

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

ФИЗИКА

3/1984

Издается ежемесячно с 1967 г.

П. А. Кондратенко,
М. В. Курик

**ФОТОГРАФИЯ
БЕЗ СЕРЕБРА**

Издательство «Знание» Москва 1984

ББК 37.91

К 64

Авторы — сотрудники Института физики АН УССР;
КОНДРАТЕНКО Петр Алексеевич — кандидат физико-математических наук;

КУРИК Михаил Васильевич — доктор физико-математических наук.

Рецензент: Моносов Я. А., доктор физико-математических наук.

Кондратенко П. А., Курик М. В.

К 64 Фотография без серебра. — М.: Знание, 1984. — 64 с. — (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика»; № 3).

11 к.

Невозможно представить себе научно-технический прогресс без записи и отображения информации. Авторы рассказывают об основных методах записи изображений на новых материалах, которые не содержат соединений серебра, об их основных фотографических характеристиках в сравнении с обычными галлондио-серебряными материалами. Приведены примеры использования новых способов записи изображений на бессеребряных материалах. Обсуждаются ограничения, проблемы, перспективы развития бессеребряной фотографии.

Бронюра рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся проблемами современной физики.

2803080000

**ББК 37.91
6П9.7**

© Издательство «Знание», 1984 г.

СВЕТ И ВЕЩЕСТВО

В основе методов записи изображения (информации) на светочувствительных материалах, содержащих как серебро, так и несеребряные материалы, лежат фотохимические и фотофизические процессы, происходящие при взаимодействии электромагнитного излучения со средой.

Галогениды серебра под действием света разлагаются с выделением серебра и галогена — происходит химическая реакция — фотолиз. Первичные продукты реакции — центры скрытого изображения — представляют собой мелкие частицы серебра и визуально не наблюдаются. Видимыми они становятся только после проявления, когда в результате химических реакций размеры мелких серебряных частиц увеличиваются.

Экспериментально выделение фотолитического серебра в кристаллах галогенидов серебра можно обнаружить непосредственно, например, с помощью электронной микроскопии, а также по изменениям физических характеристик слоя, например, по увеличению его диэлектрической проницаемости. Количество фотолитического серебра пропорционально числу поглощенных фотонов. Квантовый выход фотолиза, который определяется как отношение числа образовавшихся атомов серебра к числу поглощенных фотонов, составляет 0,1—0,5. При добавлении к галогенидам серебра акцепторов электронов, например нитрата натрия, квантовый выход фотолиза заметно возрастает и приближается к единице.

Теория фотолиза галогенидов серебра была впервые предложена Г. Герни и Дж. Моттом в 1938 г. В соответствии с этой теорией при поглощении решеткой фотонов освобождаются электроны, которые затем захватываются примесными центрами, представляющими собой частицы серебра или сернистого серебра, и превра-

щают их в отрицательные ионы. Стягиваясь к примесным центрам, подвижные межузельные ионы серебра образуют частицы серебра, которые вырастают сначала до размеров центров скрытого изображения, а затем визуализируются путем проявления.

Идея Герни и Мотта о том, что фотолитз начинается с освобождения электронов, а фотолитическое серебро образуется в местах их закрепления, подтвердилась многочисленными экспериментальными исследованиями. Эти физические идеи лежат в основе современных представлений теории фотографического процесса на слоях, содержащих соли серебра. В рамках этой теории делаются попытки более конкретного рассмотрения физических механизмов образования центров изображения и их свойств, объясняющих различные особенности свойств фотографических серебряных слоев.

Основным процессом записи изображения на слоях серебра является взаимодействие квантов света с кристаллами галогенидов серебра. Сами процессы, которые происходят в светочувствительном слое как в твердотельной среде, могут быть и чисто физическими, и химическими. По своей природе практически все такие фотофизические и фотохимические процессы в твердых телах весьма общи и проявляются в светочувствительных системах как содержащих, так и не содержащих серебро. Для описания процессов записи изображений на не-серебряных светочувствительных материалах рассмотрим подробнее взаимодействие света с твердым телом.

