

На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Олег Николаевич Шишканов', written in a cursive style.

Шишканов Олег Николаевич

**ЭЛЕКТРОПОЛЕВАЯ КОАЛЕСЦЕНЦИЯ АТОМОВ СЕРЕБРА,
СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ОБРАЗОВАННЫХ ИМИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛА**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Краснодар

2020

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
на кафедре оптоэлектроники физико-технического факультета

Научный руководитель: **Бойченко Александр Павлович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры оптоэлектроники
Кубанского государственного университета

Официальные оппоненты: **Шеманин Валерий Геннадьевич**,
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры инженерных дисциплин
и управления Новороссийского политехниче-
ского института (филиал ФГБОУ ВО «Кубан-
ский государственный технологический уни-
верситет»)

Богатин Александр Соломонович,
доктор физико-математических наук,
профессор, профессор кафедры общей физики
Южного федерального университета

Ведущая организация: ФГБУН «Федеральный исследовательский
центр Южный научный центр Российской
академии наук», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «12» марта 2021 г. в 13 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.101.07 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный универси-
тет», 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149, <http://www.kubsu.ru/ru/science/dissertations>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, профессор,
доктор физико-математических наук



М.В. Зарецкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наночастицы (НЧ) благородных металлов представляют в настоящее время большой интерес для многих областей современной науки, в частности фундаментальной и прикладной физики, поскольку на их основе удается создавать материалы и устройства с определенными оптическими, электро- и магнитооптическими характеристиками, начиная от спектрально-селективных покрытий фотопреобразователей (ФЭП) для избирательного поглощения солнечной энергии и заканчивая оптическими переключателями пико- и фемтосекундного диапазонов [1, 2]. Наибольшее распространение в этом направлении получило серебро (Ag) благодаря особенностям его физико-химических и биологических свойств: простоте получения НЧ и их кластеров различной формы и размеров, обладанию бактерицидной и каталитической активностью за счет возможности формирования высокоразвитой поверхности, относительно высокой химической стойкостью и, наконец, ярко выраженным проявлением эффекта поверхностного плазмонного резонанса [1, 2], на основе которого уже создан специальный лазер (спасер), поверхностно-плазмонный микроскоп, однофотонные источники света и многие другие разработки. Из объемного перечня методов получения НЧ Ag наибольший интерес представляют такие, которые позволяют управлять формированием НЧ Ag и их агломератов на границах раздела двух и более фаз микронного масштаба в объеме различных композиционно-дисперсных материалов. Примером такой ситуации может являться стеклянная матрица с нанокompозитным наполнителем из фоточувствительной системы AgI-Ag для создания гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур [3].

В данном направлении наибольшее распространение получили фотолитографические методы, основанные на диффузии атомов, стимулированной оптическим излучением и вариацией температуры (T). Однако применимость названных методов ограничена требованием к оптическим свойствам основного материала (матрицы) и содержащихся в нем исходных соединений Ag. Так, например, первый должен обладать прозрачностью к ультрафиолетовому излучению, а прекурсоры Ag, наоборот, сильно поглощать его, что не всегда реализуемо на практике. От перечисленных ограничений свободен «электротопографический» (ЭТГ) метод [4], основанный на эффекте коалесцентного формирования НЧ и их агломератов определенных размеров под действием внешнего неоднородного электрического поля. Впервые ЭТГ-эффект был обнаружен в 1970 году авторами [4] на галогенсеребряных (AgHal) фотоматериалах (Институт физики АН УССР, г. Киев). Тогда же был предложен его возможный механизм и разработан ряд устройств («Электротопографов»), с успехом использованных на орбитальной станции «Салют-7» при выполнении ряда исследований по динамике деградации модельных и конструкционных материалов под действием физических факторов космического пространства [5]. Несмотря на то, что по своей физической сущности ЭТГ-эффект затрагивает основные аспекты современных нанотехнологий, многие его фундаментальные и прикладные вопросы остаются невыясненными. К этим вопросам относятся: 1 Неполнота сведений о влиянии размеров и формы микрокристаллов (МК) AgHal на эффективность электрополевой коалесценции атомов Ag и отсутствие однозначного ответа на вопрос о топографии образованных ими НЧ, а также влиянии на этот процесс различных факторов (термических, ионно-примесных и пр.). 2 Отсутствие какой-либо физико-математической модели кинетики коалесцентно-электрополевого процесса атомов Ag в МК его соединений, в частности, галогенных (хлоридов, бромидов, йодидов и их сочетаний). 3 Недостаток эксперимен-

тальных данных о влиянии различных химических восстановителей на дальнейший рост, агломерацию и/или преобразование сформированных электрическим полем исходных НЧ Ag на границе раздела МК его галогенных солей и полимерного связующего, в частности желатины. 4 Малоизученность реакции фотоэмульсионных МК AgHal к воздействию разнополярных импульсов напряжения. 5 Отсутствие метрологических параметров для оценки восприимчивости полимерных материалов, содержащих МК AgHal, к электрополевному воздействию, а так же однозначного ответа на вопрос о причине, инициирующей коалесценцию атомов Ag в МК AgHal: начинается ли она под действием внешнего электрического поля или поля индуцированных им зарядов межфазной поляризации.

На основе перечня нерешенных вопросов в настоящей работе была поставлена **цель**: провести комплексные исследования процесса электрополевой коалесценции атомов Ag в МК его галогенидов, определить оптическую активность сформированных из них НЧ металла и разработать физико-математическую модель кинетики процесса коалесценции.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

1 Исследовать реакцию дисперсно распределенных в оптически прозрачной полимерной матрице (на примере желатиновых AgHal-слоев) МК AgHal варьируемыми формой и размерами к действию внешнего неоднородного электрического поля и выявить условия эффективной агломерации частиц Ag в таких МК.

2 Разработать феноменологическую физико-математическую модель процесса электрополевой коалесценции атомов Ag в МК AgHal и провести ее экспериментальную проверку при вариации термического, анионно-примесного и других параметров, эффективно влияющих на этот процесс.

3 Установить влияние химических восстановителей Ag на результат коалесцентно-электрополевого процесса формирования НЧ металла в оптически прозрачной полимерной матрице, выявить их топографию распределения в МК AgHal, а также подвижность поверхностных ионов Ag^+ , влияющих на этот процесс.

4 Исследовать с помощью метода полихромного (цветового) преобразования агломератов Ag спектрально-оптические и колориметрические свойства образованных из них электрополевых изображений (ЭПИ), выделив на ЭПИ различной цветовой гаммой градиентное воздействие распределенных зарядов межфазной поляризации, и провести апробацию данной методики при электрополевой визуализации изделий фотоники.

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

1 Впервые продемонстрирована возможность реализации ЭТГ-эффекта на современных AgHal-фотоматериалах, предназначенных для рентгенографии. Обнаружено существенное влияние на него полярности прикладываемого напряжения и химических восстановителей Ag, а также блокираторов подвижности поверхностных ионов Ag^+ . Выявлено существенное различие топографии распределения частиц Ag, сформированных электрическим полем в МК AgHal пластинчатой (Т-кристаллы) и сферической формы. Установлены условия эффективной коалесценции атомов Ag в МК AgHal, заключающиеся в сбалансированности удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости подложки (σ_p, ϵ_p) и эмульсионного слоя (σ_f, ϵ_f)

фотоматериала, согласно установленному условию $0,09 \leq \sqrt{\frac{\sigma_p \epsilon_f}{\sigma_f \epsilon_p}} \leq 0,23$. На основе

этого условия выявлен AgHal-фотоматериал для рентгенографии, обладающий в настоящее время рекордно высокой электрополевой чувствительностью (ЭПЧ), до-

стигающей порядка $331 \text{ (J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s)}^{-1}$. Предложены сенситометрические параметры для оценки электрополевого воздействия на AgHal-фотоматериалы.

2 Впервые разработана феноменологическая физико-математическая модель процессов электрополевой коалесценции атомов Ag как в глубине, так и на поверхности МК его галогенидов размерами от 10^{-8} до 10^{-6} м. С ее помощью показано повышение эффективности агломерации атомов Ag на переменном напряжении до 10^3 V и частотой 50 Hz, что экспериментально подтверждено на рентгеновской фотопленке «Agfa» при приложенной к ней минимальной разности потенциалов 220 V. На примере МК $\text{AgBr}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ размером 10^{-6} м выявлена колоколообразная зависимость коалесценции поверхностных атомов Ag от удельной электропроводности σ_G полимерного связующего – желатины, достигающей максимума при $\sigma_G \approx 3,08 \cdot 10^{-9}$ S/m. С помощью модели установлено и экспериментально подтверждено, что при односекундном электрополевым воздействием эффективность коалесценции поверхностных атомов Ag в МК AgHal может возрастать в очень узком диапазоне изменения температуры 6 К (298 – 292 К), либо замещением в МК 5 % ионов Br^- ионами Γ^- , а также вариацией влагосодержания фотоэмульсии в диапазоне от 3 до 8 % или концентрации содержащихся в ней МК AgHal от 5 до 30 %. Начиная с температуры 288 К и повышением концентрации ионов Γ^- от 23 до 30 %, существенный вклад в коалесцентно-электрополевой процесс вносят атомы Ag, располагающиеся на глубине не менее $1,7 \cdot 10^{-7}$ м, максимум концентрации которых приходится на 282 К.

3 С помощью методики полихромного (цветового) преобразования агломератов Ag впервые продемонстрирована возможность выделения различной цветовой гаммой градиентов электрополевого воздействия на фотоэмульсионные МК AgHal зарядов межфазной (межслоевой) поляризации. Кроме того, с привлечением сильных восстановителей (на примере SnCl_2) достигнуты условия, исключающие необходимость использования оптически непрозрачных подложек при рассмотрении полихромных ЭПИ в отраженном свете. Данная методика апробирована при электрополевой визуализации (ЭПВ) матриц оптических микролинз (СММЛ), что позволило путем цветового контраста выделить характерные детали оптических изделий без привлечения каких-либо красителей или красящих пигментов.

