибиною $0,037 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ утворюється ЦПЗ об'ємом $50,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3$.

Аналогічно визначали об'єм ЦПЗ в інших кубічних ЯТ і заносили в таблицю 5.1. Враховуючи дані роботи [211] для кубічної ЯТ та її глибину $l = 0,037 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ знаходили напруженість ЕП в ЯТ $E = (0,037 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot 2 \cdot 10^3 \text{ В/см}) : 1 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 0,74 \cdot 10^2 \text{ В/см}$. Аналогічно обчислювали напруженість ЕП і в інших ЯТ та заносили в таблицю 5.1.

Таблиця 5.1

Параметри деяких ямок травлення на поверхні МК AgBr.

№ п/п	$l \cdot 10^{-6} \text{ (м)}$	$V \cdot 10^{-12}, \text{ м}^3$	$E \cdot 10^2, \text{ В/см}$
1	0,02	8	0,4
2	0,032	32,7	0,6
3	0,037	50,6	0,74
4	0,046	97,3	0,92
5	0,0697	338,6	1,4

де l - глибина ЯТ, V - об'єм ЦПЗ в кубічній ЯТ, E - напруженість ЕП в ЯТ.

Отже, в кубічних ЯТ електричне поле напруженістю E по порядку величини $\approx 10^2 \text{ В/см}$ допомагає утворювати ЦПЗ при соляризації [214].

В роботі [214] здобувач особисто отримав криву залежності напруженості ЕП в отриманих ЯТ від об'єму ЦПЗ які утворилися в них при соляризації (рис. 5.11).

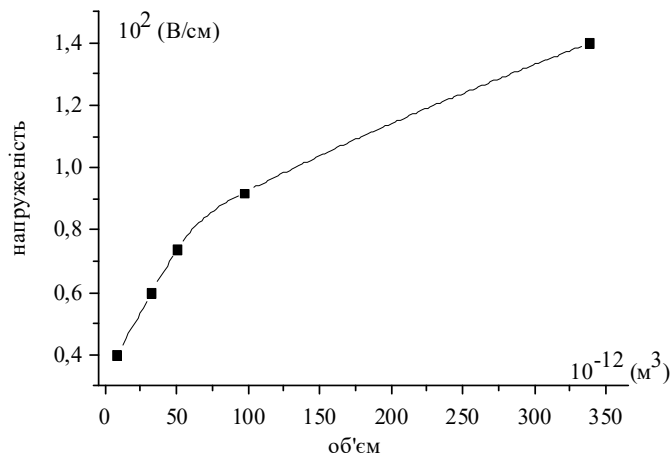


Рис. 5.11. Залежність напруженості в отриманих ЯТ від об'єму ЦПЗ які утворилися в них при соляризації [214].

При ЛС електричне поле напруженістю $E \approx 10^2 \text{ В/см}$ у ЯТ на поверхні травленого 50% водним розчином тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) МК AgBr з ФСП допомагає утворенню великих кристалічних ЦПЗ при одночасній дії на ЯТ пучка ЛВ. Напруженість ЕП в пучку ЛВ по порядку величини $E \approx 10^2 \text{ В/см}$ співпадає з напруженістю ЕП, що виникає у ЯТ.

5.3. Дослідження лазерного ефекту Вейгерта і лазерної соляризації в області малих експозицій лазерним світлом на низькочутливих травлених фотоемульсіях

ІЧ світло може створювати ПЗ на фотоемульсійних шарах [215]. Напруженість ЕП в пучку ЛВ в вакуумі обраховується за формулою (3.1) [72], [74]. Підставляючи в (3.1) значення $P = 4,2 \text{ Вт}$, $d = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $\pi = 3,14$, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/В}\cdot\text{м}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$, отримуємо $E = 1,5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$. Застосуванням ЕММ встановлено розміри проявлюваних ЦПЗ і ЧС, відповідальних за соляризацію [89]. Обчислимо середнє число атомів в тих ЦПЗ, що відповідають за соляризацію. Нехай ЦПЗ мають форму кулі з діаметром $2R$. Спочатку обчислимо об'єм ЦПЗ, маючи розміри зображення ЦПЗ на ЕМФ і значення збільшення в ЕМ. Знаючи об'єм одного атому Ag в кристалі ($V_{\text{Ag}} = 17,06 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ [15, с. 112]), знаходимо число атомів в ЦПЗ. Підрахунки показують, що центри ПЗ розмірами

1,5-2 нм містять в середньому 100-250 атомів, а частинка Ag при соляризації розмірами ≈ 10 нм містить $\approx 3 \cdot 10^5$ атомів. Отримані значення відповідають даним [26, с. 131] про те, що ЦПЗ є кристаликом фази металічного Ag, який складається із декількох десятків або сотень атомів Ag.

В роботі [212] здобувач особисто створив КМ для ЛС і отримав рис. 5.15.

На рис. 5.12-5.14 наведені ЕМФ МК AgBr, а на рис. 5.15 – залежність об'єму частинок Ag, концентрації іонів Ag^+ , атомів Br і концентрації атомів Ag від часу дії ІЧЛВ.

На рис. 5.12 показано утворення на поверхні МК AgBr крупних ЧС розміром ≈ 200 нм (частинка А).

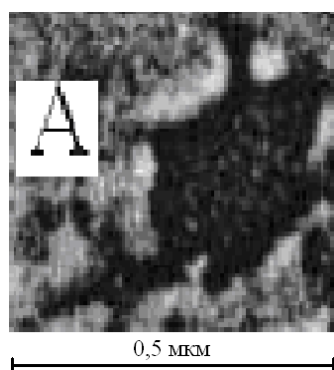


Рис. 5.12. ЕМФ репліки МК AgBr фотошару з ФСП, після травлення МК AgBr 50% водним розчином тіосульфату натрію (120 с) і наступним засвічуванням МК AgBr БС (3 с) [212]

На рис. 5.13 показано утворення ланцюжка частинок Ag діаметром ≈ 21 нм з щільним приляганням частинок одна до одної. Утворення ланцюжка із сферичних ЧС при освітленні поляризованим світлом відоме як ефект Вейгерта [74]. Можливо, утворення ланцюжка обумовлено дипольною взаємодією частинок Ag в ланцюжку. Під дією ЛВ від лазера з НРГВ з $\lambda = 10600$ нм, $P = 4,2$ Вт відбувається емісія електронів із частинок Ag на поверхні МК AgBr, причиною якого є нерівноважне нагрівання електронного газу частинок Ag [31].

Енергія пучка ЛВ поглинається всім ансамблем електронів частинок Ag. На МК AgBr на рис. 5.14 (місце В) видно крупний центр соляризації, який утворився на травленій поверхні МК AgBr.

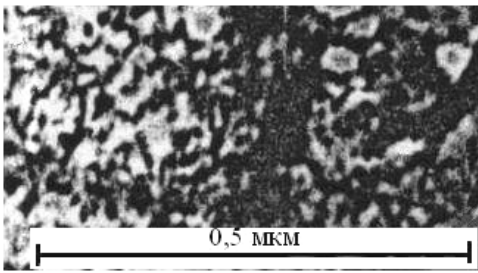


Рис. 5.13. ЕМФ репліки МК AgBr фотошару з ФСП, після травлення МК AgBr 50% водним розчином тіосульфату натрію (120 с) і дії на МК AgBr поляризованого ЛВ з $\lambda = 10600$ нм, $P = 4,2$ Вт (1 с). На фотографії наведена частина поверхні МК AgBr з ланцюжками із ЧС [212].

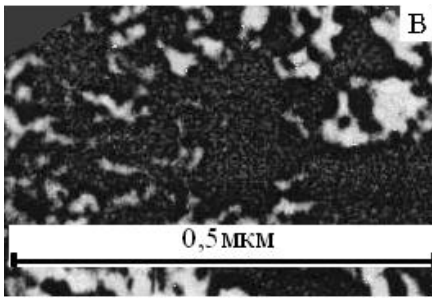


Рис. 5.14. ЕМФ репліки МК AgBr фотошару з ФСП, після травлення МК AgBr 50% водним розчином тіосульфату натрію (120 с) і дії на МК AgBr поляризованого ЛВ з $\lambda = 10600$ нм, $P = 4,2$ Вт (5 с) [212]

Рис. 5.14 видно (місце В), що із ланцюжка частинок Ag утворились частинки еліпсоїдної форми розміром $\approx 95,24$ нм, але БС вони не засвічувались. Виникнення крупних центрів соляризації можливе завдяки такому механізму. Дія ЕП поляризованого ЛВ призводить до розділення зарядів у ЧС і появи в них електричного дипольного моменту [101, с. 124-128]. При цьому утворюються і ЧС, які відповідають за ЛС. ЛЕВ переходить в ЛС. Отже, ЛВ з $\lambda = 10600$ нм потужністю 4,2 Вт і часом дії 5 с може утворити ЛС на поверхні МК AgBr.

