

СРЕДЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

УДК 772.293:77.23.41

Т. А. Андреева, В. И. Ерошкин, В. П. Кривопапов,
В. П. Мамаев, А. С. Трофимов

(Новосибирск)

ПОЗИТИВНЫЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС
С ФИЗИЧЕСКИМ ПРОЯВЛЕНИЕМ НА ФОТОМАТЕРИАЛАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ АЗИДЫ
И ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ

Введение. Органические азиды нашли применение в бессеребряных светочувствительных материалах, таких, как фоторезисты, везикулярные слои, материалы с ферментным усилением [1]. Нами впервые показано [2], что некоторые органические азиды также успешно могут быть использованы в качестве светочувствительной компоненты (СЧК) в композиции с полипропиленгликолем (ППГ) в фотоматериалах с физическим проявлением (ФП). Фотографические процессы с ФП широко исследуются [1] и включают такие стадии, как: 1) формирование первичного скрытого изображения (ПСИ), 2) конверсия ПСИ в металлические каталитически активные центры проявления (ЦП) за счет восстановления ионов палладия и 3) усиление в физических проявителях скрытого изображения до видимого.

Исследованы особенности процесса записи и воспроизведения информации на разработанных фотоматериалах, а также проведено определение их фотографических характеристик.

Техника эксперимента. В работе использовались соединения, синтезированные по методике [3]. Продукты фотолиза идентифицировались с помощью электронных спектров поглощения и данных тонкослойной хроматографии с использованием свидетелей. Продукты фотолиза разделялись на пластинках Silufol UV 254 в системе ацетон — хлороформ 1 : 9.

Интенсивность света и квантовые выходы фоторазложения (Ф) азидов в этаноле определялись согласно [4]. Для облучения использовалась ртутно-кварцевая лампа ДРШ-1000 в сочетании с монохроматором МДР-2. УФ-спектры записывались на спектрофотометре "Specord UV VIS".

Фотоматериалы готовились пропиткой бумажной подложки в течение 5 мин в составе, содержащем 0,01 моля азида, 150 мл ППГ (М. в. 2025) и ацетон до литра. Материал сушился между листами фильтровальной бумаги на воздухе до полного испарения растворителя. Сухой слой экспонировался через стекло светом лампы ПРК-2М. Для получения металлических ЦП экспонированные образцы погружались на 30 с в раствор, содержащий $2 \cdot 10^{-3}$ М PdCl_2 и $2,6 \cdot 10^{-3}$ М HCl , промывались в течение 1 мин в воде и проявлялись в течение 2—4 мин при 40 °С в никелевом ФП следующего состава, г/л: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 21; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 24; натрий лимонно-кислый — 45; NH_4Cl — 30; NH_4OH до pH 7,8—8,7; H_2O до 1 л — или при комнатной температуре

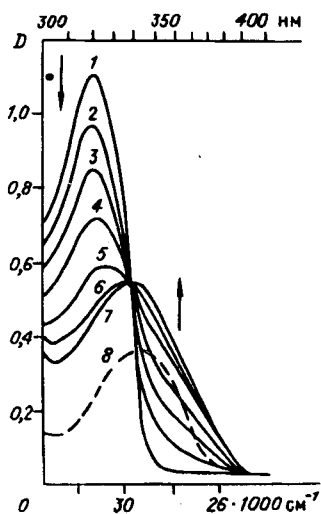


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений в ППГ:

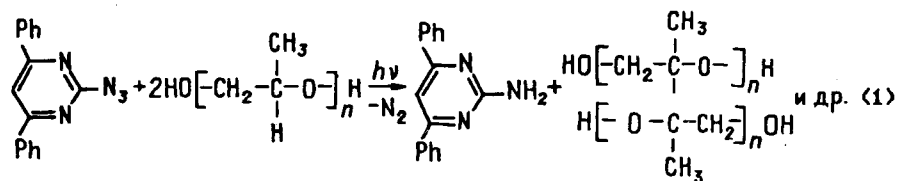
1 — 7 — 2-азидо-4, 6-дифенилпиримидина (III) до и после облучения; 8 — 2-амино-4, 6-дифенилпиримидина (X)

