

ломления, которые позволяют, например, производить оконтуривание изображений.

Векторная запись информации позволяет также сохранить информацию не только об интенсивности света в изображении, но и об его поляризации.

Анализ дифракции света на решетке, образованной периодическим изменением направления дихроичной и двулучепреломляющей осей, показывает (в приближении малых углов) [4]*, что дифракционная эффективность $\eta \approx I_t(\varphi^2 + \epsilon^2)/4$. Для образцов № 1 и № 2 эта величина составляет примерно $5 \cdot 10^{-5}$, при этом плоскости поляризации нулевого и первого порядка ортогональны. Следует отметить, что соответствующим выбором оптимальной толщины и экспозиции достигнуты результаты, заслуживающие благодарности В. К. Малиновскому за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Даникин, В. Г. Жданов, В. К. Малиновский, И. В. Туниманова, В. А. Цехомский. Эффект Вейгерта в фотохромных стеклах.— «Автометрия», 1976, № 4, с. 88—90.
2. В. Г. Жданов, В. К. Малиновский. Измерение магнитооптических свойств и считывание информации, записанной на тонкие магнитные пленки.— «Автометрия», 1976, № 4, с. 102—106.
3. И. В. Туниманова. Исследование фотохромных стекол на основе галогенидов серебра с целью использования их в запоминающих устройствах.— Автореф. дис. на соиск. учен. канд. хим. наук. Л., 1973. (ГОИ).
4. R. S. Mezrich. Reconstruction effects in magnetic holography.— "IEEE Trans. on Magn.", 1970, vol. Mag-6, № 3, p. 537.

Поступила в редакцию 27 февраля 1976 г.

УДК 772.293 : 77.023.41

**В. М. АНДРЕЕВ, В. И. ГОРУНОВ, В. И. ЕРОШКИН,
Л. Н. КОСЕНКО, А. М. МАККАЕВ, О. П. СТУПАЧЕНКО, Е. П. ФОКИН**
(Новосибирск)

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ КАК СПОСОБА ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

В последнее время все более широкое распространение получают способы записи информации с использованием фотографического процесса, который основан на физическом проявлении центров скрытого изображения (PD-процессы). PD-процессы состоят из двух основных стадий: формирования центров скрытого изображения (ЦСИ), пред-

* В [4] — в случае магнитооптического считывания голограмм.

ставляющих собой высокодисперсные каталитически активные частицы металла, которые образуются в результате фотохимической реакции и селективного осаждения на ЦСИ восстанавливаемого металла из раствора физического проявителя.

Основное различие между химическим и физическим проявлением заключается в том, что при химическом проявлении видимое изображение образуется за счет восстановления ионов серебра, находящихся в эмульсионном фотографическом слое в виде микрокристаллов галогенида серебра, являющегося в то же время светочувствительной компонентой, в то время как при физическом проявлении усиление ЦСИ до видимого изображения происходит за счет каталитического осаждения металла на ЦСИ из раствора проявителя.

PD-процесс обладает рядом ценных качеств, среди которых следует отметить исключение благородных металлов на стадии получения видимого изображения, что значительно удешевляет процесс. Количество благородного металла, необходимого для создания только ЦСИ, в фотослое составляет 10^{-6} — 10^{-7} г/см², что на 3—4 порядка меньше, чем в галлодосеребряных слоях. Видимое изображение получается за счет осаждения неблагородных металлов (медь, никель, кобальт, железо и др.). Процесс проявления можно проводить на видимом свете и визуально контролировать качество получаемого изображения.

Кроме того, PD-процесс позволяет получать изображения высокого разрешения, что может найти применение в голографии и уже применяется в микроэлектронике для получения фотошаблонов и в репрографии для микрофильмирования [1].

Широкие исследования в этом направлении проводятся за рубежом [2—5], а также у нас в стране под руководством Свиридова и Болдырева [6—11].