В роботах [74], [216], [11] встановлено, що природа ефекту Вейгерта полягає у вишикуванні в ланцюжки частинок Ag. Ефект Вейгерта обумовлений утворенням ланцюжків і дипольною взаємодією гранул в ланцюжку.

Результати застосування МКМ до ЛС наведені на рис. 5.15. Потужність лазера обчислювалась по формулі (3.2). Використовувалася система диференціальних рівнянь (2.5) і початкові умови ($n_i = 0$, $n_a = 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $n_h = 0$, $R = 1,44 \cdot 10^{-10}$ м.). Для цих умов обраховувалася ($\sigma_V = 0,2 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$) - кількість іонів, які утворилися під дією світла і кількість звільнених дірок і електронів в одиниці об'єму МК AgBr за 1 с. Криві 1, 2, 3 перетинаються в одній точці С. Максимальний об'єм срібного згустку $\approx 8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$ ($R \approx 5,76 \cdot 10^{-7}$ м), мінімальний об'єм срібного згустку $\approx 9 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3$ ($R \approx 5,99 \cdot 10^{-8}$ м). Особливістю кривих для ЛС

від ЛВ з $\lambda = 10600$ нм є співпадання кривих концентрації іонів Ag^+ , концентрації атомів Ag та концентрації атомів Br .

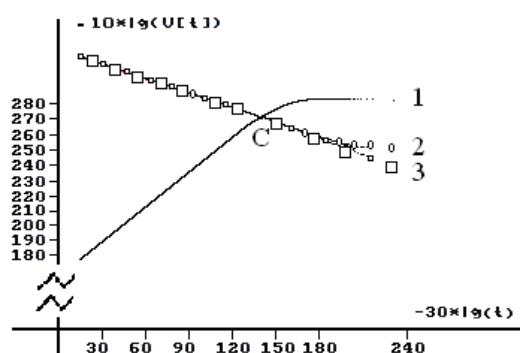


Рис. 5.15. Зміна часу t при ЛС об'єму срібних згустків $V(t)$ (крива 1), концентрації атомів Ag $n_a(t)$ (крива 2), концентрації іонів Ag^+ $n_i(t)$ та концентрації атомів Br $n_h(t)$ (крива 3) [212].

Отже в області малих експозицій лазерним світлом на низькочутливих травлених фотоемульсіях можливий ЛЕВ і ЛС [212].

Висновки до розділу 5

1. Вперше експериментально одержано соляризацію без проявлення і травлення мікрокристалів AgBr під дією інфрачервоного лазерного випромінювання за таких умов: 1) перша експозиція білим світлом 0,5 с; 2) друга експозиція інфрачервоного лазерного випромінювання при сумарному часі тільки імпульсів $\approx 7,3$ с; 3) параметри імпульсного лазерного випромінювання $\lambda = 850$ нм, потужність в імпульсі $P = 4$ Вт, тривалість імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с; 4) частота слідування імпульсів 13,5 кГц; 5) діаметр пучка лазера $3 \cdot 10^{-3}$ м. Соляризацію отримано у формі тонкої несучільної кристалічної срібної плівки з отворами.

2. Вперше експериментально показано суттєве зменшення часу настання ефекта Вейгерта (за 1 с) і соляризації (за 5 с) при кімнатній температурі за таких умов: 1) травлення фотошару 50% водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 120 с; 2) температура $T = 295$ К; 3) засвічування мікрокристалу AgBr білим світлом 3 с; 3) напруженість електричного поля $1,5 \cdot 10^4$ В/м 4) параметри інфрачервоного лазерного випромінювання $\lambda = 10600$ нм, потужність в $P = 4,2$ Вт в неперервному режимі генерації; 5) діаметр пучка лазера $3 \cdot 10^{-3}$ м.

3. На утворення при соляризації великих кристалічних центрів прихованого зображення на поверхні травлених 50% водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ мікрокристалів AgBr фотоемульсії впливає виникаюче в ямках травлення електричне поле напруженістю порядку 10^4 В/м.

ВИСНОВКИ

У результаті проведеного дослідження:

1. Встановлено, що при дії: а) одного лазера $\lambda = 633$ нм, $P = 0,98$ мВт для часу 10^{-5} с утворюються згустки срібла – аморфні. Для лазерів ($\lambda = 633$ нм, $P = 2,5$ мВт, $P = 10$ мВт; $\lambda = 850$ нм, $P = 10$ мВт; $\lambda = 325$ нм, $P = 3$ мВт) при малих 10^{-5} с і великих $0,5$ с експозиціях утворюються кристалічні частинки срібла. Найбільш швидко згусток росте для лазера $\lambda = 490$ нм, $P = 10$ мВт. Збільшення потужності лазера і часу опромінення зменшує час досягнення згустком критичного розміру. б) при одночасній дії випромінювань від двох лазерів 1) $\lambda_1 = 440$ нм, $P_1 = 10$ мВт; $\lambda_2 = 850$ нм, $P_2 = 10$ мВт; 2) $\lambda_1 = 440$ нм, $P_1 = 10$ мВт; $\lambda_2 = 1060$ нм, $P_2 = 10$ мВт; 3) $\lambda_1 = 440$ нм, $P_1 = 10$ мВт; $\lambda_2 = 1150$ нм, $P_2 = 10$ мВт при малому часі опромінення 10^{-5} с згустки срібла – аморфні, а при часі $0,5$ с – кристалічні. Показано, що енергія кристалізації згустків срібла при нормальному лазерному ефекті Гершеля по порядку величини становить 10^{-8} Дж.

2. При лазерному трифотонному фотоефекті одночасно відбувається внутрішній і зовнішній фотоефект з частинок Ag, які знаходяться в контакті з МК AgBr. Для частинок Ag різко знижується червона границя лазерного фотоефекту і становить $\lambda \approx 800$ нм. При НЛЕГ для довжин хвиль лазерів $\lambda = 1150$ нм, $\lambda = 1060$ нм, $\lambda = 910$ нм, $\lambda = 850$ нм (напівпровідниковий GaAs лазер, який працює в імпульсному режимі) лазерного фотоефекту немає і пересичення по аморфному сріблу, електронам і іонам Ag^+ в КЦ немає. При ПЛЕГ для частинок Ag існує лазерний трифотонний фотоефект для таких довжин хвиль: $\lambda = 850$ нм (газовий лазер неперервної дії з великою густиною фотонів), $\lambda = 725$ нм, $\lambda = 694,3$ нм, $\lambda = 632,8$ нм. Дані розрахунки підтверджуються результатами експериментів інших авторів.

3. Вперше запропоновано вісесиметрична модель утворення ЦПЗ на території КЦ, яка враховує анізотропію властивостей МК AgBr та утворення колективу електронів в областях виходу ВС на поверхню МК AgBr під дією акусто-ЕРС. При утворенні КЦ колектив електронів своїм електричним полем

притягує в КЦ не тільки атоми, а і частинки срібла на поверхні МК AgBr і міжвузлові іони срібла Ag^+ із середини МК. Це призводить до пересичення по АС в КЦ. Знижується термодинамічний бар'єр до $\approx 8,7 \cdot 10^{-4}$ еВ, що значно полегшує кристалізацію АС. Визначені фізичні умови переходу АС в КС за таких умов: а) пересичення по АС на території КЦ; б) пересичення по електронам, які утворилися при нагріванні напівпровідникового МК AgBr лазерним ІЧ світлом в просторі між частинками срібла на території КЦ; в) пересичення по іонам срібла в просторі між частинками АС на території КЦ; г) наявність сильного електричного поля між частинками АС напруженістю $\approx 4,4 \cdot 10^2$ В/см в КЦ; д) наявність контакту АС з напівпровідниковим МК AgBr; е) наявність значного тиску ультразвукової хвилі в просторі між частинками АС на території КЦ; ж) наявність поверхневої густини світлової енергії лазерного випромінювання, рівної або більшої 312 Дж/см².

4. Вперше експериментально встановлено, що срібні кристалічні нитки значної довжини можуть рости з поверхні МК AgBr без дії проявника під час лазерного ефекта Гершеля за таких умов: 1) перша експозиція білим світлом 0,5 с; 2) параметри лазерного імпульсного випромінювання $\lambda = 850$ нм, потужність в імпульсі $P = 4$ Вт, тривалість імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с; 3) частота слідування імпульсів 16 кГц; 4) поверхнева густина світлової енергії ≥ 546 Дж/см². Ріст ниток пояснено Лапласовим тиском в 1000 атмосфер розрахованим за формулою Галашина Є.О.