в медном ФП, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 27,5; калий-натрий винно-кислый — 79; NaOH — 20; NaCO_3 — 64; цистин — 0,01; формалин 37 %-ный — 90 мл; H_2O до 1 л. После проявления образец промывался в воде и сушился. Получалось позитивное никелевое или медное изображение. Величина pH измерялась на ионметре ЭВ-74 со стеклянными электродами, оптическая плотность проявленных образцов — на денситометре ДО-1. Время проявления в каждом случае выбиралось таким образом, чтобы реализовать максимальную фоточувствительность (ФЧ) фотоматериала.

Общая ФЧ ($S_{\Delta D=0,2}$) определялась из характеристических кривых (ХК) в координатах D (оптическая плотность) — $\lg H$ (H — экспозиция).

Формирование ПСИ. Исходные фотослои содержат ППГ и один из азидов (I—IX), приведенных в таблице. В условиях эксперимента ППГ устойчив и роль светочувствительной компоненты в слое выполняют соединения I—IX, так как органические азиды под действием света разлагаются с образованием реакционноспособных промежуточных частиц, участвующих в разнообразных меж- и/или внутримолекулярных реакциях [5].

Ранее было установлено, что азиды III, VIII, IX при облучении дают нитрены в триплетном состоянии, которые способны к реакциям отрыва водорода от СН-связей с образованием соответствующих аминов [6, 7]. Возможность протекания реакций с участием промежуточных радикальных частиц мы предположили и для случая облучения азидов в ППГ. Нами обнаружено, что при облучении соединения III в ППГ образуется продукт со спектром, близким к спектру поглощения 2-амино-4,6-дифенилпиримидина X (рис. 1). По данным тонкослойной хроматографии с использованием свидетелей основными продуктами являются: первичный амин X и, вероятно, продукт псевдовнедрения нитрена в СН-связь ППГ — вторичный амин. По-видимому, как и в случае фенолнитренов [7], реакция пиримидилнитренов протекает преимущественно по третичной СН-связи ППГ. Полученные при отрыве водорода радикалы приводят к модификации полимера. Один из возможных путей образования ПСИ представлен следующей схемой:



С целью изучения фотохимической активности азидопиримидинов определены квантовые выходы (Φ) фоторазложения азидов (см. таблицу). Из полученных значений видно, что по эффективности фотолиза гетероциклические азиды I—VII сопоставимы с ароматическими VIII, IX [8].

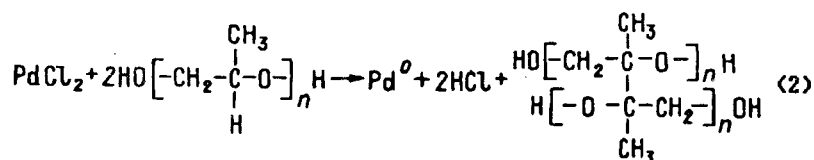
Стадия формирования ЦП. Экспонированные образцы погружают в раствор хлористого палладия, при этом происходит восстановление палладия на неэкспонированных участках слоя. Как показали эксперименты, ароматические азиды или продукты фотолиза не способны восста-