Основной недостаток PD-процесса — его относительно низкая светочувствительность, которая определяется, с одной стороны, светочувствительностью используемых фотослоев, а с другой — активностью физических проявителей. Поэтому повышение чувствительности PD-процесса может осуществляться путем оптимизации стадии получения ЦСИ и процесса физического проявления.

В настоящей работе изучалось влияние природы ЦСИ на скорость их физического проявления в медном физическом проявителе, а также проведено сравнительное изучение физического проявления палладиевых ЦСИ в известной литературе физических проявителях и металлизированных ваннах с целью выбора наиболее активных составов.

Исследовались фотослои, содержащие палладиевые, платиновые, серебряные, золотые и медные ЦСИ. Для получения Au-, Pd-, Ag-центров прозрачная целлофановая пленка пропитывалась в водном растворе $K_3Fe(C_2O_4)_3$, затем сушилась и облучалась полным спектром ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250. После этого пленка погружалась в водные растворы $H[AuCl_4]$, $PdCl_2$ и $AgNO_3$. Платиновые центры получали пропитыванием пленки в смеси водных растворов $H_2C_2O_4$ (0,02M) и $H_2[PtCl_6]$ (0,02M) в соотношении 30 : 1, которая затем сушилась и экспонировалась. Все фотослои, содержащие ЦСИ, за исключением медных, промывались перед проявлением в 2%-ном водном растворе аммиака для предотвращения вуали. Медные центры получали погружением в проявитель облученного фотослоя, содержащего ферриоксалат калия.

Кинетика физического проявления изучалась по изменению оптической плотности, которая измерялась на спектрофотометре «Спекорд» в автоматическом режиме записи, что позволило изучать процесс проявления на самых ранних стадиях.

Для того чтобы сравнить скорости проявления на различных ЦСИ, была изучена кинетика физического проявления фотослоев, содержащих различные количества металла в виде ЦСИ. Количество металла в скры-

том изображении, а также светочувствительной компоненты определяли колориметрически по стандартным методикам [12].

На рис. 1 показана зависимость скоростей проявления фотослоев, содержащих различные количества металлов. Из рисунка видно, что при всех сравнимых концентрациях скорость осаждения меди на палладиевых центрах выше, чем на других металлах. Следует отметить, что приращение скорости с увеличением содержания металла в ЦСИ падает. Кинетика проявления фотослоев, содержащих равные количества металлов, показана на рис. 2. Из кинетических кривых следует, что скорость процесса проявления уменьшается в следующей последовательности: $V_{Pd} > V_{Ag} > V_{Au} > V_{Pt} > V_{Cu}$. Характерно, что различие в скорости наблюдается в начале проявления. Впоследствии скорости выравниваются.

Температурная зависимость скорости проявления изучалась в интервале 25—45°C. За величину скорости принималась величина, обратная времени достижения плотности, 0,05 (при $\lambda = 350$ нм). Рассчитанные энергии активации процесса осаждения меди на различных каталитических центрах равны 8; 11; 13; 16 и 28 ккал/моль для Pd-, Ag-, Au-, Pt- и Cu-центров соответственно.

Согласно Шеберстову [8], роль центров скрытого изображения заключается в понижении энергии активации реакции проявления, т. е. чем выше будет каталитическая активность центра, тем выше будет скорость при прочих равных условиях. Шеберстов нашел количественную связь между разностью потенциалов, энергией активации реакции проявления и ее скоростью [8]:

$$V = K e^{-\epsilon/kT} e^{\frac{(E-E_0)nF}{RT}}$$

Скорость реакции проявления находится в степенной зависимости как от разности потенциалов ($E-E_0$), так и от величины энергии активации (ϵ). Из уравнения вытекает, что чем сильнее каталитический центр будет понижать энергию активации реакции проявления, тем выше будет скорость процесса.

Этот вывод подтверждается нашими экспериментами. Действительно, скорость проявления на различных центрах уменьшается в следующей последовательности: $Pd > Ag > Au > Pt > Cu$, а уменьшение энергии активации реакции происходит в обратной последовательности.