4 На основе установленных закономерностей коалесцентно-электрополевого процесса агломерации атомов Ag в МК его галогенидов разработана методика дистантной ЭПВ (на расстоянии до $2 \cdot 10^{-4}$ м между объектом визуализации и сканирующим электродом) и устройство для ее реализации – «Электрополевой сканер». С его помощью продемонстрирована возможность бесконтактной визуализации оптически непрозрачных изделий микроэлектроники и фотоники на предмет скрытых технологических дефектов размером порядка 100 nm.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Проявление порогового характера ЭТГ-эффекта на AgHal-фотослоях современных материалов для рентгенографии «Agfa» и «РТ-4ш» при величинах напряженности постоянного электрического поля $3,4 \cdot 10^5$ V/m и $4,0 \cdot 10^5$ V/m соответственно, что преимущественно связано с реализацией эффекта Пула. В случае переменного поля частотой 50 Hz его пороговое значение оказывается меньше и составляет $1,7 \cdot 10^5$ V/m для фотопленки «Agfa». Установление диапазонов величин напряженности электрического поля, при которых характерно существенное влияние полярности прикладываемого напряжения на эффективность коалесценции атомов Ag: для фотоэмульсионных МК AgHal первого материала он составляет от $3,4 \cdot 10^5$ до $5,3 \cdot 10^5$ V/m, а для второго – от $4,0 \cdot 10^5$ до $5,2 \cdot 10^5$ V/m. Для гомогенных по объему МК AgHal выявлено пре-

имущественное распределение агломератов Ag на поверхности кристалликов независимо от полярности прикладываемого напряжения. Установлено, что после обработки AgHal-фотослоя с пластинчатыми МК в 0,05 % водном растворе блокиратора подвижности ионов Ag^+ происходит спад эффективности электрополевой коалесценции атомов металла на ~74 % по сравнению с исходным значением вследствие образования между ионами Ag^+ и молекулами блокиратора прочного и массивного комплекса.

2 Феноменологическая физико-математическая модель процессов электрополевой коалесценции атомов Ag в МК его галогенидов размерами от 10^{-8} до 10^{-6} м. На примере МК $AgBr_{0,99}I_{0,01}$ размером 10^{-6} м выявлена колоколообразная зависимость коалесценции поверхностных атомов Ag от удельной электропроводности σ_G полимерного связующего – желатины, достигающей максимума при $\sigma_G \approx 3,08 \cdot 10^{-9}$ S/m. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что при односекундном электрополевом воздействии эффективность коалесценции поверхностных атомов Ag в МК AgHal может возрастать при уменьшении температуры с 298 до 292 К, либо замещением в МК 5 % ионов Br^- ионами I^- , а также вариацией влагосодержания фотоэмульсии в диапазоне от 3 до 8 % или концентрации содержащихся в ней МК AgHal от 5 до 30 %.

3 При полихромном (цветовом) преобразовании агломератов Ag впервые продемонстрирована возможность выделения различной цветовой гаммой градиентов электрополевого воздействия на фотоэмульсионные МК AgHal зарядов межфазной (межслойной) поляризации. Выявлена корреляция между оптической плотностью (D) полихромных ЭПИ и максимумом спектров их поглощения: с ростом первого параметра величина второго смещается в более длинноволновую область, а при $D > 2$ в спектрах наблюдается два максимума, отстоящих друг от друга почти на 100 nm. Эта закономерность определяется наличием в желатиновой матрице агломератов Ag от 6 до 2 μm , которые в свою очередь состоят из разноразмерных частиц металла от 25 до 450 nm и обладающих разной формой – от сферической до эллипсоидальной, что влияет на их спектрально-оптические свойства. Выявлена закономерность в получении полихромных ЭПИ, предназначенных для анализа в отраженном и проходящем свете: для первого варианта исходное монохромное изображение, сформированное частицами Ag, должно обладать высокой оптической плотностью (с $D \geq 1,5$) и контрастностью, а его преобразование в полихромное – вестись в сильных восстановителях серебра, эффективно повышающих исходную оптическую плотность ЭПИ не менее чем в 1,3 раза. Второй вариант требует получения монохромных ЭПИ с исходной $D < 1$, а их преобразование в полихромные не должно приводить к превышению данного значения оптической плотности.

4 Возможность ЭПВ изделий микроэлектроники и фотоники в дистантном режиме сканирования на расстоянии, не превышающем $2 \cdot 10^{-4}$ м, на AgHal-фотоматериалах с определенной сбалансированностью диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности между полимерной подложкой (σ_p, ϵ_p) и AgHal-фотослоем

$$(\sigma_f, \epsilon_f), \text{ подчиняющейся условию } 0,09 \leq \sqrt{\frac{\sigma_p \epsilon_f}{\sigma_f \epsilon_p}} \leq 0,23.$$

Практическая значимость работы заключается в возможности использования ее результатов при разработке методов управления процессами поатомной сборки НЧ металлов и их агломератов на границе раздела двух и более сред с кристаллической и/или аморфной структурой. Кроме того, они могут быть полезны при разработке но-

вых приборов и устройств неразрушающей диагностики и контроля материалов и изделий микро- и оптоэлектроники.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации результатов достигнута путем привлечения давно известных и широко используемых методов и средств в оптике, научной фотографии, физике кристаллов, НЧ металлов и полимерных материалов, а также хорошо известных приемов их физико-математического описания. Результаты разработанной физико-математической модели кинетики электрополевой коалесценции атомов Ag в МК его галогенидов имеют экспериментальное подтверждение и согласуются с известными литературными данными.

Личный вклад соискателя состоит в проведении всех аналитических расчетов, экспериментов, конструировании оригинальных устройств, а так же в анализе и интерпретации полученных результатов. Совместно с научным руководителем осуществлена постановка цели, задач и определены методы их решения.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях Всероссийского и международного уровней: Международная молодежно-научная конференция «Поколение будущего: взгляд молодых ученых» (Курск, 2012); I Международная научно-практическая конференция «Достижения вузовской науки» (Новосибирск, 2012); II Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2013); V Международная научно-практическая конференция «Достижения вузовской науки» (Новосибирск, 2013); Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы современной науки» (Уфа, 2013); IX Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты» (Новосибирск, 2013); XXVI Международная научно-практическая конференция «Наука и современность – 2013» (Новосибирск, 2013); X Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты» (Новосибирск, 2014); X Международная научно-практическая конференция «Приоритетные научные направления: от теории к практике» (Новосибирск, 2014); Международная заочная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности» (Тамбов, 2014); Международная заочная научно-практическая конференция «Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты» (Тамбов, 2014); XI Международная научно-практическая конференция «Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований» (Новосибирск, 2014); Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в XXI веке» (Тамбов, 2014); II Международная молодежная научно-практическая конференция «Научные исследования и разработки молодых ученых» (Новосибирск, 2014); IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2015); Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования» (Тамбов, 2015); VI Международная научно-практическая конференция «Современные тенденции развития науки и технологий» (Белгород, 2015); Научно-практическая конференция студентов и аспирантов физико-технического факультета ФГБОУ ВО «КубГУ» (Краснодар, 2017); VII Международная конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2018).

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в **двадцати девяти** работах, **четыре** из которых – в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, и **две статьи** в журналах, входящих в Международные реферативные базы данных и систем цитирования (CA и Scopus), а также **одно** учебно-методическое пособие.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка цитированной литературы из 175 наименований, включающего собственные публикации автора. Работа изложена на 165 страницах и содержит 41 рисунок и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертационной работы обоснована актуальность темы, сформулирована цель и обозначены задачи исследований, показана научная новизна, практическое значение и выносимые на защиту основные положения, кратко описаны результаты, полученные в ходе работы.

В **первой главе** приведен литературный обзор по теоретическим и экспериментальным исследованиям физических процессов формирования НЧ Ag и их агломератов. В **разделе 1.1** рассмотрены спектрально-оптические и колориметрические свойства НЧ Ag, которые определяются их формой, размерами и взаимным расстоянием между ними. Кроме того, рассмотрены различные физические методы синтеза таких НЧ, в частности, позволяющие формировать НЧ Ag на границе раздела конденсированных сред. Показаны основные преимущества и недостатки известных в настоящее время методов синтеза НЧ Ag. **Раздел 1.2** посвящен особенностям электрополевой коалесценции атомов Ag в МК его галогенидов. Выявлено отсутствие сведений о кинетике образования Ag-центров ЭПИ в МК AgHal и влияния на нее термодинамических и примесных факторов. Определена необходимость физико-математического обоснования зависимости электрофизических свойств фотоэмульсионного слоя не только от электропроводности матрицы залегания (желатины), но и от электропроводности содержащихся в ней МК AgHal, в том числе при низких температурах ($T < 120$ К). Показано отсутствие представлений о влиянии на эффективность Ag-кластеризации габитуса и структуры МК. Обозначена необходимость разработки электротопографов на компонентах современной электронной базы.

Во **второй главе** описаны экспериментальные установки и методики, с помощью которых исследовались физические процессы электрополевой коалесценции атомов Ag в МК его галогенных солей. В **разделе 2.1** на основе известных параметров фотографической метрологии [6] была предложена физико-математическая интерпретация основных сенситометрических терминов электрополевой фотографии: «электрополевая экспозиция» (ЭПЭ) H_E , «интегральная электрополевая чувствительность» (ЭПЧ) G_E , «электрополевая широта» (ЭПШ) фотоматериала l_E и «электрополевой коэффициент контрастности» (ЭПКК) фотоматериала γ_E . Экспериментальные исследования проводились на AgHal-фотоматериалах для рентгенографии «Retina», «Primax», «Agfa» и «РТ-4ш», для каждого из которых определялись электрические и геометрические параметры: толщина, диэлектрическая проницаемость и удельная электропроводность подложек d_p , ϵ_p , σ_p и фотоэмульсионных слоев d_f , ϵ_f , σ_f соответственно.

Электрополевое экспонирование перечисленных фотоматериалов проводилось в течение 5 с постоянным напряжением различной величины в 5-кратной повторности при неактивном освещении и с дальнейшей химико-фотографической обработкой. Оценка интегральной D_i и дифференциальной d_i оптической плотности ЭПИ, сформированных разноразмерными частицами Ag, проводилась по стандартной методике (в том числе оценка плотности оптической вуали D_v). Показано, что на фото-пленках «Retina» и «Primax» при плотном контакте с высокопотенциальным электро-

дом возникает газоразрядное свечение, мешающее оценке и правильной интерпретации получаемых результатов, поэтому дальнейшие исследования проводились на фотоматериалах «Agfa» и «РТ-4ш». Для фото пленки «Agfa» выявлено минимальное в настоящее время пороговое значение напряжения формирования ЭПИ, составляющее $0,5 \cdot 10^3$ V, что можно объяснить определенной сбалансированностью

$$\Theta = \sqrt{\frac{\sigma_p \varepsilon_f}{\sigma_f \varepsilon_p}} = 0,22 \text{ удельных электропроводностей ее фотоэмульсионного слоя}$$

$\sigma_f = 2,0 \cdot 10^{-11}$ S/m, содержащего МК, и подложки материала $\sigma_p = 8,7 \cdot 10^{-13}$ S/m.