**Спектральные характеристики и значения Φ азидов
и $\Phi\check{C}$ фотоматериалов на их основе**

Номер азиды	Название азиды	λ_{\max} (lge), нм (этанол)	Φ_{313} (этанол)	$S_{0,2}$, см ² /Дж	
				Ni	Cu
I	4-Азидо-2-фенил-пиримидин	247(4,19) П260(4,21) П288(3,93)	0,80*±0,09	2,2	—
II	4-Азидо-2,6-дифенилпиримидин	П250(4,50) 264(4,57) 305(4,02)	0,93±0,05	2,7	3,0
III	2-Азидо-4,6-дифенилпиримидин	235(4,29) 258(4,51) П295(3,97) 319(4,18)	0,87±0,09	5,3	6,1
IV	2-Азидо-4-фенил-6-(<i>n</i> -дифенил) пиримидин	232(4,37) 265(4,40) П289(4,31) 327(4,48)	0,92±0,07	8,7	8,9
V	2-Азидо-4,6-дифенил-5-метил-пиримидин	220(4,26) 250(4,47) 303(4,13)	0,86±0,06	2,7	—
VI	2-Азидо-4,6-ди-(<i>n</i> -хлорфенил)-пиримидин	236(4,42) 267(4,58) П284(4,25) 326(4,37)	0,91±0,04	6,8	6,6
VII	2-Азидо-4,6-ди-(<i>n</i> -метоксифенил) пиримидин	234(4,35) 278(4,38) 290(4,37) 341(4,54)	0,91±0,07	10,0	11,1
VIII	4-Азидоацетофенон	280(4,28)	1,0**	2,1	—
IX	4,4'-Диазидодифенил	298(4,32)	1,0***	5,1	—

* Облучение $\lambda = 254$; ** — 280 [7]; *** — 303 нм [7].

навливать палладий из растворов PdCl₂ в кислой среде. В изучаемом процессе темновая реакция между ППГ и PdCl₂ составляет основу формирования ЦП. Аналогичный процесс не протекает в случае полиэтиленгликоля, что согласуется с имеющимися представлениями о более высокой реакционной способности третичных СН-связей в реакциях окисления [9]. Используя литературные сведения о процессах окисления углеводов с участием солей переходных металлов [10], можно предположить, что образование металлических частиц палладия в светочувствительном слое происходит по следующей схеме:



В результате протекания фотохимической реакции (схема 1) скорость образования Pd⁰ на облученных участках по схеме 2 падает как за счет

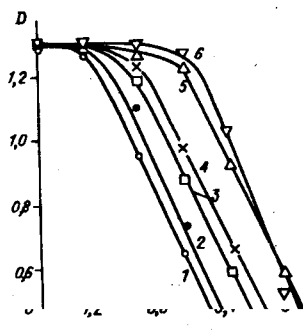


Рис. 2. Характеристические кривые фотоматериалов на основе ППГ и азидов: 1 — VII; 2 — IV; 3 — VI; 4 — III; 5 — II; 6 — I. (Никелевый проявитель)

уменьшения концентрации восстановителя, так и за счет диффузионных затруднений окислителя (Pd^{2+}) в экспонированные участки слоя вследствие структурные участки слоя вследствие струк-

ФП получалось видимое позитивное изображение. Характеристические кривые фотоматериалов приведены на рис. 2. Значения общей ФЧ фотоматериалов при облучении светом с $\lambda > 320$ нм представлены в таблице. Для разработанных фотоматериалов с использованием никелевого ФП величина максимальной оптической плотности D_{max} изменялась от 1,2 до 1,4; минимальной оптической плотности D_{min} — от 0,05 до 0,09 (см. рис. 2); коэффициент контрастности γ равен 1,3—1,6; ФЧ = 2,2—10,0 $см^2/Дж$ (см. таблицу). При проявлении в медном ФП величина D_{max} = 0,8—0,9; D_{min} = 0,06—0,08; γ = 0,6—0,9; ФЧ = 3—11 $см^2/Дж$. Максимальная ФЧ (11 $см^2/Дж$) достигалась при использовании 2-азидо-4,6-ди(*n*-метоксифенил) пириимидина (VII), минимальная — в случае 4-азидо-2-фенилпириимидина (I) (см. таблицу). Хотя различие путей превращения азидопириимидинов может играть важную роль, учитывая условия эксперимента (область поглощения ППГ до 300 нм) и близость значений Φ фотолиза изученных азидов, полагаем, что основной причиной различия общей ФЧ фотоматериалов на их основе является расширение области поглощения азидов. При переходе от монофенил к диарилпириимидинам батохромный сдвиг составил 50 нм. Сравнивая ФЧ фотоматериалов, можно сделать вывод о том, что в фотографическом процессе с ФП эффективны гетероароматические и ароматические азиды. Например, ФЧ фотоматериалов с использованием соединений I и VIII, имеющих близкие значения Φ , соответственно равна 2,2 и 2,1 $см^2/Дж$.