5. Вперше одержано, що одночасна дія інфрачервоного лазерного випромінювання і постійного електричного поля за умов лазерного ефекта Гершеля збільшує нормальний лазерний ефект Гершеля за таких умов: 1) перша експозиція білим світлом 0,5 с; 2) напруженість електричного поля $2 \cdot 10^5$ В/м; 3) відстань між двома пластинками повітряного конденсатора 10^{-2} м; 4) напруга постійного електричного поля 2000 В; 5) параметри імпульсного ЛВ $\lambda = 850$ нм, потужність в імпульсі $P = 4$ Вт, тривалість імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с; 6) частота слідування імпульсів 10 кГц. При сумарній експозиції лазерним світлом 0,6 с видно значне очищення поверхні МК AgBr від дрібних частинок срібла і значне скупчення АС на поверхні МК AgBr з боку негативно зарядженої пластини конденсатора.

Кристалічних ЦПЗ і КЦ не спостерігалось. При збільшенні експозиції лазерним світлом утворюються кристалічні ЦПЗ розмірами які більше проявлених і мають кристалічну будову.

6. Вперше одержано:

– соляризацію без проявлення і травлення МК AgBr під дією інфрачервоного лазерного випромінювання за таких умов: 1) перша експозиція білим світлом 0,5 с; 2) друга експозиція інфрачервоного лазерного випромінювання при сумарному часі тільки імпульсів $\approx 7,3$ с; 3) параметри імпульсного ЛВ $\lambda = 850$ нм, потужність в імпульсі $P = 4$ Вт, тривалість імпульсу $2 \cdot 10^{-7}$ с; 4) частота слідування імпульсів 13,5 кГц; 5) діаметр пучка лазера $3 \cdot 10^{-3}$ м. Соляризацію отримано у формі тонкої несущільної кристалічної срібної плівки з отворами.

– значне зменшення часу отримання лазерного ефекта Вейгerta (за 1 с) і соляризації (за 5 с) при кімнатній температурі за таких умов: 1) травлення фотошару 50% водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 120 с; 2) температура $T = 295$ К; 3) засвічування мікрочастин AgBr білим світлом 3 с; 3) напруженість електричного поля $1,5 \cdot 10^4$ В/м; 4) параметри інфрачервоного лазерного випромінювання $\lambda = 10600$ нм, потужність в $P = 4,2$ Вт в неперервному режимі генерації; 5) діаметр пучка лазера $3 \cdot 10^{-3}$ м.

– що на утворення при соляризації великих кристалічних ЦПЗ на поверхні травлених 50% водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ МК AgBr фотоемульсії впливає виникаюче в ямках травлення електричне поле напруженістю порядку 10^2 В/см.

7. Вперше отримано, що при температурі 77 К в умовах ЛЕГ при довжині хвилі лазерного світла $\lambda = 633$ нм і потужності 2,5 мВт утворюються аморфні частинки срібла, а при потужності 10 мВт за той же час - кристалічні ЦПЗ.

Задачі, які були поставлені на дисертаційну роботу виконані.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang, P. et al. Ag@AgCl: a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. //Angew. Chem. – 2008. –V. 47. – P. 7931 – 7933.
2. Wan-Sheng Wang, Hong Du, Rui-Xia Wang, Tao Wen, and An-Wu Xu. Heterostructured Ag₃PO₄/AgBr/Ag plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. //Nanoscale. – 2013. – V.5. – P. 3315 – 3321.
3. César Clavero. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. //Nature Photonics. – 2014. – V.8. – P. 95 – 103.
4. Wang H, Lang X, Gao J, Liu W, Wu D, Wu Y, et al. Polyhedral AgBr microcrystals with an increased percentage of exposed {111} facets as a highly efficient visible-light photocatalyst. //Chemistry. 2012. – V.18: – P. 4620–4626.
5. Zhou, X., Hu, C., Hu, X., Peng, T. & Qu, J. Plasmon-assisted degradation of toxic pollutants with Ag–AgBr/Al₂O₃ under visible-light irradiation. //J. Phys. Chem. C. – 2010. – V.114. – P.2746 – 2750.
6. Huang, Y., Zhu, C., Pan, H., Xu, D., Lu, T., Mao, L., Meng, X., Chen, Z., Zhang, D. & Zhu, S. Fabrication of AgBr/boron-doped reduced graphene oxide aerogels for photocatalytic removal of Cr(VI) in water. RSC //Advances: an international journal to further the chemical sciences, – 2017. – V.7. – №57. – P.36000 – 36006.
7. Dehua Xia, Taicheng An, Guiying Li, Wanjun Wang, Huijun Zhao, Po Keung Wong. Synergistic photocatalytic inactivation mechanisms of bacteria by graphene sheets grafted plasmonic Ag-AgX (X = Cl, Br, I) composite photocatalyst under visible light irradiation //Water Research. – 2016. – V.99. – P.149 – 161.
8. Savas Tay, A. Kropachev, I.E. Araci, T. Scotheim, R.A. Norwood, N. Peyghambarian. Plasmonic thermal IR emitters based on nanoamorphous carbon. //Applied Physics Letters. – 2009. – V.94. – P. 071113.
9. Овсянкин В.В. Кооперативная сенсбилизация люминесценции галоидо-

- серебрянных солей и спектральная сенсбилизация фотографических эмульсий / В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов // ДАН СССР. – 1967. – Т. 174. – №4. – С. 787 – 790.
10. N.I. Grigorchuk, V.G. Karpov. Light induced nucleation of metallic nanoparticles with frequency controlled shapes. //Applied Physics Letters. – 2014. – V.105. – P. 223103.
 11. Милославский В.К., Агеев Л.А. Светоиндуцированные спонтанные решетки в волноводных пленках, //Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1. – С. 59-81.
 12. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. Москва, Наука. 1980. – 399 с.
 13. Чибисов К.В. Фотографическое проявление. Москва, Наука. 1989. – 208 с.
 14. Галашин Е.А., Федоров Ю.В., Чернов С.Ф. Могут ли кластеры Ag_4^+ инициировать восстановление эмульсионных зерен? //ЖНиПФиК. – 1987. – Т. 33. – №3. – С. 216 – 225.
 15. Чернов С.Ф. Образование новой фазы в системах с малым объемом. Москва, МАКС Пресс, 2001. – 162 с.
 16. Климов В.В. Наноплазмоника. Москва, Физматлит, 2009. – 480 с.
 17. Пивень О.Б., Гусак А.М. О размерном фазовом переходе аморфного серебра в кристаллическое. //Металлофизика – 1992. – Т. 14. №12. – С. 83 – 87.
 18. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Ленинград, Химия, 1981. – 672 с.
 19. Salvaggio N. Basic photographic materials and processes. Third edition. Amsterdam, Focal Press, 2009, pages:462.
 20. Миз К. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Ленинград, Химия, 1973. – 572 с.
 21. Фонкич М.Е. Луцик И.С., Пивень Б.Т., Сиденко М.В. О действии длинноволнового лазерного излучения на скрытое изображение //ЖНиПФиК. – 1972. – Т. 17. – С. 465 – 467.
 22. Burgudijev Z., Belcher St., Nikova R., Aleksandrov A., Microphotometric errors

- in photofraphic blackening measurement. //Болг. физ – 1975. – V. 2. № 4. – P. 399 – 406.
23. Chibisov K.V., Fok M.V., Galaschin E.A. and Senchenkov E.P. The Nature of Photographic Sensitivity and the Mechanism Formation of the Latent Image. //J. Phot. Sci. – 1973. – V. 21, №3. – P. 125 – 133.
 24. Горяев М. Физические основы фотохимии твердого тела. Saarbrucken: LAMBERT Academic Publ., 2013. – 144 с.
 25. М.А. Горяев, А.П. Смирнов Галогениды серебра как уникальные фотохимические чувствительные полупроводники. //Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2014. – № 165. - С. 52 – 60.
 26. К.В. Чибисов, Общая фотография. Москва, Искусство: 1984. – 446 с.
 27. Alam Abedini, Abdul Razak Daud, Muhammad Azmi Abdul Hamid, Norinsan Kamil Othman, Elias Saion. A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. //Nanoscale Research Letters. – 2013. – V. 8. – № 1. – P. 474.
 28. Turton R: The quantum dot: A journey into the future of microelectronics. New York, NY, USA: Oxford University Press, Inc; 1995.
 29. Chen S, Sommers JM: Alkanethiolate-protected copper nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and solid-state morphological evolution. //J Phys Chem B – 2001. – V.105. – P. 8816 – 8820.
 30. Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA: Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. //Chem Rev – 2005. – V.105. – P.1025 – 1102.
 31. R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets, P.M. Tomchuk. Electron and Light Emission from Island Metal Films and Generation of Hot Electrons in Nanoparticles. //Physics Reports. – 2000. – V. 328. – №2. – P. 73 – 179.
 32. Сидоров А.И. Нелинейно-оптическое ограничение инфракрасного лазерного излучения в полупроводниках. Автореферат диссертации соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Специальность 01.04.05 – оптика, Санкт-Петербург, 2004, 44 с.

