

С. Г. БАЕВ, В. П. БЕССМЕЛЬЦЕВ, В. В. БОЛДЫРЕВ,  
О. И. ЛОМОВСКИЙ, А. Я. ЛУШНИКОВ

(Новосибирск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИПОФОСФИТА МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ТЕПЛОВОЙ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Термографические материалы привлекают внимание в связи с развитием способов тепловой оптической записи информации [1, 2]. По нашему мнению, в качестве материала для осуществления записи путем ускорения химических реакций при воздействии сфокусированного лазерного луча [3] могут быть использованы материалы, запись на которых обеспечивается топахимическими реакциями термического распада солей металлов с образованием высокодисперсных частиц металла. Использование таких реакций представляется перспективным не только с целью получения изображений высокой оптической плотности при записи в реальном масштабе времени, но и ввиду возможности последующего усиления изображения осаждением металлов из растворов физического проявления.

Цель настоящей работы — определение чувствительности материалов, запись на которых обеспечивается реакцией разложения солей меди, и возможностей изменения чувствительности.

Нами исследованы материалы, в которых основными термочувствительными компонентами являлись гипофосфит меди  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  или его аминоаммиачные комплексы. В работе рассмотрена корреляция между чувствительностью термографического материала и константой нестойкости соответствующего комплексного соединения меди в растворе, а также изменение чувствительности вследствие присутствия в составе материала специальных добавок — адсорберов, имеющих высокий коэффициент поглощения на длине волны используемого излучения.

Термографический материал готовился смачиванием поверхности подложки (бумага, полиэтилентерефталатная пленка) раствором соли меди. Комплексообразователи — лиганды: аммиак (Am), этилендиамин (En), диэтилентриамин (Deta), имидазол (Im) — вносились в исходный (0,7 M) раствор гипофосфита меди. Количество комплексообразователя — его мольная доля по отношению к гипофосфиту меди (ГМФ) — далее обозначается коэффициентом в брутто-формуле комплексного соединения: ГМФ 2Am(I), ГМФ En(II), ГМФ 2En(III), ГМФ Deta(IV), ГМФ 2Deta(V), ГМФ Im(VI), ГМФ 2Im(VII), ГМФ 3Im(VIII), ГМФ 4Im(IX), ГМФ(X).

Использовались реактивы с чистотой не ниже соответствующей марки ч. д. а.

Известно [4], что при термическом разложении гипофосфита меди в результате окислительно-восстановительной реакции медь восстанавливается до металла и образуются окисные соединения фосфора. При использовании в виде записи образование изображения происходит также в результате термической окислительно-восстановительной реакции [5]. Однако существенным отличием термического разложения комплексных соединений гипофосфита меди является присутствие стадии разрыва связей медь — лиганд и удаления лиганда. Результаты термического и термогравиметрического анализа соответствующих комплексных соединений показывают, что удаление лиганда проявляется в виде эндотермического эффекта при 90—120°C, сопровождающегося уменьшением массы образца. Окислительно-восстановительная реакция проявляется затем экзотермическим эффектом при 95—150°C и также сопровождается уменьшением массы образца за счет удаления газообразных продуктов реакции.

Так как при тепловой оптической записи, по-видимому, осуществляется та же последовательность превращений, минимальная энергия, затрачиваемая для получения центров изображения (пороговая энергия записи  $E_0$ ), должна зависеть от прочности связи центральной ион-лиганд и от числа таких связей в комплексе. Наибольший массив литературных данных, отражающих энергетику связей в комплексных соединениях, представляют сведения о константах нестойкости соединений в растворах.

Прочность комплексного соединения в растворе описывается величиной изменения изобарного потенциала  $\Delta G$  пропорционально логарифму константы нестойкости комплекса  $K_n$ :

$$\Delta G = RT \ln K_n.$$

Очевидно, пороговая энергия записи будет пропорциональна величине энергии, затрачиваемой на разрушение комплекса, и, таким образом, также должна коррелировать с константой нестойкости комплексного соединения.

Измерения чувствительности термографических материалов осуществлялись на автоматизированном стенде для исследования процессов тепловой лазерной записи. Основа стенда — лазерное устройство вывода информации из ЭВМ «СО<sub>2</sub> — Ромб» [5]. Запись проводилась в режиме растровой развертки сфокусированным лучом СО<sub>2</sub>-лазера (ЛГ-25В). Исследуемый материал устанавливался на барабан, приводимый в движение от асинхронного двигателя (Д) (рис. 1). Излучение лазера проходит через модулятор (М) и фокусируется на поверхность регистрирующего материала объективом оптической головки. Угловое положение барабана определяется по данным оптического датчика синхроимпульсов (ДС). Оптическая головка перемещается вдоль оси барабана шаговым двигателем (ШД) через передачу винт — гайка.