Химическая связь в твердых телах. Все вещества в природе разделяются на две большие группы — неорганические, состоящие из атомов или ионов, и органические, состоящие из молекул. Удерживаются атомы в кристаллической или молекулярной структуре благодаря химическим связям между атомами. В зависимости от электронной структуры взаимодействующих атомов проявляются различные химические связи между ними. Основные типы химической связи в твердых телах следующие: ионная, ковалентная, смещенная или ионно-ковалентная, металлическая, ван-дер-ваальсова и водородная.

Ионную связь легко проиллюстрировать на примере соединения Na и Cl. Атом Na имеет на верхней орбите один электрон (валентный), а атом Cl — семь. Известно, что атомы образуют устойчивые соединения, если

их электронные оболочки заполнены. Атом Na может быть стабильным в *s*-состоянии, но для этого он должен иметь два валентных электрона, а у него есть только один; атому же Cl недостает одного электрона для заполнения *p*-орбиты. Поэтому атому натрия легче отдать свой электрон атому хлора, тогда заряд у атома Na будет положительным, а у Cl — отрицательным. Между такими двумя разноименными зарядами возникнет обычное электростатическое притяжение, и они образуют соединение с ионной связью.

Ковалентная связь предполагает обобществление валентных электронов взаимодействующих атомов и образование коллективных насыщенных связей, стабилизирующих структуру. Примером такой связи является, например, кристалл Ge (4-я группа Периодической системы Д. И. Менделеева). Атомы Ge стабильны в таком состоянии, при котором на верхней орбите находится восемь электронов, реально же у него их только четыре. Поэтому при химическом взаимодействии таких атомов каждый атом германия «берет» от ближайших четырех соседей по одному электрону в частичное пользование и в свою очередь каждому из них «отдает» по одному электрону. В результате для каждого из взаимодействующих атомов электронные орбиты насыщаются. Максимальная вероятность нахождения двух электронов, образующих ковалентную связь, будет между атомами. Это означает, что ковалентная связь характеризуется направленностью в трехмерном пространстве.

Для многих соединений часто реализуется химическое взаимодействие, представляющее собой частично ионную, частично ковалентную связь, которая и называется смешанной химической связью. Примером такого типа связи могут быть бинарные полупроводниковые соединения группы II—VI.

В металлах химическая связь осуществляется благодаря взаимодействию между свободными электронами, которые представляют собой коллективизированные валентные электроны взаимодействующих атомов, и ионным остовом атомов решетки. По образному представлению Я. И. Френкеля, ионы «плавают» в электронной жидкости, как в масле. Примером кристаллов с металлическим типом химической связи могут быть металлы щелочных элементов, железо и др.

Если кристалл образован из молекул, которые сами

электрически нейтральны и могут иметь только постоянные или наведенные дипольные моменты, то взаимодействие между такими молекулами имеет диполь-дипольную природу. Вследствие взаимодействия между такими диполями в органических соединениях возникает химическая связь, называемая ван-дер-ваальсовой, или остаточной. Примером таких кристаллов являются ароматические соединения (бензол, нафталин, антрацен и др.).

Наконец, в кристаллах, преимущественно состоящих из биологических молекул, реализуется еще один тип химической связи — водородная связь. Атом водорода, входящий в состав молекулы, может образовывать химическую связь с атомами, обладающими большим сродством к электрону (энергией связи электрона с нейтральным атомом), например, с атомом кислорода или азота, принадлежащим той же или другой молекуле, но не связанным с атомом водорода другим типом взаимодействия. Такая связь может существовать лишь при уменьшенной электронной плотности на атоме водорода. Водородная связь слабая, однако в физических свойствах ее проявление весьма существенно. Примерами веществ, для которых характерен такой тип связи, могут быть аминокислоты, белки и другие биологические молекулы.

По типу химической связи в твердых телах можно классифицировать все вещества как ионные, ковалентные, ионно-ковалентные, металлы, органические (молекулярные) кристаллы и вещества с водородной связью.

Энергетическая структура твердых тел. Из сказанного выше следует, что в основе химической связи лежит электронная структура взаимодействующих атомов, особенно электронов, находящихся на внешних, валентных электронных оболочках. Взаимодействие атомов ведет к частичному или даже полному изменению электронной структуры каждого индивидуального атома, что важно при рассмотрении физических свойств твердых тел, в том числе и их реакции на действие электромагнитного излучения.