33. Alexandr S. Korsakov, Dmitry S. Vrublevsky, Liya V. Zhukova Measuring spectral transmission and refractive index of $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) at the wavelength of $10.6 \mu\text{m}$. //Optical Materials, – 2015. – V. 50. – P. 204 – 207.
34. E.D. Belotskii, S.N. Luk'yanets, P.M. Tomchuk. Theory of hot electrons in island metal films. //JETP. – 1992. – V. 74. – № 1. – P. 88 – 94.
35. R.D. Fedorovich, A. G. Naumovets. P. M. Tomchuk. Electronic-properties of island thin-films caused by surface scattering of electrons. //Progr. Surf. Sci. – 1993. – V. 42. – №1-4. – P.189 – 200.
36. Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики /[Новотный Л., Хехт Б.] Москва, Физматлит, 2009. – 482 с.
37. W.J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S. C. Williams, R. Boudreau, M.A. Le Gros, C.A. Larabel, A.P. Alivisatos. Biological applications of colloidal nanocrystals. //Nanotechnology. – 2003. – V.14. – № 7. – P. R15 – R27.
38. Pitsillides C.M., Joe E.K., Wei X., Anderson R.R., Lin C.P. Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles. //Biophys J. – 2003. – V. 84 – № 6. – P. 4023 – 32.
39. Nardone and V. G. Karpov, Nucleation of Metals by Strong Electric Fields. //Appl. Phys. Lett. – 2012. – V.100. – P.151912.
40. M. Nardone and V.G. Karpov, Phenomenological theory of non-photochemical laser induced nucleation. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012.– V.14. – №39. – P. 13601 – 13611.
41. V.G. Karpov, M. Nardone, N.I. Grigorchuk. Nucleation of plasmonic resonance nanoparticles. //Physical review. B, Condensed matter. – 2012, – V.86. – №7. – P. 075463.
42. Grigorchuk, Nicolas I. "Size and shape effect on optical conductivity of metal nanoparticles." //EPL (Europhysics Letters). – 2018 – V.121. – №6. – P. 67003.
43. Grigorchuk, N. I. "Plasmon resonant light scattering on spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix." //EPL (Europhysics Letters) –

2012. – V.97. – №4. – P.45001.
44. Grigorchuk, N.I., and V.G. Karpov. "Nucleation of plasmonic resonance nanoparticles with a spheroidal shape." //Journal of physical studies. – 2015. – V.19. – №3. – P.3701 (10).
 45. Grigorchuk, N. I. "Broadening of surface plasmon resonance line in spheroidal metallic nanoparticles." //Journal of physical studies. – 2016. – V.20. – №1-2. – P.1701-1.
 46. Nicolas I. Grigorchuk. Effect of Surface Plasmon Linewidth Oscillations on Optical Properties of Metal Nanoparticle Embedded in a Dielectric Media. //J. Phys. Chem. C. – 2012. – V.116. – №44. – P.23704 – 23712.
 47. N.I. Grigorchuk. Temperature dependence of plasmon resonances in spheroidal metal nanoparticles. //Condensed Matter Physics. – 2013. – V.16. – №3. – P. 33706.
 48. N.I. Grigorchuk. Estimation of electron temperature in heated metallic nanoparticle. //Condensed Matter Physics. – 2017. – V.20. – №4. – P.43703.
 49. Grigorchuk, N.I. "Acoustic vibrations of spherical metallic nanoparticle in an dielectric medium under the action of ultrashort laser pulse." //Fizika Nizkikh Temperatur. – 2012. – V.37. – №4. – P.422 – 431.
 50. Grigorchuk, N. Acoustical wave emission from embedded noble nanoparticles induced by ultrashort laser pulses. //Eur. Phys. J. B – 2015. – V.88. – №1. – P. 29.
 51. В.И. Шевцова, П.И. Гайдук. Положение полосы поверхностного плазмонного резонанса в коллоидных растворах наночастиц серебра и золота. //Вестник БГУ. Сер. 1., – 2012. – № 2. – С.15-18.
 52. D. Kashchiev. Nucleation: Basic Theory with Applications (Butterworth-Heinemann, Oxford, Amsterdam, 2000).
 53. R. Jin, Yu. Cao, C.A.Mirkin, K.L.Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms.//Science. – 2001.– V. 294. – №30. – P.1901 – 1903.
 54. X. Yang, W. Cai, X. Shao. Structural Variation of Silver Clusters from Ag₁₃ to Ag₁₆₀. //J. Phys. Chem. A, – 2007. –V.111. – № 23. – P. 5048 – 5056.

55. C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, G. Treglia. Modelling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics. //Phase Transitions. – 2004. – V. 77. – No. 1-2. – P. 101 – 113.
56. V.I. Kuzmin, D.L. Tytik, D.K. Belashchenko, A. N. Sirenko. Structure of silver clusters with magic numbers of atoms by data of molecular dynamics. //Colloid Journal – 2008. – V. 70. – No 3. – P. 284 – 296.
57. А.М. Гусак, О.Б. Пивень, Б.Т. Пивень Модель фотостимулированного роста частиц AgBr в приповерхностном слое микрокристалла AgBr. //Укр. фіз. журн. – 1993. – т. 38. – №1. – С. 141 – 147.
58. Курик М.В., Б.Т. Пивень Особенности коагуляции серебра в микрокристаллах AgBr. //Укр. фіз. журн. –1983. – т. 28. – №5. – С. 788 – 789.
59. Агеев Л.А., Милославский В.К., Шкляревский А.Н. Эффект Гершеля в тонких гранулярных пленках AgJ – Ag. //Оптика и спектроскопия. – 1977. – Т. 49. – №5. – С.919 – 925.
60. Пивень Б.Т., Пивень О.Б. О механизме образования и симметричном расположении коагуляционных центров на микрокристаллах AgBr при лазерном эффекте Гершеля. //Вісник черкаського університету. Серія фізико-математичні науки. – 1999. – № 9. – С. 110 – 114.
61. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. Москва, Эдиториал УРСС, 2000. – 288 с. + 8 с. цв. вкл.
62. Картужанский А.А., Уланов В.М. Эффекты в фотоэмульсионных микрокристаллах, обусловленные размножением носителей в сильных электрических полях. //Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16. – № 2. – С. 337 – 339.
63. Диденко А.Л., Лемешко Б.Д., Островский В.А. Электроиндуцированная сенсбилизация галогенсеребряных эмульсий. //ЖНиПФик. – 1985. – Т. 30. – №5. – С. 376 – 377.
64. А.Л. Диденко, Б.Д. Лемешко, И.Н Мороз. Повышение чувствительности ядерной эмульсии с помощью электрического поля. //Приборы и техника эксперимента. – 1985. – №3. – С. 83 – 85.

65. Teraoka K., Nakamura M., Hoshino K., Niwa K., Saeki N., Watanabe S., Tani T. Enhancement of photographic sensitivity by strong electric field pulse. //Journal of the Society of photographic science and technology of Japan. – 1997. – V. 60. – №1. – P. 37 – 44.
66. Бойченко А.П. Изменение светочувствительности галогенсеребряных фотоматериалов в переменном электрическом поле при двухимпульсном световом воздействии. //Фундаментальные исследования. Физико-математические науки. – 2012. – № 9. – С. 951 – 955.
67. Диденко А.Я., Лемешко Б.Д., Островский В.А., Мороз И.Н. Эффект понижения светочувствительности фотографической эмульсии в сильных электрических полях. //ЖНиПФиК. – 1985. – Т. 30. – №3. – С. 226 – 227.
68. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. Москва, Наука. 1972. – 400 с.
69. Е.М. Гуцин, Л.Н. Лебедев, С.В. Сомов, М.К. Тимофеев, Г.И. Типографщик. О памяти эффекта Ротштейна. //Журнал технической физики. – 1992. – Т. 62. – № 12. – С. 114 – 120.
70. Гуцин Е.М., Лебедев Л.Н., Сомов С.В., Типографщик Г.И. О влиянии температуры на эффект Ротштейна. //Журнал технической физики. – 1988. – Т. 58. – № 5. – С. 922 – 924.
71. Пивень Б.Т. Влияние пересыщения по серебру на образование центров скрытого изображения после обращения фотографического слоя. //ЖНиПФиК. – 1984. – Т. 29. – №4. – С. 304 – 306.
72. Пивень О.Б., Пивень Б.Т. О лазерном эффекте Гершеля. //ЖНиПФ. – 1992. – Т. 37. – №3. – С.187 – 190.
73. Курик М.В., Пивень Б.Т. «Фотоструктурные превращения в микрокристаллах бромистого серебра в условиях возникновения эффекта Вейгерта» //Укр. фіз. журн. – 1981. Т. 26. – №7. – С. 1209 – 1211.
74. Агеев Л.А., Милославский К.В., Шкляревский Н.Н. Эффект Вейгерта в гранулярных пленках Ag – AgI. //Оптика и спектроскопия. – 1976. – Т. 40. – С. 1024 – 1029.