Электронная часть стенда выполнена в стандарте КАМАК с управляющей микроЭВМ «Электроника 60М», сопряженной с терминалом (Т) и накопителем на магнитной ленте (НМЛ). Загрузка рабочей программы и тестового математического обеспечения производится с НМЛ. Здесь же хранятся тестовые полутонные изображения. Дальнейшая работа на стенде осуществлялась в интерактивном режиме через терминал. Дискретность позиционирования лазерного луча относительно барабана  $12,5 \pm 2,0$  мкм, скорость вывода до 40 кбайт/с.

Для измерения чувствительности образцов термографических материалов на них записывались тестовые изображения в виде набора строк из последовательностей импульсов излучения СО<sub>2</sub>-лазера с известной энергией и гауссовым распределением интенсивности по сечению луча. Длительность импульсов менялась программно в диапазоне 10—70 мкс, мощность лазерного излучения в диапазоне 3—10 Вт. Вследствие

неравномерного распределения интенсивности в записываемом луче и порогового характера записи при уменьшении энергии записывающих импульсов уменьшался размер записываемой точки. Микрофотография фрагментов тестовых строк, записанных при максимальной длительности импульсов и меняющейся мощности лазерного излучения, представлена на рис. 2.

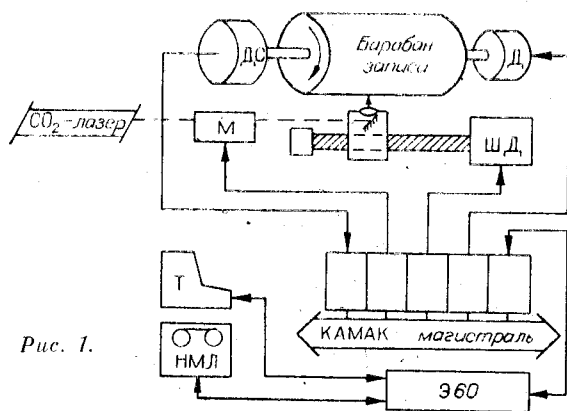


Рис. 1.

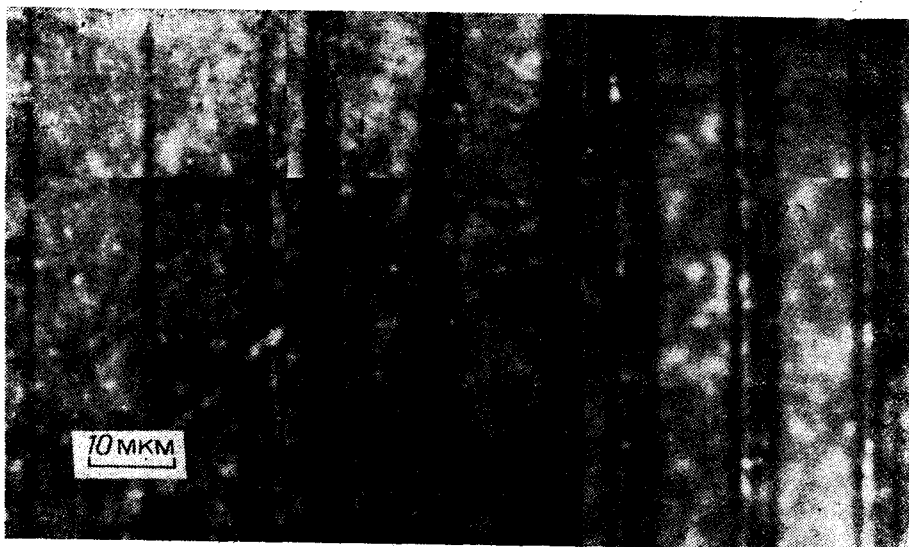


Рис. 2.

Для каждого образца по методике [6] находился размер записывающего пятна лазерного излучения на поверхности регистрирующего материала. Расстояние между объективом и сканирующим барабаном оставалось постоянным, поэтому размер записывающего пятна на материале зависел от толщины подложки и величина его радиуса (по уровню интенсивности 1/100) менялась в пределах 140—170 мкм. За энергетический порог записи принималось значение энергии импульса  $Q_0$ , при котором размер точек в тестовых изображениях был минимален. Величина диаметра точек при этом не превышала 20 мкм. Для оценки чувствительности термографических материалов на основе гипофосфита меди использовалась величина экспозиции в центре пучка  $E_0 = 4,6Q_0/r_0^2$ , поскольку для точек диаметром 20 мкм и записывающего пятна с радиусом  $r_0 \approx 150$  мкм неравномерность экспозиции не превышает 2%.