Закключение. Таким образом, в данной работе определены спектральные характеристики и квантовые выходы фоторазложения азидопириимидинов, проведено сравнительное изучение фотоматериалов на основе гетероароматических и ароматических азидов, а также рассмотрены возможные пути формирования ПСИ и ЦП. Азиды в композиции с ППГ могут найти применение в светочувствительных материалах, в которых видимое изображение формируется за счет протекания каталитических окислительно-восстановительных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А. Л. Картужанского.—Л.: Химия, 1984.
2. А. с. 1173375 СССР. Способ получения позитивного изображения / А. С. Трофимов, В. И. Ерошкин, В. П. Кривопапов, Т. А. Андреева.—Заявл. 30.09.83; Оpubл. 15.08.85, Бюл. N 30.
3. Кривопапов В. П., Николаенкова Е. Б., Седова В. Ф., Мамаев В. П. Синтез 2- и 4-азидопириимидинов, содержащих *o*-оксифенильную группу и их взаимодействие с ацетиленовыми производными // Химия гетероцикл. соед.—1983.—N 9.

4. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина.—М.: МГУ, 1985.
5. Azides and Nitrenes. Reactivity and Utility / Ed. E. F. V. Scriven.—N. Y.: Acad. Press, 1984.
6. Андреева Т. А., Ерошкин В. И., Шелковников В. В. Фотохимические превращения 2-азидопиримидинов и 2-азидо-1,3,5-триазинов в присутствии кислорода // 6-е Всесоюз. совещ. по фотохимии, Новосибирск, 16—18 мая 1989: Тез. докл.—Новосибирск, 1989.
7. Reiser A., Willits F. W., Terry G. C. et al. Photolysis of aromatic azides. P. 4. Lifetimes of aromatic nitrenes and absolute rates of some of their reactions // Trans. Faraday Soc.—1968.—64.—P. 3265.
8. Reiser A., Marley R. Photolysis of aromatic azides. P. 3. Quantum yield and mechanism // Ibid.—P. 1806.
9. Марч Д. Органическая химия.—М.: Мир, 1987.—Т. 3.
10. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами.—М.: Мир, 1983.

Поступила в редакцию 11 декабря 1990 г.

УДК 535.215.12:537.226.33

А. В. Колобов, В. М. Любин

(Ленинград)

НОВОЕ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССА ФОТОРАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение. Процесс фоторастворения серебра в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников известен сравнительно давно и активно исследуется многими авторами [1—3], однако, несмотря на большое количество экспериментального материала, механизм процесса растворения серебра в ХСП и его диффузии до настоящего времени остается невыясненным. При этом большинство исследователей считают, что фоторастворение серебра есть фотохимическая реакция между металлом и ХСП [4, 5].

Сравнительно недавно было показано, что в ХСП возможно и растворение металла второй группы — цинка [6], однако этот процесс практически не исследовался.

Фоторастворение металлов в ХСП находит ряд практических применений, в частности, в голографии и микроэлектронике.

В настоящей работе приводится обзор результатов, полученных в последнее время в ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР при изучении фоторастворения в ХСП цинка, а также исследований, направленных на выяснение механизма процесса фоторастворения металлов в ХСП.

Фоторастворение в ХСП цинка. Для слежения за процессом растворения цинка в пленках ХСП нами был выбран метод контроля оптического пропускания двухслойной структуры ХСП — металл, подробно изложенный в [7].

На рис. 1 приведена температурная зависимость скорости растворения цинка в пленке As_2S_3 в темноте и при облучении ее светом лазера интенсивностью ~ 100 мВт/см. Видно, что в области температур 40—100 °С имеет место эффективное фоторастворение цинка, причем скорость фоторастворения активационным образом зависит от температуры. Значения энергии активации фоторастворения несколько меняются от образца к образцу, составляя в среднем 0,9 эВ.

В области более высоких температур начинается термическое растворение цинка, скорость которого также может быть аппроксимирова-