Прежде всего в процессе образования кристаллов из атомов каждый электронный уровень изолированного атома кристалла вырождается в зону энергетических состояний, число которых равно числу атомов в кристалле. В зависимости от того, свободен или занят электроном

энергетический уровень в изолированном атоме, в кристалле образуется пустая или заполненная зона. Разделены эти зоны запрещенными зонами — энергетическими промежутками, где нет электронных состояний. Для неорганических твердых тел самая верхняя заполненная зона называется валентной, а самая низшая незаполненная — зоной проводимости. Расстояние между ними (величина запрещенной зоны) является важной физической характеристикой, которая определяет основные свойства твердых тел.

Если к твердому телу с широкой запрещенной зоной приложить разность потенциалов, то, поскольку валентная зона полностью заполнена, а в зоне проводимости электронов нет, электрического тока в цепи не будет. Такое вещество является диэлектриком. Если же величина запрещенной зоны невелика, так что действием внешних полей, например теплом или светом, можно перевести часть электронов из валентной зоны в зону проводимости, то будет наблюдаться проводимость, величина которой экспоненциально зависит от температуры, так называемая полупроводниковая проводимость. Такие твердые тела, имеющие ширину запрещенной зоны в пределах от 0 до 4 эВ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23,082 \text{ ккал/моль}$), условно можно отнести к полупроводникам. Вещества, имеющие ширину запрещенной зоны большую, чем 4 эВ, обычно являются диэлектриками, а для металлов запрещенная зона отсутствует, т. е. валентная зона и зона проводимости сливаются. Эта условная классификация твердых тел изображена на рис. 1, а.

Принципиально другую зонную структуру имеют органические твердые тела, состоящие из молекул. Поскольку взаимодействие между молекулами диполь-дипольное и обмена электронами между молекулами нет, то энергетическая структура таких твердых тел определяется в первую очередь электронной структурой молекул, т. е. набором синглетных и триплетных электронных состояний (рис. 1, б). Из-за существующего слабого взаимодействия между молекулами в кристалле их электронные уровни образуют зоны, хотя и очень узкие (порядка 10^2 см^{-1})*. Эти зоны определяют электронные состояния молекулярного кристалла в целом и называют-

* $1 \text{ эВ} = 8065,4 \text{ см}^{-1}$.

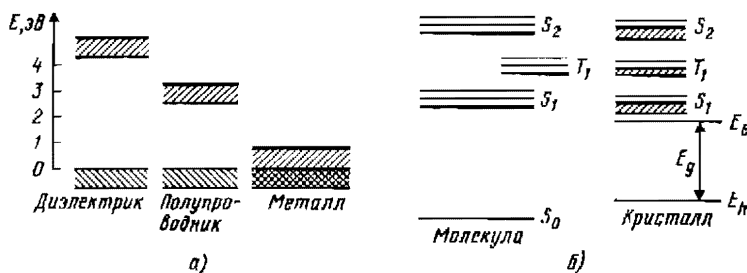


Рис. 1. Энергетические структуры конденсированных систем: а — неорганические твердые тела; б — молекулы и молекулярные кристаллы

ся экситонными (соответственно синглетными и триплетными) зонами в органических кристаллах. Строго говоря, в органических твердых телах из-за специфики химической связи в них нет валентных зон, или зон проводимости, однако если в таком кристалле все же возникают свободные заряженные частицы (электроны или дырки), то они имеют свои узкие энергетические зоны E_e и E_h (см. рис. 1, б), разделенные энергетическим промежутком, аналогичным ширине запрещенной зоны \tilde{E}_g в неорганических твердых телах.

Наличие водородных связей не меняет по существу схемы электронных уровней, а влияет прежде всего на процессы переноса электронных возбуждений в кристаллической решетке.

Фотофизические и фотохимические процессы, происходящие в твердых телах при их взаимодействии со светом или другим излучением, возможны именно благодаря наличию электронной структуры твердых тел.

Основные законы фотохимии. Большинство фотохимических и фотофизических процессов, которые важны для фотографии, связано с действием ультрафиолетового и видимого участков спектра электромагнитного излучения. Измерение электромагнитного излучения основано либо на определении количества испускаемой энергии, либо на оценке величины светового потока (в случае видимого спектра).