Корреляция  $E_0$  — константа нестойкости исследуемых комплексных соединений по данным [7] — представлена на рис. 3. Видно, что экспериментальные результаты хорошо описываются линейной зависимостью вида  $E_0$  (Дж/см<sup>2</sup>) =  $4,0 \times 10^{-2} (-\lg K_n) + 0,72$ .

Полученная корреляция позволяет прогнозировать светочувствительность материалов на основе комплексов меди, пользуясь данными о константах нестойкости соответствующих комплексов в растворе. По-видимому, аналогичный подход может быть использован и в случае материалов на основе солей других металлов.

Коэффициенты поглощения исследуемых соединений определялись по ИК-спектрам (рис. 4) (спектрофотометр IFS-113). Здесь же представлены спектры поглощения материалов подложек [8].

ИК-спектры комплексных соединений гипофосфита меди в области 8—11 мкм содержат интенсивные полосы валентных колебаний гипофосфит-иона. Положение этих полос для разных соединений исследованного ряда практически одинаково и соответствует симметричным  $1050 \text{ см}^{-1}$  и антисимметричным  $1190 \text{ см}^{-1}$  колебаниям связи P—O и деформационным  $1160, 1090 \text{ см}^{-1}$  колебаниям группы H—P—H [9]. Излучение CO<sub>2</sub>-лазера с длиной волны 10,6 мкм ( $943 \text{ см}^{-1}$ ) приходится на

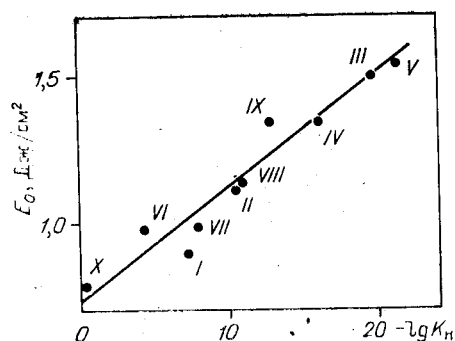


Рис. 3.

«плечо» одной из полос поглощения в ИК-спектре гипофосфита меди. Аналогично обстоит дело и в случае материала-подложки. Коэффициент поглощения исследованных соединений составляет  $2 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что поверхностная концентрация соли меди в материале  $10^{-6}$  моль/см<sup>2</sup> (определялась фотокolorометрически), доля излучения, поглощаемого слоем соли, составляет 10%.

Основную часть излучения поглощает подложка, следовательно, коэффициент поглощения подложки должен влиять на чувствительность термографического материала. Согласно литературным данным, коэффициенты поглощения широко используемых материалов для подложек — целлюлозы и полиэтилентерефталата — на длине волны 10,6 мкм составляют  $6 \times 10^2$  и  $2 \times 10^2 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Десятикратное ослабление излучения в этих материалах будет наблюдаться на глубинах около 30 и 90 мкм, т.е. поглощаемая энергия рассеивается в большом объеме материала.

В нашем случае, для обеспечения регистрации информации необходимо поднять температуру выше некоторой критической  $T_{кр}$  в кристаллической пленке термочувствительной соли в тонком приповерхностном слое материала  $\sim 1$  мкм. Повысив коэффициент поглощения подложки, можно существенно увеличить температуру в поверхностном слое при той же мощности записывающего луча или провести запись при более низкой мощности луча.

С указанной целью в состав материала можно вводить специальные добавки — адсорберы, имеющие высокий коэффициент поглощения в данной области спектра. Использование некоторых алюмосиликатов, например каолина, позволило снизить пороговую энергию записи в среднем на 0,3—0,5 Дж/см<sup>2</sup>.

Таким образом, показана возможность использования для тепловой лазерной записи информации материалов, на которых запись обеспечивается химической реакцией разложения соединений меди в поле луча. При применении в качестве термочувствительного компонента комплексных соединений гипофосфита меди установлена корреляция пороговой энергии записи и константы нестойкости соответствующего комплексного соединения в растворе. На этой основе можно прогнозировать чувствительность материалов, содержащих различные комплексы соли меди. Показано, что при осуществлении записи основная часть энергии излучения рассеивается в материале подложки. Введение в состав материала адсорберов может существенно понизить пороговую энергию записи. Это позволяет изменять чувствительность исследованных термографических материалов на основе гипофосфита меди в пределах 0,2—1,6 Дж/см<sup>2</sup>.