75. Пивень Б.Т. Исследование соляризации в случае одновременного действия лазерных излучений. //Укр. фіз. журн. – 1982. – Т. 27. – №11. – С. 1637 – 1640.
76. Пивень Б.Т., Пивень О.Б. О природе соляризации фотослоя. //Вісник ЧДТУ. – 2004. – № 1. – С. 109 – 111.
77. Шахрова М.М. Основы теории фотографических процессов. Киев. 1985. – 223 с.
78. Журба Ю.Н. Краткий фотографический справочник по фотографическим процессам и материалам. – М., «Искусство» 1990. – 352 с.
79. Берг В.Ф. Образование скрытого изображения в фотографических желатиновых эмульсиях галоидных солей серебра. //Успехи химии, – 1949. – Т. 18. – С. 578 – 615.
80. Пивень Б.Т., Пивень О.Б., Пивень А.Б. Особенности поглощения инфракрасного излучения при лазерном эффекте Гершеля. //Вісник ЧДТУ. – 2007. – № 3-4. – С. 217 – 220.
81. Курик М.В., Пивень Б.Т. О природе эффекта Гершеля. //ФТТ. – 1979. – Т. 21. – №11. – С. 3441 – 3444.
82. Сенченков Е.П., Чибисов К.В. Электронно-микроскопическое исследование топографии проявления эмульсионных кристаллов и механизм восстановления серебра. //ЖНиПФиК. – 1968. – Т. 13. – №6. – С. 447 – 454.
83. Пилянкевич А.Н. Практика электронной микроскопии. Москва, 1961. – 176 с.
84. Ярив А. Квантовая электроника и нелинейная оптика. Москва, 1973. – 400 с.
85. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Москва, АН, 1960. – 273 с.
86. Jeanne Ayache, Luc Beaunier, Jacqueline Boumendil, Gabrielle Ehret, Danièle Laub. Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy. Techniques. Springer New York, Science+Business Media, LLC, 2010. – p. 382.
87. Хирш П., Хови А., Никольсон Р., Пешли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва, Мир. 1968. – 575 с.

88. Konstantinov J., Malinovski J. Size and developability of latent image specks. //J. Photogr. Sci. – 1975. – V. 23. – №1. – P. 1 – 5.
89. Галашин Е.А., Сенченков Е.П. Электронномикроскопические и электрохимические исследования ранних стадий роста серебряных зародышей в условиях фотографического проявления. //ЖНиПФиК. – 1971. – Т. 16. – С. 339 – 345.
90. И.Л. Кнунянц и др. Химическая энциклопедия в 5-ти томах [Электронный ресурс] /Большая российская энциклопедия. Москва. —1995. – том 4 – Режим доступа: http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3817.html
91. Мегаэнциклопедия Кирилла и Мефодия. Раздел травление. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://megabook.ru/article/Травление>.
92. Б. Д. Луфт, В. А. Перевощиков, Л. Н. Возмилова, И. А. Свердлин, К. Г. Марин Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников /Берта Давыдовна Луфт, Виктор Александрович Перевощиков, Лидия Николаевна Возмилова и др.; Под ред. Б. Д. Луфт. — М.: Радио и связь, 1982. — 136 с., ил Режим доступа: texnlit.ru/fiz-xim/38.html Фотохимическое травление.
93. Чибисов К.В. Химическая сенсбилизация при созревании фотографической эмульсии. //ЖНиПФиК. – 1960. – Т. 5. – С. 65 – 74.
94. Кириллов Е.А. Природа тонкой структуры в спектре поглощения галогенида серебра. //ЖНиПФиК. – 1962. – Т. 7. – С. 70.
95. Борин А.В., Богоявленский А.Ф., Новиков И.А., Силецкая Н.В., Исследование с помощью меченых атомов серы адсорбции тиосульфата микрокристаллами бромистого серебра фотографических эмульсий. //Тр. Н.-И. кинофотоинститута. – 1960. – № 37. – С. 78.
96. Чибисов К.В. О функциях локальных нарушений эмульсионных микрокристаллов в трех основных стадиях фотографического процесса. //Успехи научной фотографии. – 1966. – Т. 11. – С. 5.
97. Гусев В.Э., Карабутов А.А. Лазерная оптоакустика. Москва, Наука. 1991. – 304 с.

98. Хеерман А.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. Москва, Наука. 1990. – 176 с.
99. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. т. 1. - Москва, «Мир», - 1990. –С.14 – 17.
100. Жермен-Лапур П., Жорж П.Л. Пистер Ф., Безье П. Математика и САПР. Книга 2. - Москва, Мир. 1989. – 92 с.
101. Квантовая электроника (Маленькая энциклопедия) под ред. С.А. Ахманова, М.Е. Жаботинского, Москва, 1969. – 432 с.
102. И.К. Кудрявцев. Некоторые аспекты возникновения упорядоченности при взаимодействии света с атомами и веществом. //Вестник Московского университета. – 2004. – сер. 2 химия, – Т. 45. – №5. – С. 275 – 296.
103. Tani T. Nanoparticles and nanotechnology in silver halide imaging. //Journal of dispersion science and technology. – 2005. – V. 25. – №4. – P. 375 – 388.
104. А.Б. Гордиенко, Н.Г. Кравченко, А.М. Седельников. Первопринципная динамика решетки галогенидов серебра. //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – №7. – С. 34 – 38.
105. Галашин Е.А. Термодинамическая теория фотографической чувствительности. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва, 1970.
106. Голованов Б.И., Новиков Г.Ф., Алфимов В.М. Экспериментальное наблюдение рекомбинации свободных электронов и дырок в порошкообразном бромиде серебра (300 К). //ЖНиПФиК. – 1991. – Т. 36. – №4. – С. 335 – 337.
107. Олександр Б. Півень, Олег Б. Півень, Ю.М. Лопаткін. Дослідження кінетики росту згустків Ag, створених лазерними світлом різних довжин хвиль на мікрокристалу AgBr. //ЖНЕФ. – 2013. – Т.5. – №1. 01001 (5сс).
108. Дослідження кінетики росту згустків Ag створених лазерним світлом різних довжин хвиль на мікрокристалах AgBr. / Півень Олег Б., Півень Олександр Б. Лопаткін Ю.М. // Матеріали та програма науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка" – Суми: СумДУ. 2012 – С. 42.

109. Морохов Н.Д. и др. Структура и свойства мелких металлических частиц. //Успехи физических наук. – 1981. – Т. 133. № 4. – С. 667.
110. Пивень О.Б., Пивень А.Б. Условия кристаллизации аморфного серебра на поверхности микрокристалла AgBr при нормальном лазерном эффекте Гершеля. //Вісник ЧДТУ. – 2009. – №4. – С. 93 – 99.
111. Пивень О.Б., Пивень А.Б., Пивень Б.Т. Осесимметричная модель образования центров скрытого изображения при нормальном лазерном эффекте Гершеля. //Вісник ЧДТУ. – 2006. – №4. – С. 176 – 181.
112. Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р.Ганга, Т. Фуртака.- Москва, Мир, 1984. - 408 с.
113. Пивень О.Б., Пивень А.Б. Особенности восстановления микрокристаллов AgBr без проявления при лазерном нормальном эффекте Гершеля. //Вісник ЧДТУ. – 2011. – №2. – С. 175 – 178.
114. Ол-др Б. Півень, Олег Б. Півень, Ю.М. Лопаткін Кінетики утворення згустків Ag, на мікрокристалах AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля //Журнал Нано- та електронної фізики. – 2011. – Т.3. – № 4. – С. 88 – 94.
115. Компьютерное исследование кинетики образования сгустков Ag, созданных лазерным светом на поверхности микрокристаллов AgBr, при нормальном лазерном эффекте Гершеля при помощи компьютера. / Пивень О.Б., Пивень А.Б. Лопаткин Ю.М. //Матеріали та програма науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка" – Суми: СумДУ. 2011 – С. 36.
116. Пивень Б.Т., Пивень О.Б., Пивень А.Б. О механизме раздробления центров скрытого изображения фотослоя в начале лазерного эффекта Гершеля. //Вісник ЧДТУ. – 2006. – №2. – С. 91 – 95.
117. Исследование коагуляционных центров скрытого изображения в микрокристаллах бромида серебра» /Курик М.В., Пивень Б.Т. //Тезы докладов Международного симпозиума «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов» - г. Тбилиси, 19-21 сентября – 1984. – С. 108.
118. Пивень А.Б. Особенности нормального эффекта Гершеля от тепловых и