Для данной длины волны λ энергия фотона (кванта) определяется выражением:

$$E = hc/\lambda, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с); c — ско-

рость света ($c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с); λ — длина волны монохроматического света (нм или см). Количество энергии, эквивалентное 1 молю фотонов, составляет 1 эйнштейн и вычисляется умножением энергии фотона на число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$).

Свет поглощается твердым телом только в том случае, если ширина запрещенной зоны или разность энергий между основным S_0 и возбужденным уровнем S_1 для молекул точно равна энергии кванта

$$E = h\nu = E_g \quad \text{или} \quad E = E_2 - E_1. \quad (2)$$

Важная характеристика фотохимической реакции — квантовый выход — определяется как отношение количества прореагировавших молекул (атомов) к числу поглощенных фотонов; он зависит от длины волны поглощаемого света.

Квантовый выход позволяет судить о механизмах превращения энергии электронного возбуждения; от его величины зависит светочувствительность фотографического материала.

Наиболее разнообразные фотохимические процессы происходят в органических материалах. Основную роль в этих процессах играют синглетные и триплетные электронные возбуждения, которые упоминались выше.

Фотохимические изменения молекул происходят, как правило, в три стадии: поглощение световой энергии, переводящее молекулярную систему в возбужденное состояние; стадию первичных фотохимических процессов с участием молекул, возбужденных в высшие электронные состояния; стадию вторичных, или темновых, реакций с участием химических соединений, образовавшихся в результате первичных фото процессов.

Основные законы фотохимии органических соединений сводятся к следующим: каждый поглощенный фотон в первичном акте активирует только одну молекулу; при поглощении молекулой фотона существует вероятность того, что будет заселяться нижайшее возбужденное состояние молекулы (синглетное либо триплетное).

Релаксация возбужденного состояния в основное может происходить разными путями:

$A^* \rightarrow A_0 + h\nu$ — излучение кванта света;

$A^* \rightarrow A_0 + \text{тепло}$ — безызлучательный расход энергии;

$A^* \rightarrow$ продукты химической реакции.

Здесь символом A^* обозначена молекула A в возбужденном состоянии, а A_0 — она же в основном.

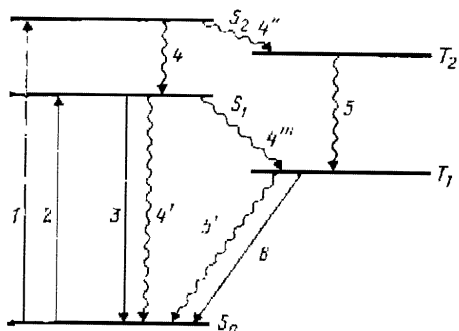


Рис. 2. Схема энергетических состояний и процессов поглощения и излучения (излучательные и безызлучательные переходы) в молекуле

Пути реализации указанных процессов можно рассматривать с помощью схем энергетических уровней молекулы, представленной на рис. 2. Цифрами 1 и 2 обозначены возбуждения молекулы в первое и второе синглетное состояния; 4—4'' — процессы безызлучательных переходов из синглетных возбужденных состояний; 3 — люминесценция; 5, 5' — безызлучательные процессы для триплетных состояний; 6 — излучательный процесс (фосфоресценция).

Время жизни τ возбужденного состояния молекулы обратно пропорционально скорости исчезновения возбужденного состояния. Для большинства органических соединений τ состояния S_1 находится в интервале 10^{-9} — 10^{-6} с, а состояния T_1 — 10^{-3} — 10 с.

Процессы внутренней конверсии приводят к тому, что время жизни высших возбужденных состояний S_2 и T_2 весьма мало (порядка 10^{-12} с) по сравнению с самыми низкими возбужденными синглетными и триплетными состояниями.

В табл. 1 приведены различные физические процессы и их скорости.

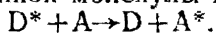
При переходе большинства молекул из S_0 - в возбужденное S_1 -состояние межатомные расстояния меняются незначительно. Исключение составляют случаи, когда в процессе возбуждения существенно изменяется характер межатомной связи, например, двойная связь заменяется одинарной. В последнем случае молекула приобретает способность к химическому взаимодействию.