Кроме того, особенности строения МК AgHal ее фотоэмульсионных слоев, имеющих пластинчатую форму (в отличие от гомогенных МК у пленки «РТ-4ш», имеющих сферическую форму), также способствуют эффективной реализации коалесцентно-электрополевого процесса формирования ЭПИ из частиц Ag.

Для указанных фото пленок определены пороговые величины напряженности электрического поля, при которых начинается достоверная агломерация частиц Ag, выявляемая с помощью видимого ЭПИ. Для МК AgHal фотоматериала «Agfa» она составила $\sim 3,4 \cdot 10^5$ V/m, а для «РТ-4ш» – $\sim 4,0 \cdot 10^5$ V/m. Установлены диапазоны величин напряженности электрического поля, при которых характерно существенное влияние полярности прикладываемого напряжения на эффективность коалесценции атомов Ag: для фотоэмульсионных МК AgHal первого фотоматериала он составляет от $3,4 \cdot 10^5$ до $5,3 \cdot 10^5$ V/m, а для второго – от $4,0 \cdot 10^5$ до $5,2 \cdot 10^5$ V/m. Рекордно высокая ЭПЧ из всех исследованных фотоматериалов оказалась у «Agfa», составляющая $G_E \approx 331$ (J·m⁻²·s)⁻¹, а у «РТ-4ш» – выявлен высокий ЭПКК: $\gamma_E \approx 14,7 \cdot 10^{-2}$.

В разделе 2.2 приведены результаты оценки влияния химических восстановителей Ag (проявителей) на эффективность электрополевого агломерации частиц металла. В таблице 1 приведены результаты оценок D_v и D_i на «Agfa» и «РТ-4ш» после их химико-фотографической обработки.

Таблица 1 – Результаты влияния химических восстановителей (проявителей) Ag и результаты интегральной денситометрии ЭПИ

Проявитель	Полярность	«Agfa»		«РТ-4ш»	
		D_v	D_i	D_v	D_i
«Ренмед»	+	$0,153 \pm 0,005$	$0,095 \pm 0,003$	$0,295 \pm 0,009$	$0,094 \pm 0,003$
	–		$0,096 \pm 0,003$		$0,095 \pm 0,003$
«ID-62»	+	$0,268 \pm 0,008$	$0,082 \pm 0,002$	$0,503 \pm 0,015$	$0,070 \pm 0,002$
	–		$0,080 \pm 0,002$		$0,093 \pm 0,003$
«ТУ-1709»	+	$0,165 \pm 0,005$	$0,118 \pm 0,004$	$0,385 \pm 0,012$	$0,108 \pm 0,003$
	–		$0,115 \pm 0,003$		$0,093 \pm 0,003$
«Проявитель-1»	+	$0,148 \pm 0,004$	$0,098 \pm 0,003$	$0,155 \pm 0,005$	$0,015 \pm 0,001$
	–		$0,099 \pm 0,003$		$0,017 \pm 0,001$
«Проявитель-2»	+	$0,163 \pm 0,005$	$0,109 \pm 0,003$	$0,171 \pm 0,005$	$0,034 \pm 0,001$
	–		$0,110 \pm 0,003$		$0,033 \pm 0,001$

Выявлено, что действие проявителя «Ренмед» на фотоматериал «РТ-4ш» выражается контрастным выделением градиентов электрического поля на периферии ЭПИ полусферического электрода при его положительной полярности, а для его ЭПИ при отрицательной полярности – в центре изображения, т.е. в месте контакта электрода с фотоэмульсионным слоем. Действие других проявителей на тот же фотоматериал не

обнаруживает описанной закономерности при разнополярных импульсах: D_i в центре изображения либо совпадает, либо оказывается значительно меньше чем на периферии. Различие в структуре биполярных ЭПИ под действием исследованных проявителей наблюдается и для фотоматериала «Agfa», но с меньшей выраженностью оптических градиентов. Особенно четко это видно для «отрицательного» ЭПИ, полученного в проявителях «Ренмед» и «ID-62». Характерно, что для названного фотоматериала полярность напряжения не повлияла на D_i изображений, сформированных во всех исследованных проявителях. Аналогичный результат получен для «РТ-4ш» за исключением проявителей «ID-62» и «ГУ-1709». Здесь наблюдаются различия в D_i ЭПИ, сформированных при положительной и отрицательной полярностях. Особенно существенны эти различия для изображений, полученных в проявителе «ID-62». Таким образом, установлено, что эффективные восстановители Ag (проявляющие вещества) в различном сочетании друг с другом и другими компонентами восстанавливающего раствора оказывают дифференцированное действие на кластеры Ag центров скрытого ЭПИ в преимущественной зависимости от морфологии МК AgHal и полярности приложенных к ним импульсов напряжения. Особенности этого действия выявлены на пластинчатых МК AgHal гетероконтактного типа фотоматериала «Agfa», заключающиеся в отсутствии существенных различий сформированных Ag-частицами ЭПИ для разнополярных импульсов.

В разделе 2.3 приведены результаты оценки влияния подвижности поверхностных ионов Ag^+ на электрополевую коалесценцию частиц металла и исследование топографии их распределения в МК AgHal. Эксперимент заключался в том, что перед экспонированием полоски фотоматериала «Agfa» погружались на 300 с в водные растворы эффективного блокиратора подвижности поверхностных ионов Ag^+ – 1-фенил-5-меркаптотетразола (ФМТ) концентрацией (C) от 0,005 % до 0,05 % и затем высушивались. После экспонирования разнополярными импульсами напряжения фотоматериал обрабатывался по стандартной химико-фотографической методике с использованием проявителя «ГУ-1709», содержащего 1,5 г/л тиосульфата натрия (выбор проявителя определялся отсутствием в нем блокираторов Ag^+). Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 1 в виде зависимости $D_i(C)$, в которую включены данные оценок D_i ЭПИ, полученных без использования ФМТ (контрольная точка, соответствующая $C = 0$ %).

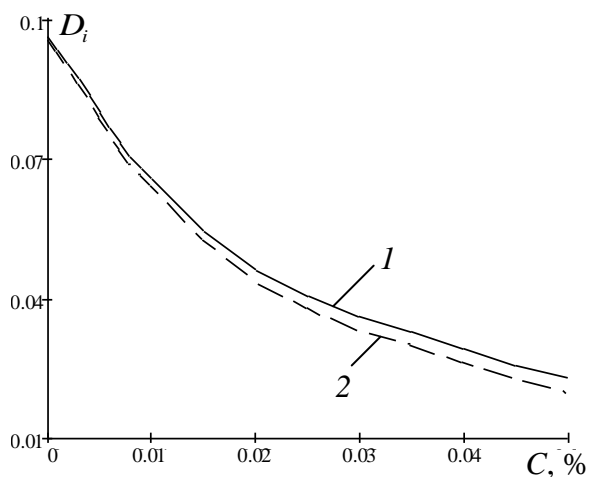


Рисунок 1 – Зависимость интегральной оптической плотности ЭПИ на фотоплёнке «Agfa» от концентрации ФМТ при потенциале верхнего электрода: 1 – отрицательном; 2 – положительном

Таким образом, установлено, что после обработки AgHal-фотослоя с пластинчатыми МК в 0,05 % водном растворе блокиратора подвижности ионов Ag^+ происходит

спад эффективности электрополевой коалесценции атомов металла на ~74 % по сравнению с исходным значением вследствие образования между ионами Ag^+ и молекулами блокиратора прочного и массивного комплекса.

Для топографических исследований полоски из фотоматериалов «Agfa» и «РТ-4ш» погружались на 300 с в раствор отбеливателя, содержащего в литре дистиллированной воды 0,1 г азотнокислого серебра, 9 г дихромата калия и 5 ml 98 % серной кислоты. Его действие на МК AgHal выразалось уничтожением только поверхностных атомов Ag скрытого ЭПИ, без затрагивания глубинных. После экспонирования разнополярными импульсами напряжения фотоматериал обрабатывался по стандартной химико-фотографической методике с использованием проявителя «ID-62». Результаты интегральной денситометрии полученных ЭПИ представлены в таблице 2. Из нее видно, что Ag-кластеры скрытого ЭПИ преимущественно формируются на поверхности только гомогенных по объему МК AgHal независимо от полярности прикладываемого напряжения.

Таблица 2 – Результаты топографических исследований ЭПИ

Вариант эксперимента	Полярность	«Agfa»		«РТ-4ш»	
		D_v	D_i	D_v	D_i
Контроль	+	$0,268 \pm 0,008$	$0,082 \pm 0,002$	$0,503 \pm 0,015$	$0,070 \pm 0,002$
	–		$0,080 \pm 0,002$		$0,093 \pm 0,003$
Эксперимент	+	$0,191 \pm 0,006$	$0,047 \pm 0,001$	$0,313 \pm 0,009$	0,000
	–		$0,068 \pm 0,002$		

В разделе 2.4 показана перспективность привлечения полихромной методики [7] преобразования частиц Ag ЭПИ, заключающейся в чередующихся этапах их окисления и восстановления (например, в SnCl_2), приводящих к диспергированию (дроблению) частиц металла размерами и расстоянием между ними от 25 до 450 nm, что видно по их РЭМ-изображениям (рисунок 2).