- лазерных источников света. //Вісник ЧДТУ. – 2008. – №3. – С. 195 – 198.
119. G.I. Distler, Y.M. Gerasimov and V.G. Obronov. Informational properties of interfacial metallic layers. //Thin Solid Films. – 1972. – №10. – P. 195 – 204.
120. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. Декорирование поверхности твердых тел. /Дистлер Г.И. и [др.]. Москва, Наука, – 1976. – 112 с.
121. Сенченков Е.Р. Электронно-микроскопические исследования процесса восстановления серебра при фотографическом проявлении. Автореферат диссертации соискание ученой степени канд. хим. наук - Москва, 1970, 22 с.
122. Klein E. //Ztschr Elektrochem – 1956, Bd60, S. - 988, - 1958 Bd 62, - S. 505.
123. Пивень О.Б., Пивень Б.Т. О влиянии свойств микрокристаллов AgHal вдоль осей симметрии 3, 4, 6, порядков на образование и расположение центров проявления. //Вісник ЧДТУ. – 2003. – №2. – С. 65 – 71.
124. Birch D. C., Farnell Q.C. Flint R.B. Sensitivity and chemical sensitization at silver bromide grain faces of different crystalgrain index. //J. Photogr. Sci. – 1975. – №6. – P. 249 – 256.
125. Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. Москва, Наука. 1965. – 388 с.
126. Сотникова Л.В., Сечкарев Б.А., Безьязычная М.А., Афонькина Ю.Н., Титов Ф.В. Фотографические свойства микрокристаллов AgBr(I). //Ползуновский вестник. – 2004. – №4. – С. 62 – 68.
127. Морозова Т.В., Владимирова Н.В. Изучение собственного созревания МК AgBr и AgBrI методом электронной микроскопии //Двенадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых 23-29 марта 2006 г Новосибирск 2006 – С. 574
128. Морозова Т. В. Исследование процессов формирования наночастиц серебра на поверхности микрокристаллов AgBr. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» Барнаул 2010.
129. Н.С. Звиденцова, И.Л. Швайко, Н.В. Герасимчук, С.А. Созинов, Т.В.

- Морозова, Л.В. Колесников Влияние условий кристаллизации на свойства микрокристаллов AgBr(111). //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006 – Т.8. – №3. – С. 218 – 222
130. И.Л. Швайко, Н.С. Звиденцова, Н.В. Гаврилова, С.А. Созинов, Т.В. Морозова, Л.В. Колесников. Влияние ионного равновесия на процесс созревания микрокристаллов AgBr (111). //Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 86 – 90.
131. Н.С. Звиденцова, И.Л. Швайко, С.А. Созинов, Т.В. Морозова, Н.В. Герасимчук, Л.В. Колесников Влияние размеров микрокристаллов AgBr (111) на процесс формирования светочувствительности в материалах на их основе. //Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6 – С. 54 – 57.
132. Hattori T., Imanishi T., Kurakawa H., and Mitsuishi A. Brillouin scattering in silver halides. //J. Phys. Colloques. – 1981. – V. 42. – С6. – P. 920 – 922.
133. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. Москва, Наука, 1965. – 512 с.
134. Физические величины. Справочник (под ред. Н.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова) Москва, Энергоатомиздат 1991. – 1232 с.
135. Зеегер К. Физика полупроводников. Москва, Мир. – 1977. – 615 с.
136. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. Гл. ред. Голянина И.П. Москва, – 1979. – 400 с.
137. Пивень О.Б. Повышение светочувствительности фотослоя с помощью лазерного эффекта Гершеля. //ЖНиПФ. – 1994. – Т. 39. – №4, 5. – С. 37 – 39.
138. Пекар А. Новый облик оптики. Москва, Советское радио, – 1973. – 264 с.
139. С.Є. Зеленський Обернення хвильового фронту К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2008. – 67 с.
140. Милославский В.К. Нелинейная оптика. Харьков, 2008. – 312 с.
141. Кокурин И.А., Марчулис В.А. Акустоэлектрический ток в баллистическом микросужении. //ЖЭТФ. – 2007. – Т. 131. – №. 2. – С. 291 – 301.
142. Sotnikova L.V. //Recrystallization of AgBr particles in the presence of complex

ions. / Sotnikova L.V., Sechkarev B.A., Bezjazychnaja M.A., Morozova T.V., Larichev T.V. //International Congress of Imaging Science ICIS'06, Rochester, - New York, USA, - 2006, - P. 558 – 560.

143. Диполофорез первичных центров на поверхности эмульсионного микрокристалла. / Фок М.В., Резников М.А., Кравцов А.Е. //Международный симпозиум «Актуальные вопросы химии и физики фотографических процессов» - г. Тбилиси 19 – 21 сентября - 1984, ПОЗ Госниихимфотопроекта. Тезисы докладов С. 113.
144. Герман Вейль. Симметрия. Москва, 1968. – 198 с.
145. Жолудев И.С. Симметрия и ее приложение. Москва, Энергоатомиздат. 1983, – 302 с.
146. Влияние остовов симметрии микрокристаллов AgBr на образование максимального количества коагуляционных центров и центров скрытого изображения на поверхности микрокристаллов AgBr кубической и октаэдрической формы при нормальном лазерном эффекте Гершеля. / Пивень А.Б. //Матеріали шостої міжнародної науково-практичної конференції 22-24 листопада 2010 м. Полтава. Розвиток наукових досліджень 2010 р. – С. 35 – 37.
147. Збільшення пересичення по сріблу на поверхні мікрокристалів AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля. / Пивень Ол-др Б., Пивень О.Б. Лопаткін Ю.М. //Матеріали восьмої міжнародної науково-практичної конференції 19-21 листопада 2012 м. Полтава. Розвиток наукових досліджень 2012 р. – С. 22 – 25.
148. Галашин Е.А. Влияние электронных возбуждений на фазовые переходы и фазовые равновесия. //ДАН СССР. – 1971. – Т. 198. – № 6. – С. 1361.
149. Пивень Б.Т., Пивень О.Б., Пивень А.Б. Исследование влияния лазерного фотоэффекта на нормальный и положительный лазерный эффект Гершеля. //Вісник ЧДТУ, 2008. – №1, – С. 155-158.
150. Пивень Б.Т. О природе эффекта Гершеля в области недодержек. //Укр. фіз. журн. – 1985. –Т. 30. – №1, – С. 49-51.

151. Труэлл Р. Эльбаум Ч., Чик Б., Ультразвуковые методы в физике твердого тела Москва, Мир, 1972. – 307 с.
152. Ахманов С.А., Гусев В.Э. Лазерное возбуждение сверхкоротких акустических импульсов. Новые возможности в спектроскопии твердого тела, диагностика быстропротекающих процессов. //Успехи физических наук – 1992. – Т. 162. – №3. – С. 4.
153. Поплавко Ю. М. Фізичне матеріалознавство: Навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, С. А. Воронов, Ю. І. Якименко. – Київ, НТУУ «КПІ», 2007. – Ч. 2: Діелектрики. – 392 с.
154. Поплавко Ю. М. Фізика діелектриків : підручник / Ю. М. Поплавко; за заг. ред. акад. НАН України Ю. І. Якименка. – Київ, НТУУ «КПІ», 2015. – 572 с.
155. Механизмы поглощения лазерного излучения в полупроводниках и прозрачных диэлектриках / А.Г. Кязым-заде, В.М. Салманов, А.А. Салманова, И.М. Алиев, А.М. Алиева //Opto-, nanoelektronika və kondensə olunmuş mühit Fizikanın müasir problemləri V Respublika konfransı 2011. С.119.
156. Ritchie R. //Prog. Theor. Phys. – 1963. – V. 29. – №4. – P. 607.
157. А.Ярив, П.Юх Оптические волны в кристаллах. Москва, Мир, 1987. – 616 с.
158. М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич //Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояв у оптичних властивостях наноструктур благородних металів. //Укр. фіз. журн. Огляди. 2014. –Т. 9. – №1.
159. Физический энциклопедический словарь. Москва, – 1965. – Т. 4
160. Белоцкий Е.Д. и др. Теория горячих электронов в островковых металлических пленках //ЖЭТФ. – 1992. – Т. 101. вып. 1. – С. 163 – 175.
161. В.М. Юров Температура плавления наночастиц чистых металлов //Вестник Карагандинского университета. Серия Физика. – 2012. – № 3(67) – С.27 – 35.
162. Jurov V.M. Superficial tension and Tolmen's constant of metals // Vestnik KarGU. Physics Ser. – 2012. – № 1(65). – P. 23 – 29.
163. Пивень А.Б., Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Влияние поглощенной энергии инфракрасного лазерного света на кристаллизацию аморфного серебра при нормальном лазерном эффекте Гершеля. //Вісник ЧДТУ. – 2009. – №2 – С. 97

– 101.

164. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів /За загальною редакцією проф. І.Ю. Проценка: Навчальний посібник. - Суми: Вид-во СумДУ, 2007. - 264 с
165. Пивень А.Б., Пивень О.Б., Пивень Б.Т. О переходе микрокристаллов AgBr в пьезоэлектрическое состояние при лазерном эффекте Гершеля (вдоль осей симметрии 3-го, 4-го, 6-го порядков). //Вісник ЧДТУ. – 2005. – №1. – С. 126 – 128.
166. Курик М.В., Пивень Б.Т. Особенности эффекта Гершеля при одновременном действии излучений двух различных длин волн. //Укр. фіз. журн. – 1991. – Т.36. – №4. С. 627-629.
167. Шувалов Л.А. и др. Современная кристаллография. Москва, – 1981. – Т. 4. – 496 с.
168. Сиротин Ю. И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. Москва, Наука. 1979. – 640 с.
169. Жолудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. Москва, Наука. 1968. – 463 с.
170. Такер Дж., Рэмптон В. Гиперзвук в физике твердого тела. /Под ред. Михайлова И.Г., Шутилова В.А., пер. с англ. Москва, Мир. 1975, – 453 с.
171. Nelson K.A., Miller D.R.J., Lutz D.R., Foyer M.D. Optical generation of tunable ultrasonic waves. //J. Appl. Phys. – 1982. – V. 53. – P. 1144
172. Карабутов А.А., Лапшин Е.А., Руденко О.В. //ЖЭТФ. – 1976. – Т. 71. - С. 112.
173. Hamilton J.F. The silver halide photographic process. //Adv. in Phys. – 1988. – V. 37. – №4. – P. 359 – 441.
174. Пивень Б.Т., Пивень О.Б. Особенности влияния лазерного излучения на параметры фотослоя и образование скрытого изображения. //Вісник Черкаського університету. Серія природничих наук. – 1998. – № 5. – С. 45 – 47.
175. Mc. Torrens and Lewis T. Snadderton Dynamics of Radiation Damage in Face

- Centered – Cubic Alkali Halides. //Phys. Rev. – 1967. – V. 159. – №3. – P. 679.
176. Власов А.А. Нелокальная статистическая механика. М. 1978. – 265 с.
177. Сотникова Л.В., Сечкарев Б.А., Безъязычная М.А., Афонькина Ю.Н. Перекристаллизация частиц AgBr в присутствии комплексных ионов $[Ag_nBr_m]^{m-n}$ Ползуновский вестник. – 2006. – №2. – С. 86 – 90.
178. Пивень О.Б., Пивень А.Б. Особенности влияния ультразвука на кристаллизацию аморфного серебра на микрокристаллах бромистого серебра в обращенном фотослое. //Вісник ЧДТУ. – 2010. – №2. – С. 168 – 172.
179. Яворский Б.М. Детлаф А.А. Лебедев А.К. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов 8-е издание. Москва ОНИКС Мир и образование 2006. – 1011с.
180. Shivani Kaushik, Vyoma Bhalla and Devraj Singh. Temperature dependent elastic and ultrasonic properties of silver halide crystals. //Journal of Pure and Applied Ultrasonics. – 2014. – V. 36. – № 4. – P.85 – 90.
181. Joseph M. McLellan, Zhi-Yuan Li, Andrew R. Siekkinen, and Younan Xia. The SERS Activity of a Supported Ag Nanocube Strongly Depends on Its Orientation Relative to Laser Polarization. //Nano Lett. – 2007. – V. 7. – № 4. – P. 1013 – 1017.
182. Давыдов А. С. Квантовая механика: учеб. пособие. — 3 изд., стереотипное. — СПб.: БХВ-Петербург, 2011. — 704 с.: ил. — (Учебная литература для вузов).
183. Назаренко Л.А. Фізичні основи джерел світла: Навчальний посібник. — Харків: ХНАМГ, 2009. — 206 с.
184. Механизм коагуляции малых аморфных частиц и образование областей пересыщения по серебру на поверхности микрокристаллов AgBr при лазерном эффекте Гершеля. / Курик М.В., Пивень Б.Т., Пивень О.Б. //Семинар країн СНД. Механізми структурних перетворень в металах (Черкаський педагогічний інститут). Тези доповідей Сокирне 6 – 10 вересня – 1993. – С 60.
185. Пивень О.Б., Пивень Б.Т. К вопросу возникновения зародышей серебра на

- поверхности микрокристаллов AgBr. //ЖНиПФ. – 1992. – Т. 37. – №3. – С. 240 – 242.
186. Бутенко А.В., Данилов Ю.Э. и др. Нелинейная оптика металлических фрактальных кластеров. //Изв. АН СССР. – 1989. - Т. 53. – № 6. - С. 1195 – 1201.
187. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. //Успехи химии. – 2008. – Т.77. – №3. – С. 242-269.
188. Kreibig U., Genzel L. //Surf. Sci. – 1985. – V. 52. – P. 1933.
189. Hamilton J.F. The photographic process. Progr. //Solid State. Chem. – 1973. – V. 8. – P. 167 – 188.
190. Дистлер Г.И. Электрическая структура кристаллов. //Сборник. Проблемы современной кристаллографии. Москва, – 1975. –403 с.
191. О.Н. Гадомский, К.К. Алтунин, Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский, В.Я. Подвигалкин, Д.М. Кульбацкий Высокоэффективные просветляющие наноструктурные оптические покрытия для солнечных элементов //Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – № 7. – С.83-89.
192. В.В. Слабко, Г.Г. Хачатрян, А.С. Александровский. Управляемая внешним световым полем самоорганизованная агрегация малых металлических частиц. //Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84. – № 6. – С. 360 – 364.
193. Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Колесник И.В., Петухов Д.И., Кушнир С.Е., Васильева А.В., Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Мистонов А.А., Белов Д.В., Третьяков Ю.Д. Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля. //ФТТ. – 2011. – Т. 53. – № 6. – С. 1064-1068.
194. Півень Ол-др Б., Півень О.Б., Лопаткін Ю.М. Дослідження лазерного ефекта Гершеля в постійному електричному полі. //Журнал фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т.14. – №4. – С. 741-745.
195. М.В. Фок, М.А. Резников, А.Е. Кравцов К вопросу о действии электрического поля на фотографические слои. //ЖНиПФиК. –1981 – Т. 26. –

№1. –С. 68-70.

196. Klein E. and Matejec R., *Naturwissenschaft* – 1959. – V. 46. – P. 225.
197. Hamilton J.F. and Brady L.E. // *J. Appl. Phys.* – 1959. – V. 30. – P. 1902.
198. Шалин А.С. Оптически индуцированные силы в системе “наночастица на подложке”. // *Физика металлов и металловедение.* – 2011. – Т. 112. – № 1. – С. 36 – 46.
199. Б.А. Сечкарев, С.М. Рябых, Д.Г. Якубик, Л.В. Сотникова. Геометрическая модель химического проявления галогенидов серебра. // *Ползуновский вестник.* – 2004. – №4. – С. 50-55.
200. Якубик Д.Г., Рябых С.М., Сотникова Л.В., Сечкарев Б.А. // *ЖНиПФ.* – 2002. – Т. 47. – №4. – С. 70 – 74.
201. Васильева Л.Д., Медведенко Б.І., Якименко Ю.І. Напівпровідникові прилади – Київ, Політехніка, 2003. – 388 с.
202. А.В. Редько Основы фотографических процессов: Учеб. пособие. Серия “Учебники для вузов. Специальная литература” - СПб.: Издательство “ЛАНЬ”. 1999. – 512 с, ил.
203. И.В. Антоненко, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, А.Е. Голурев. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов. // *Журнал технической физики.* – 2004. – Т.74. – №3. – С. 24 – 27.
204. А.П. Шпак, Р.І. Бігун, З.В. Стасюк, Ю.А. Куницький. Структура та електропровідність ультратонких плівок міді, золота, срібла. // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* – 2010. – Т. 8. – №2. – С. 339 – 388.
205. М. Болеста, А.В. Бородчук, О.О. Кушнір, І.І. Колич, І.І. Сиворотка. Морфологія та спектри поглинання ультратонких плівок срібла. // *Журнал фізичних досліджень.* – 2011. – Т. 15. – № 4. – 4703(8 с.)
206. W.L. Barnes, Comparing experiment and theory in plasmonics // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2009 – V.11, – P.114002.
207. G.B. Smith, A.A. Earp, Metal-in-metal localized surface plasmon resonance // *Nanotechnology.* – 2010. – Т.21. – P. 015203.
208. K. Seal, D. A. Genov, A. K. Sarychev, H. Noh, V. M. Shalaev, Z. C. Ying, X.