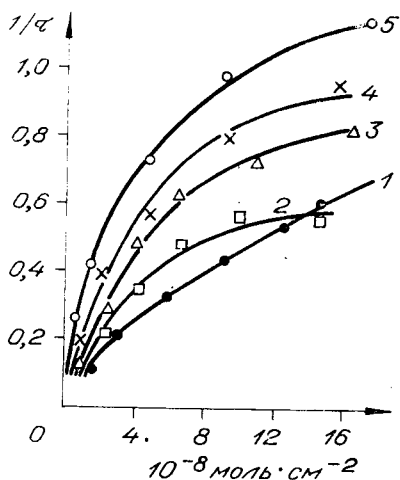


Рис. 1. Зависимость скорости проявления от концентрации металла:
кривая 1 — Cu, 2 — Pt, 3 — Au, 4 — Ag,
5 — Pd.

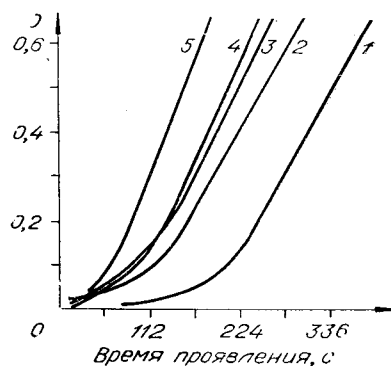


Рис. 2. Кинетика проявления на различных ЦСИ:
кривая 1 — Cu, 2 — Pt, 3 — Au, 4 — Ag,
5 — Pd.

В настоящее время известно около 25 никелевых, кобальтовых и медных физических проявителей и около 150 составов металлизующих ванн, из которых после предварительных испытаний было выбрано 50 составов для дальнейших исследований.

Фотослой готовили путем пропитки целлофана в водном растворе, содержащем $1,2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и $4 \cdot 10^{-4}$ М PdCl_2 . Сухие слои экспонировались через оптический клин УФ светом лампы ПРК-2М и проявлялись в выбранных проявителях. Оптические плотности проявленных образцов измерялись на денситометре ДФЗ-10.

Из исследованных медных, никелевых и кобальтовых физических проявителей наибольшую скорость проявления имеют составы 1, 4, 5, 7 и 8. Наибольшей чувствительностью обладают проявители состава 2, 3, 6, 9 и 10 (см. таблицу).

Найденные значения относительной чувствительности исследуемых фотослоев ($S_{\text{отн}}$) при проявлении в медном, кобальтовом и никелевом проявителях оказались равными 3,7; 2,0; 1,5 соответственно.

Зависимость относительной чувствительности от предварительной промывки фотослоя водой в течение 30 с уменьшает $S_{\text{отн}}$ в 5—6 раз при проявлении в медных физических проявителях. Это происходит, по-видимому, за счет вымывания ионов Fe^{2+} из фотослоя, на которых может происходить осаждение меди. Следует отметить, что $S_{\text{отн}}$ от промывки фотослоя в воде с последующим проявлением в никелевых и кобальтовых проявителях изменяется незначительно.

Составы физических проявителей

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	10	100							
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(+)$				45(+)	25	24				
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(+)$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times$ $\times 6\text{H}_2\text{O} \begin{pmatrix} + \\ + \end{pmatrix}$							73	$50 \begin{pmatrix} + \\ + \end{pmatrix}$	47(+)	1,9
NaBH_4	1,3					0,4	6	8,3		
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				20	25				27	10,6
Формалин 40%- ный		40 мл	40 мл							
К, Na — гартрат	22	50			10^3				266	
Na — лимонно- кислый			100^1	45	25^4			120		
NH_4Cl			10^2	50			61			107
NaOH	10	15	100		до pH		200			
NH_4OH	140			до pH		120		510	до pH	до pH
pH	13,2			8,5	6		12—14	12,4	9	8,5
Литература	[12]	[9]	[13]	[14]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]

Примечание: 1 — глицерин; 2 — Na_2CO_3 ; 3 — Na — янтарно-кислый; 4 — яблочная кислота.