Показано, что первое преобразование разрушает кристаллическую структуру Ag (рисунок 2а). Разрушение преимущественно затрагивает кристаллы наибольших размеров, превращая их в нитевидные, которые подобны образующимся при обычном химико-фотографическом процессе (рисунок 2б). Такие нити поглощают свет во всем диапазоне видимого спектра. Однако успевшие сформироваться в некоторых нитях дисперсные частицы Ag размером от 200 до 300 nm обеспечивают на некоторых участках ЭПИ цветные фрагменты красно-оранжевого и оливково-зеленого оттенков в отраженном свете. При этом какие-либо границы цветных полей на изображениях не различаются. Повторное преобразование полихромных ЭПИ приводит к разрушению нитевидного Ag и образованию из него крупных агломератов (преимущественно овальной формы), достигающих 4 – 6 μm . Агломераты состоят из компактно упакованных НЧ металла сферической формы, размерами и расстоянием между ними от 25 до 450 nm (рисунок 2в). Причем на участках ЭПИ с разным распределением электрополевого градиента и полярности доминируют частицы определенных размеров, что и обеспечивает полихромный эффект выделения таких участков. Дальнейший окислительно-восстановительный процесс дважды преобразованного ЭПИ приводит к разрушению агломератов и образованию из них новых, но меньших размеров (порядка 0,5 – 2,0 μm) и иногда образующих шестигранные кольца Ag, что видно из рисунка 2г. Поэтому для дальнейших исследований отбирались только дважды преобразованные ЭПИ, представляющие собой при визуальном рассмотрении совокупность че-

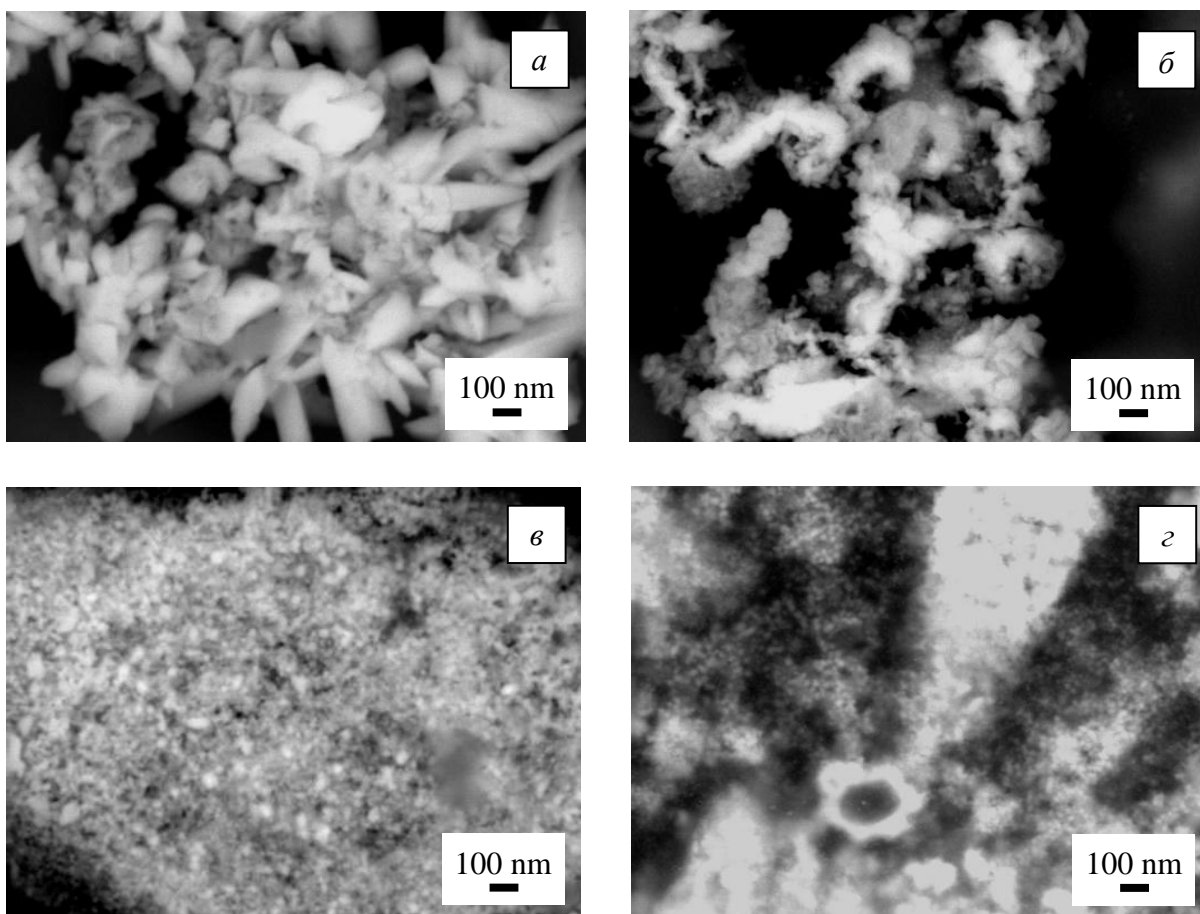


Рисунок 2 – РЭМ-изображения частиц Ag, формирующих ЭПИ:
 (а) – исходные; (б) – однократно преобразованные;
 (в) – двукратно преобразованные; (г) – трехкратно преобразованные

Таблица 3 – Геометрические и колориметрические результаты анализа полихромных ЭПИ

Номер кольца	Ширина кольца, μm	Визуальное восприятие цвета и его наименование	*Доля микро-участков, %	Интенсивность цветовой составляющей		
				R	G	B
Положительная полярность						
1	$24,3 \pm 2,4$	«алый»	100	233	40	1
2	$35,4 \pm 4,5$	«цвет елки»	100	26	72	8
3	$74,0 \pm 7,1$	«красно-буро-оранжевый»	10	200	98	1
		«бордо (красно-бордовый)»	90	169	29	2
4	$625,5 \pm 50,1$	«мурена»	5	24	102	94
		«цвет елки»	60	30	77	10
		«коричневый»	35	118	56	1
5	$29,8 \pm 3,4$	«глубокий оранжевый»	100	200	95	7
Отрицательная полярность						
1	$33,3 \pm 3,0$	«транспортный красный»	100	195	33	2
2	$43,5 \pm 4,2$	«цвет елки»	95	35	60	5
		«цвет блошиного брюшка»	5	98	31	5
3	$98,0 \pm 6,1$	«коричневый»	5	165	62	1
		«глубокий оливково-зеленый»	40	48	42	3
		«розовый лес»	55	95	14	1
4	$333,1 \pm 25,0$	«глубокий оливково-зеленый»	40	28	47	2
		«коричневый»	35	170	73	1
		«розовый лес»	25	109	22	3
5	$27,1 \pm 2,9$	«тициановый»	100	211	40	7

* Указаны ориентировочные величины, определенные визуально

редующихся колец различных цветов с четкими границами. Геометрические и колориметрические характеристики таких колец приведены в таблице 3.

Таким образом, с привлечением полихромной методики преобразования частиц Ag ЭПИ удалось различной цветовой гаммой выделить и доказать действие на атомы Ag электрического поля, создаваемого зарядами межфазной (межслоевой) поляризации. Установлено, что для рентгеновского фотоматериала «Agfa» наиболее эффективным оказываются двойное и тройное преобразование монохромного (черно-белого) ЭПИ в полихромное. В результате чего в полимерной матрице (желатине) образуются крупные агломераты Ag размером от 4 – 5 до 0,5 – 2,0 μm , состоящие из частиц металла размерами от 25 до 450 nm.

В **третьей главе** на основе экспериментальных данных разработана феноменологическая физико-математическая модель кинетики электрополевой коалесценции атомов Ag как в глубине, так и на поверхности МК AgHal размерами от 10^{-8} до 10^{-6} m, распределенных в полимерной матрице – желатине. В **разделе 3.1** на примере фотоэмульсионных МК AgBr и AgBr(I) различного габитуса продемонстрирована возможность применимости уравнения В.И. Оделевского для оценки их диэлектрической проницаемости. С привлечением уравнения П. Дебая определена зависимость диэлектрической проницаемости рассматриваемых кристаллов ϵ_k от температуры в диапазоне 77 – 140 К и 278 – 313 К. При вариациях концентрации в фотоэмульсионных МК AgHal примеси AgI от 0 до 45 %, влагосодержания фотоэмульсии от 0 до 35 % и объемной доли в ней МК от 0,15 до 0,9 показана определяющая роль влияния на ϵ_f двух последних. Разработанная модель включает весьма обширный перечень параметров, вариацией которых возможно управление коалесценцией атомов Ag и, как следствие, ЭПЧ AgHal-фотоматериалов. Этими параметрами являются: радиус r МК AgHal, величина и форма прикладываемого импульса напряжения, температура, химический состав МК и электрофизические свойства фотоэмульсии. Для оценки изменения концентрации атомов Ag решалась система одномерных кинетических уравнений непрерывности, а входящие в них параметры систематизировались путем присвоения каждой частице порядкового номера, в совокупности выраженных через обобщенный индекс i и вспомогательные индексы j , l , η и q . Таким образом, система кинетических уравнений, совместно с уравнением С. Пуассона и соответствующими начальными и граничными условиями принимает вид:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} + \sum_j P_{ij} n_j - n_i \sum_l P_{li}; \quad (1)$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} \pm \mu_\eta n_\eta \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{F'_q n_q}{m_q \gamma_q}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{eZ}{\epsilon_k \epsilon_0} \left(\sum_{v=2(\beta+1)} n_v - \sum_{p=2\beta+1} n_p \right), \quad \beta = 0,1,2,3; \quad (3)$$

$$n_i(x,0) = n_{0i}; \quad (4)$$

$$n_i(0,t) = n_{0i} \exp\left(\pm \frac{\mu_\eta E_k R_d}{D_\eta} - \frac{F'_q R_d}{kT}\right); \quad (5)$$

$$\frac{\partial n_i(r,t)}{\partial r} = n_{0i} \left(\mp \frac{\mu_\eta E_k}{D_\eta} + \frac{F'_q}{kT} \right) \exp \left(\pm \frac{2\mu_\eta E_k [R_d - r]}{D_\eta} - \frac{2F'_q [R_d - r]}{kT} \right); \quad (6)$$

$$F'_q = \begin{cases} F_s = eE_{sk} - \frac{E_k d_q}{a_k}, & q = 12 \\ F = \frac{E_k d_q}{a_k}, & q \neq 12 \end{cases}, \quad (7)$$

где n_i – текущие концентрации частиц, участвующих в процессе коалесценции; J_i – потоки этих частиц; $P_{ij} = \pi n_{0i} r_i^2 v_j$ – вероятности захвата i -ой частицей j -ой частицы, а $P_{li} = \pi n_{0l} r_l^2 v_i$ – вероятности захвата l -ой частицей i -ой частицы. Причем для неподвижных ионов кристаллической решетки ($i=13-15$) с кратностями их зарядов $Z_x = 1$, кинетические уравнения отсутствуют, а $r_{13-15} = \frac{e^2 Z Z_x}{\epsilon_0 \epsilon_k kT}$.