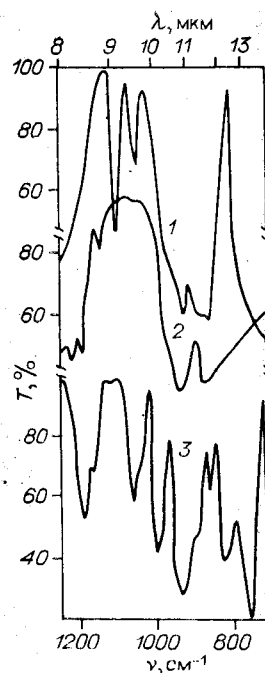


Рис. 4.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баев С. Г., Бесемельцев В. П., Коронкевич Д. В., Ткачук Ю. Н. Оптическая регистрация информации на бумаге при помощи  $\text{CO}_2$ - и ИАГ-лазеров.— Квант. электроника, 1984, т. 11, № 2, с. 339—344.
2. Почтарь Э. И., Анфилов И. В. Сканирующие устройства ввода-вывода ЭВМ.— Зарубеж. радиоэлектроника, 1985, № 5, с. 36—50.
3. Несеребряные фотографические процессы/Ред. А. Л. Каргужанский.— Л.: Химия, 1984, с. 222.
4. Ломовский О. И., Михайлов Ю. И., Бросалан А. Б. Термическое разложение гипофосфита меди.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, т. 2, № 4, с. 50.
5. Бесемельцев В. П., Гриценко Д. А., Жилевский А. И. Универсальное лазерное устройство вывода изображений в стандарте КАМАК.— В кн.: Обработка изображений и дистанционные исследования. Ч. II. Новосибирск, 1984, с. 44—45.
6. Баев С. Г., Бесемельцев В. П., Ломовский О. И., Лушников А. Я. Оптическая регистрация информации на слоях термочувствительных солей меди.— Квант. электроника, 1984, т. 11, № 2, с. 385—386.
7. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Химия, 1959.
8. Збинден Р. ИК-спектроскопия высокополимеров.— М.: Мир, 1966, с. 25.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966, с. 411.

*Поступила в редакцию 17 октября 1985 г.*

УДК 666.266.5 : 772 : 99

**А. А. АНИКИН, В. К. МАЛИНОВСКИЙ, А. А. СОКОЛОВ**

*(Новосибирск)*

### **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКРАШИВАНИЯ И ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ МЕДЛЕННО РЕЛАКСИРУЮЩЕГО ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНОГО ФОТОХРОМНОГО СТЕКЛА ФХС-2**

**Введение.** Фотохромное стекло ФХС-2 имеет малую скорость релаксации и поэтому является удобным материалом для изучения процессов образования и разрушения серебра под действием света из различных областей спектра. Спектральные свойства фотохромных стекол типа ФХС-2 подробно исследовались в [1], где приведены исходные спектры поглощения, кинетика спектров в процессе окрашивания и обесцвечивания, кривые спектральной чувствительности окрашивания и фотообесцвечивания. Тем не менее некоторые спектральные особенности фотохромных процессов до сих пор остаются неизученными. Неясно, например, как будут выглядеть спектры дополнительного поглощения при малых уровнях экспонирования. При окрашивании от уровня  $0,1D_{\max}$  до  $D_{\max}$  спектры почти подобны [1]. Однако уровень  $0,1D_{\max}$  можно считать малым лишь с прикладной точки зрения. Поглощение света мельчайшей частицей серебра пропорционально третьей степени размера, поэтому уменьшение почернения ФХС на порядок соответствует уменьшению размера центра окраски всего лишь в 2 раза. Чтобы анализировать начальную стадию образования и роста частиц серебра, нужно регистрировать спектры поглощения по уровню  $0,01D_{\max}$  и менее.

Отметим, что в работах [2, 3] предполагается механизм окрашивания ФХС, в котором процесс роста частицы серебра исключается из рассмотрения. Авторы статей [2, 3] считают, что изменение поглощения ФХС при облучении или релаксации можно связать с изменением концентрации центров окраски, представляющих собой серебряные оболочки диаметром  $\sim 150$  нм и средним отношением внешнего диаметра к внутреннему  $\sim 1,4$ . Согласно этим соображениям уровню окрашивания  $0,1D_{\max}$  должна соответствовать 10%-ная от максимальной концентрация сформировавшихся оболочек,  $0,2D_{\max}$  — 20%-ная и т. д. Фактически это