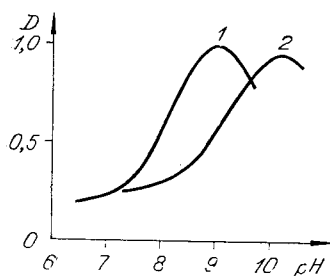


Рис. 3. Зависимость скорости физического проявления от pH: 1 — никелевый проявитель № 4, 2 — кобальтовый проявитель № 9.

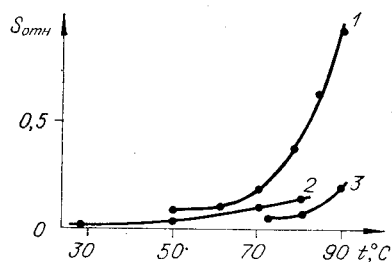


Рис. 4. Зависимость $S_{отн}$ от температуры проявления: кривая 1 — Со-проявитель № 10, 2 — Ni-проявитель № 4, 3 — Со-проявитель № 9.

Известно, что скорость проявления в никелевых и кобальтовых физических проявителях растет с увеличением pH проявителя. При изучении зависимости скорости проявления от pH проявителя в широком диапазоне значений pH оказалось, что увеличение скорости наблюдается при повышении pH до 9—10 для никелевых и до 10—11 для кобальтовых проявителей. При дальнейшем повышении pH скорость проявления падает, т. е. проходит через максимум (рис. 3). Данная особенность обусловлена, по-видимому, противоположным влиянием аммиака на скорость проявления: с одной стороны, увеличение скорости за счет увеличения pH, с другой — снижение скорости за счет образования комплекса с ионами металла.

Зависимость $S_{отн}$ изучалась в температурном интервале 30—90°C. Результаты представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что $S_{отн}$ сложным образом изменяется от температуры проявления и специфична для каждого конкретного состава. Так, повышение температуры проявления от 30 до 90°C увеличивает $S_{отн}$ в 3—5 раз, в то время как для некоторых кобальтовых проявителей $S_{отн}$ увеличивается до 10 раз.

Исследование разрешающей способности фотографических слоев проводилось на резольвометре РП-2М с источником излучения мощностью 100 Вт. Величина разрешающей способности для кобальтовых и никелевых проявителей оказалась равной 1100 лин/мм, для медных физических проявителей не менее 1000 лин/мм.

Следует отметить, что несмотря на относительно низкую чувствительность, которую имеет в настоящее время РД-процесс, особенно в видимой области, существует потенциальная возможность повысить общую чувствительность РД-процесса путем подбора более светочувствительных компонент, наиболее активных каталитических центров и повышения активности физических проявителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. K. N. van Beek. The PD photographic process.—“Philips Techn. Rev.”, 1969, vol. 33, № 1, p. 1.
2. H. Jonker, A. Molenaar, C. J. Dippel. Physical development recording systems: physical development.—“Phot. Sci. and Eng.”, 1969, vol. 13, № 2, p. 38.
3. H. Jonker, L. K. N. van Beek, C. J. Dippel, C. J. G. Janssen, A. Molenaar, E. J. Spiertz. Principles of PD recording systems and their use in photofabrication.—“J. Phot. Sci.”, 1971, vol. 19, p. 96.
4. Пат. США, кл. G03c, № 3, 157 502, заявл. 11.10.1958, опубл. 17.11.1964.
5. Пат. США, кл. G03c, № 3, 251 692, заявл. 8.10.1959, опубл. 17.5.1966.
6. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Т. В. Луцкина, Л. П. Рогач, Г. А. Браницкий, Г. П. Шевченко. Принципы получения фотографических изображений из металлов восьмой группы и подгруппы меди на фотослоях, содержащих соединения благородных металлов.—В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Вып. 4. Киев, 1973, с. 26.

7. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев. Принципы получения фотографических изображений с использованием бессеребряного проявления.— I Всесоюзная конференция по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Киев, 1972, с. 181.
8. Е. М. Саржевская, В. Д. Сташенок, В. В. Свиридов. Свойства палладий-содержащих фотослоев на основе поливинилового спирта.— I Всесоюзная конференция по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Киев, 1972, с. 194.
9. Е. М. Саржевская, В. Д. Сташенок, В. В. Свиридов, В. В. Болдырев. О получении полутоновых изображений при бессеребряном проявлении фотографических слоев, содержащих палладий.— «ЖНИПФИК», 1972, т. 17, вып. 5, с. 382.
10. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Л. П. Рогач. Способ получения фотографических изображений.— Авт. свид-во № 274651, БИ, 1970, № 21.
11. В. В. Свиридов, В. В. Болдырев, Т. В. Луцкина, Г. А. Браницкий. Способ получения фотографических изображений.— Авт. свид-во № 318336, БИ, 1972, № 35.
12. А. Ю. Прокопчик, Я. И. Вальсюнене, Г. И. Розовский, Д. П. Кимтене. Раствор химического меднения.— Авт. свид-во № 259591, БИ, 1970, № 2.
13. Г. Н. Розовский, А. И. Вашкялис. Химическое меднение. Вильнюс, 1966.
14. М. Шалкаускас, А. И. Вашкялис. Химическая металлизация пластмасс. Л., «Химия», 1972.
15. Пат. Англия, кл. G 23 с, № 836480, заявл. 15.01.1957, опубл. 7.01.1958.
16. Пат. США, кл. G03 с, № 3150994, заявл. 5.08.1958, опубл. 29.10.1964.
17. Пат. США, кл. G03 с, № 2942990, заявл. 26.01.1959, опубл. 28.06.1960.
18. A. Веннер, G. E. Riddel. Nickel plating on steel by chemical reduction.— "J. of Research of the Nat. Bureau of Standards", 1946, vol. 37, № 1, p. 31.

Поступила в редакцию 9 февраля 1976 г.

УДК 772.293 : 77.023.41

В. И. ГОРУНОВ, В. И. ЕРОШКИН, А. В. СЕМЕШКО

(Новосибирск)

СОЛЯРИЗАЦИЯ НА ФОТОСЛОЯХ С ФИЗИЧЕСКИМ ПРОЯВЛЕНИЕМ

Явление соляризации — падение плотности проявляемых фотослоев с увеличением дозы облучения — было известно еще на заре фотографии. Однако механизм соляризации до сих пор окончательно не выяснен. До настоящего времени считается, что соляризация является специфическим свойством галлоидосеребряных эмульсий [1].

В настоящей работе изучалось явление соляризации на фотослоях, в которых образуется скрытое изображение, представляющее собой фотолитический высокодисперсный благородный или неблагородный металл (палладий, платина, серебро, золото, медь), проявляемых в физических проявителях.

Исследовались фотослои, дающие палладиевые, платиновые, медные и серебряные центры скрытого изображения. В качестве подложки использовалась фильтровальная бумага. Фотослой готовился пропитыванием подложки в течение 2 мин водными растворами соответствующих светочувствительных композиций, в состав которых входила соль металла, образующего скрытое изображение, например PdCl_2 , и светочувствительная компонента, например $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Серебросодержащие фотослои готовились пропиткой подложки в растворе AgNO_3 . Лишняя влага удалялась при отжиге подложки между листами фильтровальной бумаги. Приготовленные таким образом слои сушились в вакуумном шкафу при 25°C. Содержание металлов в фотослоях было одинаковым и представляло 10^{-4} г/м². Экспонирование фотослоев осуществлялось