$R_d = \sqrt{\epsilon_k \epsilon_0 kT e^{-2} Z^{-2} \left(\sum_{i=1}^8 n_{0i} \right)^{-1}}$ – дебаевский радиус МК с кратностями заряда входящих в него подвижных ионов $Z=1$, радиусом r_i и их начальной концентрацией

$n_{01-06} = \sqrt{\frac{r}{r_{1-6}}} a_k^{-3} \exp \left\{ -\frac{W_f}{2kT} \right\}$, равновесно образующихся со своими вакансиями при рассматриваемой T в диапазоне 273 – 313 К и энергией протекания этого процесса по Я. Френкелю – $W_f = 1,7 \cdot 10^{-19} - 1,1 \cdot 10^{-18} kT$ J, e – элементарный электрический заряд, k – постоянная Больцмана. Начальные концентрации для электронов и дырок записывались в виде: $n_{07} = n_{08} = (n_{03} + n_{05}) \exp \left\{ -\frac{W_e}{2kT} \right\}$ (причем $n_{05} = \alpha' n_{03}$, где α' – доля при-

меси ионов Γ от Br^- в МК AgHal), а $n_{09} = n_{013} n_{07} k_1 \exp \left\{ -\frac{W_{\text{Ag}}}{2kT} \right\}$ и $n_{010,011} = n_{03,05} \exp \left\{ -\frac{W_e}{2kT} \right\}$ – для соответствующих атомов, где $k_1 = \frac{4}{3} \pi L_a^3$ – константа

реакции межатомного взаимодействия, в которой $L_a = 2,6055 \cdot 10^{-9}$ m – расстояние взаимодействия между ионами Ag^+ внутри МК AgBr , W_{Ag} и W_e – энергии образования глубоких атомов Ag и электронов (дырок) соответственно;

$n_{012} = n_{013} k_2 \left[n_{07} \exp \left\{ -\frac{W_{\text{sAg}}}{2kT} \right\} + n_{\text{s}} \exp \left\{ -\frac{W_{\text{s}}}{2kT} \right\} + n_{\text{Au}} \exp \left\{ -\frac{W_{\text{Au}}}{2kT} \right\} \right]$ – начальная концентрация поверхностных атомов Ag_s с энергией их образования W_{sAg} , где $k_2 = \frac{4}{3} \pi R_d^3$ –

константа реакции взаимодействия между неподвижными ионами Ag_0^+ с электронами и другими частицами-сенситизаторами в поверхностном слое МК AgBr , а n_{s} и n_{Au} – концентрации вводимых ионов серы и золота при сернисто-золотой сенситизации; W_{s} и W_{Au} – энергии адсорбции серы и золота. Постоянная кристаллической

решетки $a_k = (5,77476 \cdot 10^{-10} + \alpha_T \cdot \alpha') \cdot \sqrt[3]{\Omega}$, где коэффициент $\alpha_T = 2,57226(6) \cdot 10^{-13}$ м, $\Omega = (1 + 3\alpha_k + 3\alpha_k^2 \cdot (T - T_R) + \alpha_k^3 \cdot (T - T_R)^2) \cdot (T - T_R)$, $T_R = 298$ К, а коэффициент $\alpha_k = 3,37 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹. Параметры $D_{1-8} = \frac{v_{1-8} n_{01-08}^{-1/3}}{3} \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right)$ и $\mu_{1-8} = \frac{eZD_{1-8}}{kT}$ – диффузии и подвижности частиц массами m со скоростью их теплового движения $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$; $W_k = \frac{\alpha_M e^2 Z_x^2}{4\pi\epsilon_k \epsilon_0 a_k}$ – потенциальная энергия взаимодействия ионов кристаллической решетки AgBr с ее постоянной Маделунга $\alpha_M = 1,7476$; F'_q – силы, действующие на соответствующие атомы с их дипольными моментами d_q и $D_{9-12} = \frac{v_{9-12} a_k}{3} \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right)$ при напряженности поля как в глубине E_k , так и на поверхности МК E_{sk} ; $\gamma_q = \frac{kT}{m_q D_q}$ – коэффициент сопротивления среды; ϕ – потенциал, создаваемый всеми подвижными электрически заряженными частицами МК AgHal; x и t – текущие координата и время. Расшифровка индексов параметров, входящих в уравнения (1) – (7) приведена в таблице 4.

Таблица 4 – Индексы параметров для рассматриваемых частиц

Параметр	Значение индекса				
	i	j	l	η	q
V_{Ag}	1	–	9–11, 13	1	–
Ag^+	2	–	9–12, 14, 15	2	–
Br^-	3	–	9–11, 13	3	–
V_{Br}	4	–	9–11, 14, 15	4	–
I^-	5	–	9–11, 13	5	–
V_I	6	–	9–11, 14, 15	6	–
e	7	–	9–13	7	–
h	8	–	9–12, 14, 15	8	–
Ag	9	1–11	10, 11	–	9
Br	10	1–11	9, 10	–	10
I	11	1–11	9, 11	–	11
Ag_s	12	2, 7, 8, 12	–	–	12
Ag_0^+	13	–	–	–	–
Br_0^-	14	–	–	–	–
I_0^-	15	–	–	–	–

В разделе 3.2 приведены результаты физико-математического моделирования. На их основе показано и экспериментально подтверждено, что при односекундном электрополевым воздействии эффективность коалесценции поверхностных атомов Ag в МК AgHal может возрастать в очень узком диапазоне изменения температуры 6 К (298 – 292 К), либо замещением в МК 5 % ионов Br^- ионами I^- , а также вариацией

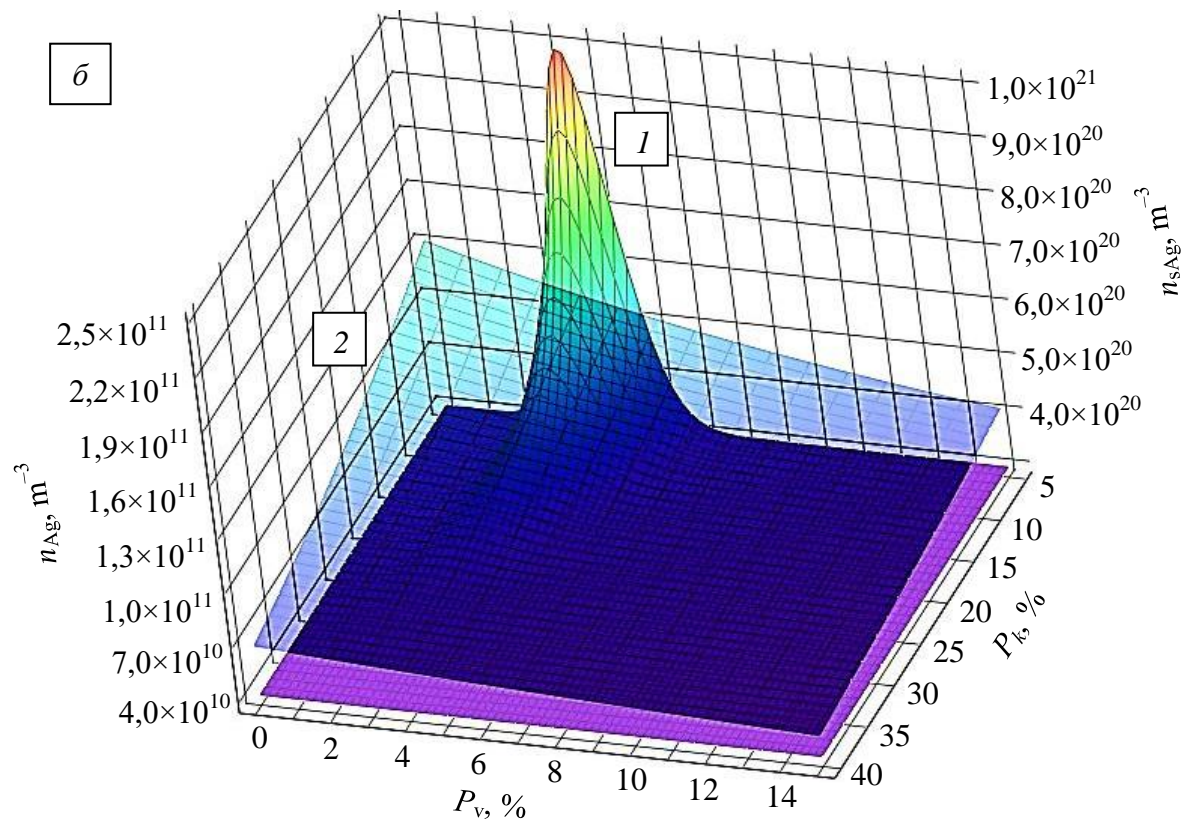
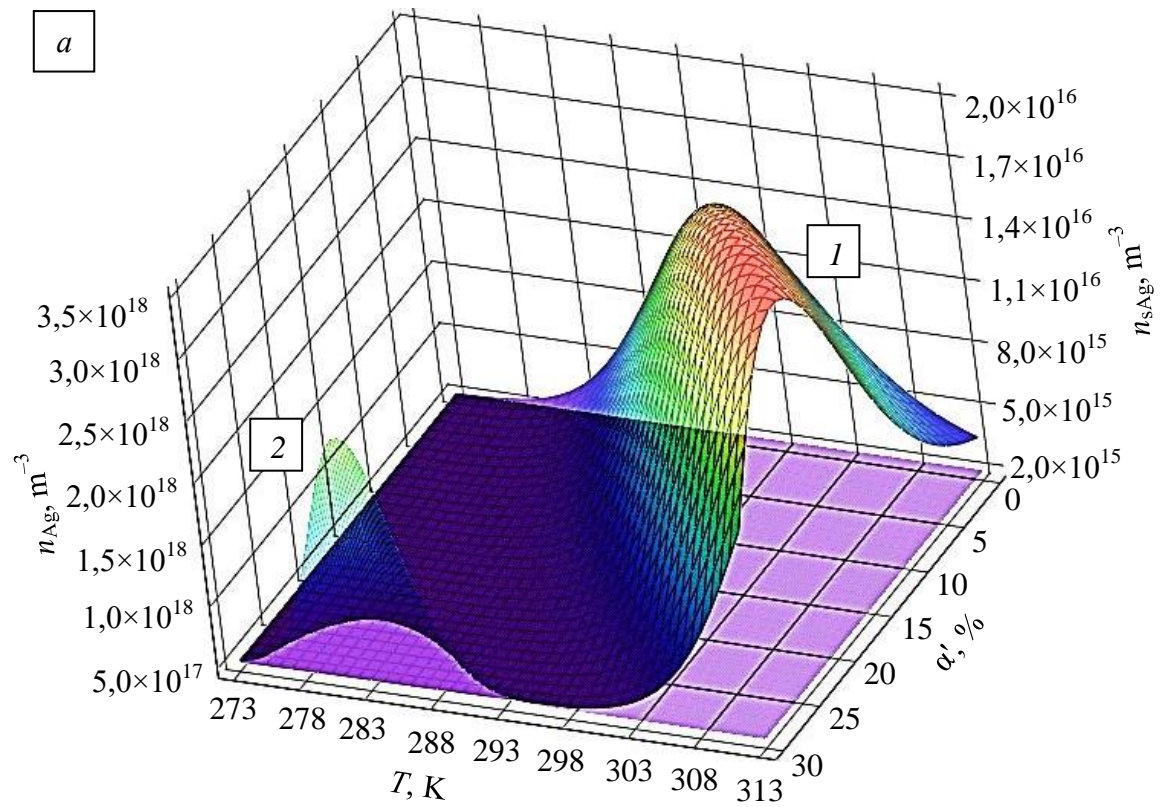


Рисунок 3 – Изменение концентраций поверхностных (1) и глубинных (2) атомов Ag в МК AgNaI в зависимости: от T и доли анионных примесей α' в виде ионов Γ при $P_k = 30$ % и $P_v = 7,5$ % (а); от P_k и P_v при $T_R = 298$ К и $\alpha' = 0$ % (б)

влажностерержания фотоэмульсии в диапазоне от 3 до 8 % или концентрации содержащихся в ней МК AgHal от 5 до 30 %. Начиная с температуры 288 К и повышением концентрации ионов Г от 23 до 30 %, существенный вклад в коалесцентно-электрополевой процесс вносят глубинные атомы Ag, максимум концентрации которых приходится на 282 К (см. рисунок 3). Кроме того, выявлено повышение эффективности агломерации атомов Ag на переменном напряжении частотой 50 Hz.