- Zhang, and H. Cao. Coexistence of localized and delocalized surface plasmon modes in percolating metal films. //Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97. – P.206103.
209. Соляризація без проявлення фотоемulsії. / Півень Олександр Б., Півень Олег Б., Лопаткін Ю.М. //Матеріали та програма науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка" – Суми: СумДУ. 2014 – С. 58.
210. Сангвал К. Травление кристаллов – Москва, Мир, 1990. – 496 с.
211. О.Б. Півень, Б.Т. Півень Природа ефекту Гершеля на травлених мікрокристалах бромистого срібла. //Вісник Черкаського університету. Серія фізико-математичні науки. – 2000 – №19. – С. 137 – 142.
212. A.V. Piven, O.V. Piven, Yu.M. Lopatkin Research of the laser Weigert effect and laser solarization in short exposition region by laser light on the low-sensitive etched photoemulsion. //Trade Science Inc. Physical Chemistry (An Indian journal) – 2015. – V. 9. – № 9. – P. 173 – 178.
213. Б.Т. Півень Влияние травления кристаллов бромида серебра на эффект Гершеля. //ЖНиПФиК. – 1978. – №4. – С. 244 – 250.
214. A.V. Piven, O.V. Piven, Yu.M. Lopatkin Solarization nature on the etched microcrystals of silver bromide. //Trade Science Inc. Physical Chemistry (An Indian journal) – 2014. – V.9. – №9. – P. 308 – 311.
215. G.R. Mitchell, B. Grek, T.W. Johnston, F. Martin, H. Pepin Nanosecond photography at 10,6 μm using silver halide film //Appl. Opt. – 1979. – V. 18 – P. 2422-2426.
216. Агеев Л.А., Милославский К.В., Шкляревский Н.И. Природа фотоиндуцированного дихроизма в тонких пленках Ag-AgI. //Укр. фіз. журн. – 1976. – Т. 21. – №10. – С. 1681 – 1688.
217. .B.U. Barshchevskii, Exciton photochemistry of light-sensitive crystals. Phys. Usp. 2001. –V.44. – P.397
218. T.H. James, W. Vanselow. The relative efficiency of latent-image formation and destruction at 77 K. Photographic science and engineering. January-February 1967. – V.11. – N.1. – P. 15-17.

219. Oleksandr B. Piven, Oleg B. Piven, Yuriy M. Lopatkin. Peculiarities of Crystallization of Amorphous Silver at 77 K in Conditions of Laser Herschel Effect. //Journal of nano- and electronic physics. – 2019. – V.11. – № 3. – 03023 (4pp.)

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. **Oleksandr B. Piven**, Oleg B. Piven, Yuriy M. Lopatkin Peculiarities of Crystallization of Amorphous Silver at 77 K in Conditions of Laser Herschel Effect //Journal of nano- and electronic physics – 2019. – V.11. – № 3. – 03023 (4 pp.), Q3.

2. **Півень Ол-др Б.**, Півень О.Б., Лопаткін Ю.М. Дослідження лазерного ефекта Гершеля в постійному електричному полі. //Журнал фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т.14. – №4. – С. 741-745.

3. **Ол-др Б. Півень**, Олег Б. Півень, Ю.М. Лопаткін. Дослідження кінетики росту згустків Ag, утворених лазерним світлом різних довжин хвиль на мікрокристалах AgBr //Журнал нано- та електронної фізики – 2013. – Т.5. – № 1. – С. 01028(5).

4. **Ол-др Б. Півень**, Олег Б. Півень, Ю.М. Лопаткін. Кінетики утворення згустків Ag на мікрокристалах AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля //Журнал нано- та електронної фізики – 2011. – Т.3. – № 4. – С. 88 – 94.

2. Наукові праці апробаційного характеру

5. **Півень Ол-др Б.**, Півень О.Б., Лопаткін Ю.М. Комп'ютерна модель лазерної соляризації на поверхні мікрокристалів AgBr. / Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін //Матеріали науково-практичної конференції «Пріоритети сучасної науки» (м. Київ, 27-28 жовтня 2018 року). – Київ, – 2018. – С.68.

6. **Півень Ол-др Б.** Соляризація без проявлення фотоемульсії. /Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2014) (Суми, 21-26 квітня 2014 року). – Суми, – 2014. – С. 58.

7. **Півень Ол-др Б.** Лазерний ефект Гершеля в постійному електричному полі. /Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2013) (Суми, 22-27 квітня 2013 року) – Суми, – 2013. – С. 44.

8. **Півень Ол-др Б.** Збільшення пересичення по сріблу на поверхні

мікрочисталів AgBr при нормальному лазерному ефекті Гершеля /Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали восьмої міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток наукових досліджень 2012» (Полтава. 19-21 листопада 2012). – Полтава, 2012. – Т.8 – С. 35 – 37.

9. **Півень Ол-др Б.** Дослідження кінетики росту згустків Ag, утворених лазерним світлом різних довжин хвиль на мікрочисталах AgBr. /Ол-др Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2012). (Суми, 16-21 квітня 2012 року) – Суми, – 2012. – С. 42.

10. **Півень А.Б.** Компьютерное исследование кинетики образования сгустков Ag, созданных лазерным светом на поверхности микрокристаллов AgBr, при нормальном лазерном эффекте Гершеля. /А. Б. Півень, О. Б. Півень, Ю.М. Лопаткін // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2011) (Суми, 18-22 квітня 2011 року) – Суми, – 2011. – С. 36.

11. **Півень А.Б.,** Влияние остовов симметрии микрокристаллов AgBr на образование максимального количества коагуляционных центров и центров скрытого изображения на поверхности микрокристаллов AgBr кубической и октаэдрической формы при нормальном лазерном эффекте Гершеля /А. Б. Півень // Матеріали шостої міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток наукових досліджень 2010» (Полтава. 22-24 листопада 2010). – Полтава, 2010. – Т.6. – С. 35 - 37.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

12. **А.В. Piven, О.В. Piven, Yu.M. Lopatkin.** Research of the laser Weigert effect and laser solarization in short exposition region by laser light on the low-sensitive etched photoemulsion //Trade Science Inc. Physical Chemistry An Indian journal – 2015. – V.10 (6). – P.173-178.

13. **А.В. Piven, О.В. Piven, Yu.M. Lopatkin.** Solarization nature on the etched microcrystals of silver bromide //Trade Science Inc. Physical Chemistry An Indian Journal. – 2014. – V.9 (9). – P.308-311.

14. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Особенности восстановления микрокристаллов AgBr без проявления при лазерном нормальном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2011. – № 2. – С. 168 – 171.

15. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Особенности влияния ультразвука на кристаллизацию аморфного серебра на микрокристаллах бромистого серебра в обращенном фотослое //Вісник ЧДТУ. – 2010. – №2. – С. 168 – 172.

16. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Условия кристаллизации аморфного серебра на поверхности микрокристаллов AgBr при нормальном лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2009. – №4. – С. 93 – 99.

17. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Исследование влияния лазерного фотоэффекта на нормальный и положительный лазерный эффект Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2008. – №1. – С. 155 – 158.

18. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Особенности поглощения инфракрасного излучения при лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2007. № 3-4. – С. 217 – 220.

19. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. Осесимметричная модель образования центров скрытого изображения при нормальном лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. 2006. №4 – С. 176 – 181.

20. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б. Влияние поглощенной энергии инфракрасного лазерного света на кристаллизацию аморфного серебра при лазерном эффекте Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2009. – № 2. – С. 97 – 101.

21. **Пивень А.Б.** Особенности нормального эффекта Гершеля от тепловых и лазерных источников света. //Вісник ЧДТУ. – 2008. – №3. – С. 195– 198.

22. Пивень Б.Т., Пивень О.Б., **Пивень А.Б.** О механизме раздробления центров скрытого изображения фотослоя в начале лазерного эффекта Гершеля //Вісник ЧДТУ. – 2006. – №2. – С. 91 – 95.

23. **Пивень А.Б.**, Пивень О.Б., Пивень Б.Т. О переходе микрокристаллов AgBr в пьезоэлектрическое состояние при лазерном эффекте Гершеля (вдоль осей симметрии 3-го, 4-го, 6-го порядков). //Вісник ЧДТУ. – 2005. – №1. – С. 126 – 128.