Раздел 3.3 посвящен экспериментальной проверке результатов физико-математического моделирования. Для практически значимых ситуаций на промышленно выпускаемых фотоэмульсионных МК AgHal (типа «ЭФМ»), в которых доля анионных примесей Г от ионов Вг⁻ составляет 0, 5 и 45 %, экспериментально показана корреляция изменения *D* ЭПИ с результатами физико-математического моделирования (таблицы 5 и 6).

Таблица 5 – Результаты термовлияния на формирование ЭПИ при напряжении (1,00 ± 0,01) kV

Фотоматериал	Полярность	Оптическая плотность ЭПИ		Размер ЭПИ, 10 ⁻³ m		«Эффект влияния»	
		<i>D</i> ₀	<i>D</i> '	<i>L</i> ₀	<i>L</i> '	ξ	χ
«Agfa»	+	2,48	4,69	1,73	2,77	0,89	0,60
	-	0,84	3,15	0,65	1,03	2,75	0,58
«Retina»	+	2,21	3,07	1,83	2,06	0,39	0,13
	-	2,42	3,00	1,15	1,25	0,24	0,09
«ЭФМ-0»	+	0,32	1,68	0,85	1,02	4,25	0,20
	-	0,30	2,40	0,55	0,61	7,00	0,11

Таблица 6 – Результаты влияния анионных примесей в МК AgHal на формирование ЭПИ при *T_R* = 298 К

Фотоматериал	Полярность	Оптическая плотность ЭПИ	Размер ЭПИ, 10 ⁻³ m	* «Эффект влияния»	
				ξ	χ
Амплитуда импульса напряжения (1,00 ± 0,01) kV					
«ЭФМ-0»	+	0,32	0,85	-	-
	-	0,30	0,55	-	-
«ЭФМ-5»	+	0,61	0,97	0,91	0,14
	-	0,45	0,75	0,50	0,36
«ЭФМ-45»	+	0,13	1,17	-0,59	0,38
	-	0,02	0,67	-0,93	0,22
Амплитуда импульса напряжения (1,50 ± 0,01) kV					
«ЭФМ-0»	+	0,56	1,80	-	-
	-	0,43	1,05	-	-
«ЭФМ-5»	+	2,97	2,00	4,30	0,11
	-	1,63	1,50	2,79	0,43
«ЭФМ-45»	+	0,22	2,03	-0,61	0,13
	-	0,18	1,20	-0,58	0,14
* «Эффект влияния» оценивался относительно параметров ЭПИ, сформированных на фотоэмульсионной пленке «ЭФМ-0» при заданном напряжении					

Для выявления различий между опытными и контрольными образцами проводилась оценка «эффекта влияния» исследуемого фактора воздействия на оптическую плотность ЭПИ ξ и их размеры χ по формулам: $\xi = (D' - D_0)/D_0$ и $\chi = (L' - L_0)/L_0$, где *D*₀ и *D*' – исходная оптическая плотность ЭПИ и измеренная при исследуемом фак-

торе воздействия, а L_0 и L' – соответственно размеры ЭПИ, измеренные при тех же условиях. Установлено, что наибольшая эффективность коалесцентно-электрополевого процесса и соответственно ЭПЧ достигается при криотермическом воздействии для фотопленки «ЭФМ-0», содержащей беспримесные МК AgBr, а при $T_R = 298$ К – для фотопленки «ЭФМ-5» с 5 % содержанием ионов Г в МК. На примере фотопленки «Agfa» экспериментально установлено снижение пороговой величины напряженности переменного (50 Hz) электрического поля до $1,7 \cdot 10^5$ V/m относительно ее значения для постоянного поля.

В четвертой главе приводятся прикладные аспекты использования процессов электрополевого коалесценции атомов Ag в МК его галогенидов. В разделе 4.1 описана методика дистантной ЭПВ изделий микро-, оптоэлектроники и фотоники и разработанное устройство для ее реализации – «Электрополевого сканер», а раздел 4.2 посвящен методике полихромно-электрополевого визуализации на примере СММЛ и результатам спектрально-оптического анализа их полихромных ЭПИ (рисунок 4).

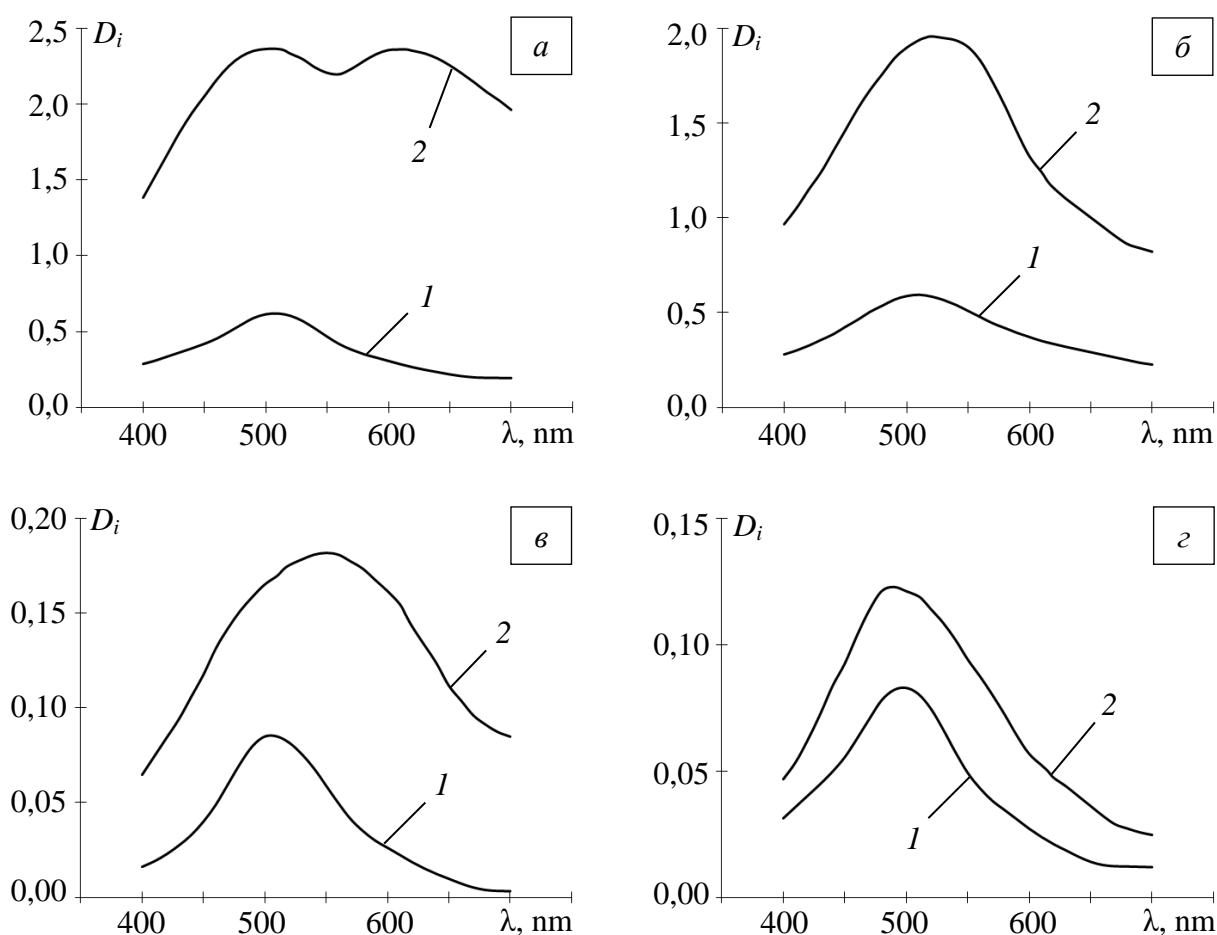


Рисунок 4 – Спектры поглощения отдельных участков полихромных ЭПИ СММЛ при положительной (1) и отрицательной (2) полярностях напряжения на AgHal-фотоматериалах: «Agfa»: (а) – образец №1, (б) – образец №2; «Retina»: (в) – образец №1, (г) – образец №2

В разделе 4.3 приводится описание электрополевого дефектоскопии (ЭПД) на примере кремниевых (Si) преобразователей оптического излучения – ФЭП. Впервые показана возможность их бесконтактной ЭПВ, а также тонких пластин моно-

кристаллического Si. В отличие от визуального, оптико-микроскопического, рентгенографического (*R*) и термографического контроля, ЭПД позволила выявить в приповерхностном слое названных объектов скрытые дефекты, маскированные различными слоями в технологическом процессе нанесения на Si при производстве изделия (рисунки 5 и 6).

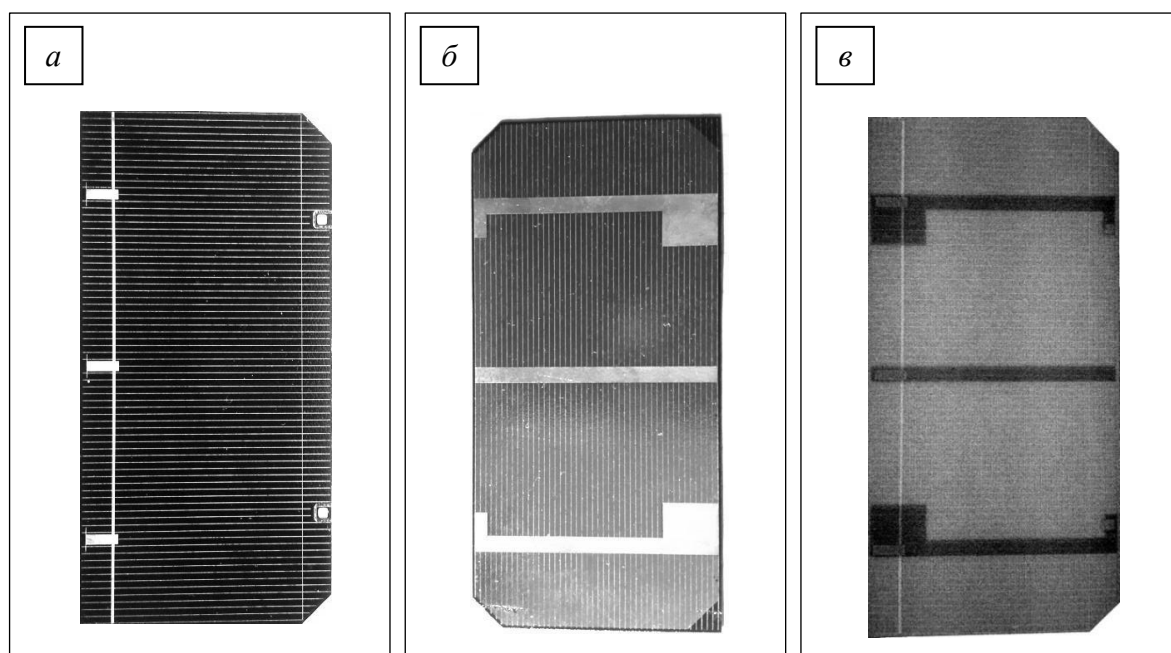


Рисунок 5 – Изображения ФЭП: фронтальная сторона (*a*), тыльная сторона (*б*) (*a* и *б* – оптические изображения), *R*-изображение (*в*)

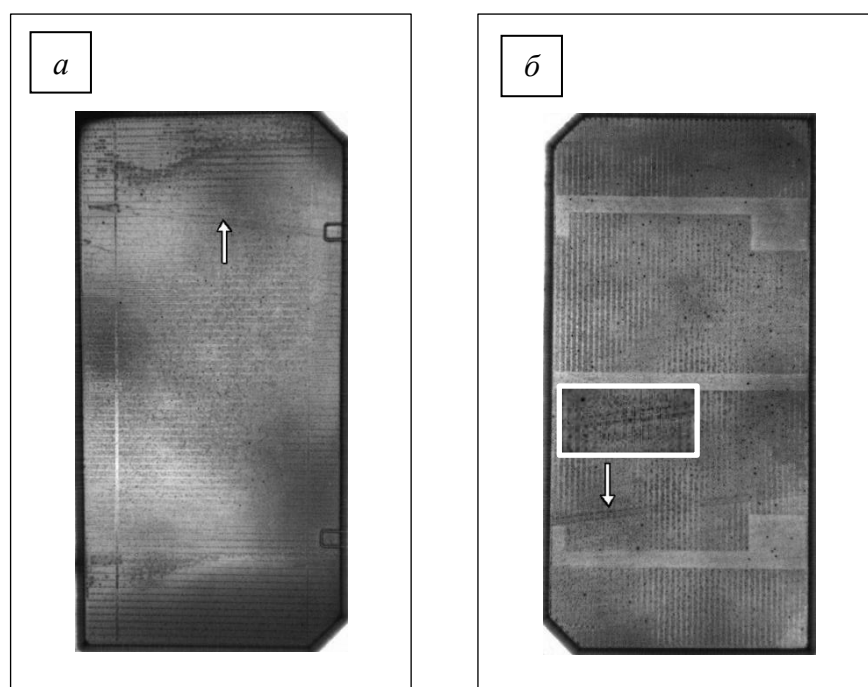


Рисунок 6 – Электрополевые изображения ФЭП: фронтальная сторона (*a*); тыльная сторона (*б*)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 На современных AgHal-фотоматериалах для рентгенографии обнаружена наибольшая эффективность реализации ЭТГ-эффекта, носящая пороговый характер. На AgHal-фотослое материала «Agfa» он начинается при напряженности постоянного электрического поля $3,4 \cdot 10^5$ V/m, а на материале «РТ-4ш» – при $4,0 \cdot 10^5$ V/m. В случае переменного поля частотой 50 Hz его пороговое значение оказывается меньше и составляет $1,7 \cdot 10^5$ V/m для фотоматериала «Agfa». Показано, что не все выбранные для исследований AgHal-фотослои при плотном контакте с полусферическим электродом позволяют регистрировать формирование агломератов Ag без протекания газоразрядных процессов, мешающих анализу и интерпретации результатов. Исключить проявление ионизационных процессов в газе (воздухе) удастся при создании воздушного промежутка величиной порядка 10^{-4} m между фотослоем и высокопотенциальным электродом, обеспечивая в нем напряженность поля, недостаточную для начала развития газоразрядных процессов, но обеспечивающую электрополевою агломерацию Ag на фотоэмульсионных МК. Предложены сенситометрические параметры для оценки электрополевого воздействия на AgHal-фотоматериалы: «электрополевая экспозиция», «интегральная электрополевая чувствительность», «электрополевая широта» и «электрополевой градиент контрастности». Установлены условия эффективности коалесцентно-электрополевого процесса в МК AgHal, заключающиеся в определенной

сбалансированности σ_p , ε_p и σ_f , ε_f , подчиняющейся условию $0,09 \leq \sqrt{\frac{\sigma_p \varepsilon_f}{\sigma_f \varepsilon_p}} \leq 0,23$

при наличии воздушного промежутка толщиной до $2 \cdot 10^{-4}$ m. На его основе определен AgHal-фотоматериал для рентгенографии, обладающий в настоящее время рекордно высокой ЭПЧ, достигающей порядка 331 (J·m⁻²·s)⁻¹.

2 Для исследуемых AgHal-фотослоев, содержащих МК AgHal разной формы, впервые установлены диапазоны величин напряженности постоянного электрического поля, при которых характерно существенное влияние полярности прикладываемого напряжения на эффективность коалесценции атомов Ag: для пластинчатых фотоэмульсионных МК AgHal ядерно-лучевой структуры материала «Agfa» он составляет от $3,4 \cdot 10^5$ до $5,3 \cdot 10^5$ V/m, а для гомогенных по объему МК сферической формы материала «РТ-4ш» – от $4,0 \cdot 10^5$ до $5,2 \cdot 10^5$ V/m. Для МК последней формы выявлено преимущественное распределение агломератов Ag на поверхности кристалликов независимо от полярности прикладываемого напряжения. Впервые установлено, что после обработки AgHal-фотослоя с пластинчатыми МК в 0,05 % водном растворе блокиратора подвижности ионов Ag⁺ происходит спад эффективности электрополевою коалесценции атомов металла на ~74 % по сравнению с исходным значением вследствие образования между ионами Ag⁺ и молекулами блокиратора прочного и массивного комплекса. Показано, что эффективные восстановители Ag в различном сочетании друг с другом оказывают дифференцированное действие на образованные при разнополярном напряжении кластеры Ag (центры скрытого ЭПИ) в преимущественной зависимости от морфологии МК AgHal. Выявлены особенности этого действия на пластинчатые МК AgHal, заключающиеся в отсутствии существенных различий оптических плотностей образованных агломератами Ag ЭПИ при разнополярных импульсах.

3 Разработана феноменологическая физико-математическая модель кинетики электрополевою коалесценции атомов Ag как в глубине, так и на поверхности МК AgHal размерами от 10^{-8} до 10^{-6} m, учитывающая многие физические параметры компонент, входящих в дисперсную композицию. С ее помощью продемонстрирована возмож-

ность управления поатомной сборкой металла за счет вариации многих макро- и микропараметров. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что при односекундном электрополевым воздействием эффективность коалесценции поверхностных атомов Ag в МК AgHal может возрастать при уменьшении температуры с 298 до 292 К, либо замещением в МК 5 % ионов Br⁻ ионами I⁻, а также вариацией влагосодержания фотоэмульсии в диапазоне от 3 до 8 % или концентрации содержащихся в ней МК AgHal от 5 до 30 %. Начиная с температуры 288 К и повышением концентрации ионов I⁻ от 23 до 30 %, существенный вклад в коалесцентно-электрополевым процесс вносят глубинные атомы Ag, максимум концентрации которых приходится на 282 К. Выявлена определенная корреляция между оптической плотностью ЭПИ и их размерами при разнополярных импульсах напряжения: независимо от термического или анионно-примесного фактора воздействия при импульсе какой-то одной полярности изменение оптической плотности оказывается меньше изменения размеров ЭПИ, и, наоборот, при импульсе противоположной полярности.

4 С помощью полихромного преобразования агломератов Ag впервые продемонстрирована возможность выделения различной цветовой гаммой градиентов электрополевого воздействия на фотоэмульсионные МК AgHal зарядов межфазной поляризации. С привлечением сильных химических восстановителей достигнуты условия, исключающие необходимость использования оптически непрозрачных подложек при рассмотрении полихромных ЭПИ в отраженном свете. Установлено, что для агломератов Ag, сформированных в МК AgHal рентгеновского материала «Agfa», наиболее эффективным оказываются двойное и тройное преобразование монохромного ЭПИ в полихромное, в результате чего образуются крупные агломераты Ag размером от 0,5 до 5,0 μm и состоящие из НЧ металла размером от 25 до 450 nm. Выявлено, что в процессе формирования полихромных ЭПИ образуются НЧ Ag и их агломераты со сложным геометрическим строением и нанодисперсным составом. Это создает условия для сложного характера взаимодействия с ними электромагнитного излучения видимого диапазона спектра, зависящего не только от размеров частиц, но и от их формы, взаимного расположения, а также присутствия фракций частиц Ag других размеров. На примере изделий фотоники – СММЛ впервые показана возможность ЭПВ их монохромных изображений на AgHal-материалах «Agfa» и «Retina» с последующим преобразованием в полихромные без использования каких-либо красителей или красящих пигментов. Это позволило выделить характерные детали исследованных изделий и особенности образования ЭПИ при разных полярностях прикладываемого напряжения: независимо от вида материала и его ЭПЧ все «отрицательные» ЭПИ СММЛ имеют более высокую D и насыщенную окраску по сравнению с «положительными» изображениями. Спектрально-оптическим методом выявлена корреляция между D полихромных ЭПИ и максимумом спектров их поглощения: с ростом первого параметра величина второго смещается в более длинноволновую область, а при $D > 2$ в спектрах наблюдается два максимума, отстоящих друг от друга почти на 100 nm. Установлено правило в получении полихромных ЭПИ, предназначенных для анализа в отраженном и проходящем свете: для первого варианта анализа исходное монохромное изображение, сформированное НЧ Ag, должно обладать высокой оптической плотностью ($D \geq 1,5$) и контрастностью, а его преобразование в полихромное – вестись в сильных восстановителях, эффективно повышающих исходную D ЭПИ не менее чем в 1,3 раза. Второй вариант требует получения монохромных ЭПИ с исходной $D < 1$, а их преобразование в полихромные не должно приводить к превышению данного значения оптической плотности.

5 На основе установленных закономерностей коалесцентно-электрополевого процесса агломерации атомов Ag в МК его галогенидов разработана методика дистантной ЭПВ и устройство для ее реализации – «Электрополевой сканер». Впервые с его помощью продемонстрирована возможность бесконтактной визуализации изделий микроэлектроники и фотоники на предмет скрытых технологических дефектов с использованием фотоматериалов с вышеуказанной сбалансированностью σ_p, ε_p и σ_f, ε_f .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для результатов диссертационных исследований

1. Шишканов, О. Н. Кинетическая модель коалесценции атомов серебра в микрокристаллах его галогенидов под действием электрического поля [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 8. – Ч. 3. – С. 607–613.

2. Шишканов, О. Н. Химико-фотографические исследования процессов электрополевой коалесценции атомов серебра в микрокристаллах его галогенидов [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко, Н. А. Яковенко // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. – 2015. – № 2. – С. 89–100.

3. Шишканов, О. Н. Технология полихромного выделения градиентов электрического поля на электрополевых изображениях, сформированных частицами серебра [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. – 2018. – № 2. – Т. 15. – С. 94–101.

4. Шишканов, О. Н. Полихромно-электрополевая визуализация изделий фотоники на основе оптического стекла [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // *Фотоника*. – 2018. – Т. 12. – № 4 (72). – С. 436–441.

5. Шишканов, О. Н. Влияние термического и анионно-примесного факторов на электрополевую коалесценцию атомов серебра в микрокристаллах его галогенидов [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2019. – Т. 21. – № 2. – С. 313–327.

6. Шишканов, О. Н. Электрополевая дефектоскопия полупроводниковых фотопреобразователей в режиме бесконтактного сканирования [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // *Прикладная физика*. – 2019. – № 4. – С. 93–97.

Публикации в других изданиях

7. Шишканов, О. Н. Регистрация электротопографического эффекта на галогенсеребряных материалах для рентгенографии [Текст] / О. Н. Шишканов // *Матер. Международной молодежной науч. конфер. «Поколение будущего: Взгляд молодых ученых»*. – Курск, 2012. – Т. 2. – С. 253–256.

8. Богачев, Н. Е. Источник высоковольтного напряжения для электротопографии [Текст] / Н. Е. Богачев, О. Н. Шишканов, А. М. Третьяков [и др.] // *Сб. матер. I Междунар. научно-практич. конфер. «Достижение вузовской науки»*. – Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 116–120.

9. Шишканов, О. Н. Электрополевая чувствительность галогенсеребряной фотопленки Agfa [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // *II Всероссийская конферен-*

ция по фотонике и информационной оптике. – Сб. науч. тр. – М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 240-241.

10. Шишканов, О. Н. Физико-математическая модель электротопографического эффекта на галогенсеребряных фотоматериалах [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Сб. матер. V Междунар. научно-практич. конфер. «Достижения вузовской науки». – Новосибирск: ЦРНС, 2013. – С. 119–124.

11. Шишканов, О. Н. К вопросу о применимости дебаевского радиуса при физико-математическом моделировании коалесцентных процессов в фотоэмульсионных нанокристаллах галогенидов серебра [Текст] / О. Н. Шишканов // Сб. статей Междунар. научно-практич. конфер. «Актуальные проблемы современной науки». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2013. – Ч. 2. – С. 317–321.

12. Шишканов, О. Н. Коалесценция атомов серебра в смешанных микрокристаллах бромидистого серебра при различных напряженностях электрического поля [Текст] / О. Н. Шишканов // Сб. матер. IX Междунар. научно-практич. конфер. «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты». – Новосибирск: ЦРНС, 2013. – С. 197–201.

13. Шишканов, О. Н. Влияние электропроводности желатины на электрополевою коалесценцию поверхностных атомов серебра фотоэмульсионных микрокристаллов его смешанных галогенидов [Текст] / О. Н. Шишканов // Сб. матер. XXVI Междунар. научно-практич. конфер. «Наука и современность – 2013». – Новосибирск: ЦРНС, 2013. – Ч. 2. – С. 53–57.

14. Шишканов, О. Н. О применимости уравнения Оделевского для оценки диэлектрической проницаемости смешанных микрокристаллов галогенидов серебра [Текст] / О. Н. Шишканов, Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Сб. матер. X Междунар. научно-практич. конфер. «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты». – Новосибирск: ЦРНС, 2014. – С. 202–206.

15. Шишканов, О. Н. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости галогенсеребряных фотоэмульсий с различным влагосо-держанием [Текст] / О. Н. Шишканов, Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко // Сб. матер. X Междунар. научно-практич. конфер. «Приоритетные научные направления: от теории к практике». – Новосибирск: ЦРНС, 2014. – С. 102–106.

16. Шишканов, О. Н. О моделировании электротопографического эффекта в низкочастотном электрическом поле [Текст] / О. Н. Шишканов // Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности. – Сб. науч. тр. по матер. Междунар. научно-практ. конфер. – Тамбов: ООО «Консалтинговая компания ЮКОМ», 2014. – Ч. 11. – С. 156-157.

17. Шишканов, О. Н. О высокой электролевой чувствительности рентгеновской фотопленки «Agfa» [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты. – Сб. науч. тр. по матер. Междунар. научно-практ. конфер. – Тамбов: ООО «Консалтинговая компания ЮКОМ», 2014. – Ч. 8. – С. 170-171.

18. Шишканов, О. Н. О высокой чувствительности рентгеновской фотопленки «Agfa» к низкочастотному электрическому полю [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Сб. матер. XI Междунар. научно-практич. конфер. «Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований». – Новосибирск: ЦРНС, 2014. – С. 124–128.

19. Овеченко, Д. С. Электросхема для работы ртутно-контактного термометра в термодинамическом равновесии [Текст] / Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко,

О. Н. Шишканов // Наука и образование в XXI веке. – Сб. науч. тр. по матер. Междунар. научно-практ. конфер. – Тамбов: ООО «Консалтинговая компания ЮКОМ», 2014. – Ч. 9. – С. 89-91.

20. Овеченко, Д. С. Термостат на ртутно-контактном термометре [Текст] / Д. С. Овеченко, О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Сб. матер. II Междунар. молодежной научно-практич. конфер. «Научные исследования и разработки молодых ученых». – Новосибирск: НГТУ, 2014. – С. 108–112.

21. Шишканов, О. Н. Испытания электрополевого сканера [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Перспективы развития науки и образования. – Сб. науч. тр. по матер. Междунар. научно-практ. конфер. – Тамбов: ООО «Консалтинговая компания ЮКОМ», 2014. – Ч. 12. – С. 168-169.

22. Шишканов, О. Н. О топографии оптических центров формирования электрополевых изображений на галогенсеребряной фотопленке Agfa [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике. – Сб. науч. тр. – М.: НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 296-297.

23. Шишканов, О. Н. Моделирование электрополевой дефектоскопии стеклянных матриц микролинз [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Современные тенденции развития науки и технологий. Сб. науч. тр. по матер. VI Междунар. научно-практ. конфер. – Белгород: ИП Ткачева Е. П., 2015. – № 6. – Ч. 1. – С. 79–82.

24. Сабайдаш, С. Ю. Получение оптически активных кластеров серебра и полихромных изображений электрического поля на их основе [Текст] / С. Ю. Сабайдаш, О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Матер. научно-практич. конфер. студентов и аспирантов физико-технического факультета ФГБОУ ВО «КубГУ». – Краснодар: КубГУ, 2017. – С. 80–86.

25. Сабайдаш, С. Ю. Технология полихромного выделения оптических градиентов на электрополевых изображениях из частиц серебра [Текст] / С. Ю. Сабайдаш, А. П. Бойченко, О. Н. Шишканов // VII Международная конференция по фотонике и информационной оптике. – Сб. науч. тр. – М.: НИЯУ МИФИ, 2018. – С.538–539.

26. Шишканов, О. Н. Полихромно-электрополевая визуализация стеклянных матриц микролинз на рентгеновской фотопленке «Retina» [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Научный альманах. – 2018. – № 10-2 (48). – С. 91–98.

27. Шишканов, О. Н. Бесконтактная электрополевая визуализация монокристаллического кремния и фотопреобразователей на его основе [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Научный альманах. – 2018. – № 10-2 (48). – С. 87–90.

28. Шишканов, О. Н. Электрополевая визуализация оптически непрозрачных изделий фотоники [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко // Научный альманах. – 2019. – № 4-2 (54). – С. 98–109.

29. Шишканов, О. Н. Полихромно-электрополевая визуализация изделий фотоники. Лабораторный практикум. Часть 1. Получение и оптические свойства монохромных электрополевых изображений: учебно-методическое пособие [Текст] / О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко. – Тамбов: ООО «Консалтинговая компания ЮКОМ», 2019. – 88 с.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутяков, Ю. А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы [Текст] / Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин [и др.] // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – №3. – С. 242–269.
2. Степанов, А. Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации [Текст] / А. Л. Степанов // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – Вып. 2. – С. 1–12.
3. Андреева, О. В. Синтез и оптические свойства гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле [Текст] / О. В. Андреева, А. И. Сидоров, Д. И. Стаселько [и др.] // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – Вып. 6. – С. 1215–1219.
4. Кравцов, А. Е. Электротопографический эффект в фотоэмульсиях и его применение [Текст] / А. Е. Кравцов, В. А. Пипа, М. А. Резников [и др.] // Труды ФИАН. – 1981. – Т. 129. – С. 13–65.
5. Гречко, Г. М. Современные достижения космонавтики [Текст] / Г. М. Гречко // Серия Космонавтика, астрономия. – Сб. статей. – М.: Знание, 1983. – № 12. – С. 3–32.
6. Августинович, К. А. Основы фотографической метрологии [Текст] / К. А. Августинович – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 288 с.
7. Свиридов, В. В. Получение полихромных изображений на галогенсеребряных фотослоях [Текст] / В. В. Свиридов, В. Д. Сташенок, Г. А. Браницкий [и др.] // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1987. – № 1. – С. 82–85.