Для фотохимических реакций в органических соединениях важную роль играют процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулами. приме-

Таблица 1

Схема	Название	Скорость
$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	Возбуждение	I
$S_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$	Внутренняя конверсия	$k_s [S_1]$
$S_1 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$	Интеркомбинационная конверсия	$k_{sf} [S_1]$
$T_1 \rightarrow S_0 + \text{тепло}$	То же	$k_t [T_1]$
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Фосфоресценция	$k_p [T_1]$
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Флуоресценция	$k_f [S_1]$

ром таких процессов может быть тушение молекулой А излучения возбужденной молекулы D^*



Важным для фотохимии органических соединений является знание механизма переноса энергии от возбужденной молекулы D^* к молекуле А. В этих процессах основную роль могут играть синглетные или триплетные состояния. Поскольку времена жизни S_1 - и T_1 -состояний различны, то и эффективность таких реакций неодинакова. Например, необходимым условием триплетного переноса энергии является неравенство $E_D \geq E_A$, т. е. энергия возбуждения триплетного состояния молекулы А не должна превышать соответствующую энергию молекулы D.

Перенос энергии электронного возбуждения существенно зависит от свойств среды, в которой он протекает. Например, в растворах перенос осуществляется путем столкновения молекул при диффузии, а в кристаллах энергия переносится резонансным путем, т. е. с помощью экситонов, движущихся по кристаллу.

В прямой зависимости от эффективности переноса энергии электронного возбуждения находится квантовый выход фотохимических реакций, а также некоторые другие характеристики процессов, протекающих с участием молекулы А.

Рассмотрим основные фотофизические и фотохимические процессы, лежащие в основе оптической записи информации.

Фотофизические процессы — изменение физических свойств системы при воздействии на нее света. Это определение, может быть, и не является пока общепризнанным и устоявшимся, однако в данном рассмотрении ос-

нов различных способов записи информации целесообразно принять его и отдельно рассмотреть физические и химические (обратимые и необратимые) процессы, происходящие в твердых телах при их взаимодействии со светом.

Одним из простых физических процессов, которые происходят в твердом теле под действием поглощаемого света, является перевод электронов из валентной зоны в зону проводимости. Если к твердому телу, в котором такой переход в принципе может происходить (тело обладает темновой проводимостью), еще приложить электрическое поле, то под действием в нем света будет возникать дополнительная, так называемая фотопроводимость. Свет, поглощаясь в объеме твердого тела или в приповерхностной области, легко может высвобождать электроны, локализованные на примесях. Это свойство поглощаемого света используется при записи изображения в электрофотографии.

Свет в твердом теле может изменять показатель преломления, возникающее явление фоторефракции можно использовать для записи изображения.

Если твердое тело, обладающее хорошей фотопроводимостью, охладить в темноте и затем в охлажденном состоянии осветить, то возникает устойчивое заряженное состояние кристалла — фотоэлектрическое состояние. Такое явление также представляет определенный интерес для фотографии.

В твердых телах поглощаемое излучение может вызывать структурные изменения, например, приводить к кристаллизации аморфного вещества — фотоструктурный фазовый переход.

Под действием света может происходить изменение упругих свойств твердых тел — явление фотоупругости.

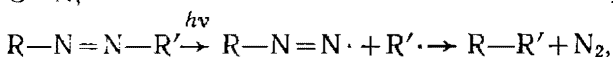
Ряд физических эффектов возникает в твердом теле, если облучение твердого тела проводить поляризованным излучением.

Примеры использования некоторых фотофизических явлений в фотографии будут рассмотрены ниже.

Фотохимические процессы. Механизмы большинства фотохимических реакций еще мало изучены, поэтому пока не существует общих принципов классификации способов записи информации, основанных на определенных типах фотохимических реакций. Не претендуя

на создание такой классификации, рассмотрим некоторые практически важные фотохимические реакции.

Фотодиссоциация. Разрыв внутримолекулярных химических связей в отличие от их образования может происходить при сообщении им энергии, совпадающей с ними по величине (энергией диссоциации). Фотодиссоциация может осуществляться только из возбужденного состояния. Примером такой реакции может служить реакция фотодиссоциации соединений азота. Для этих соединений характерно наличие низколежащих $\pi\pi^*$ -электронных состояний, которым в алифатических азосоединениях соответствует полоса поглощения вблизи 350 нм, а в ароматических — 450 нм. Облучение азосоединений может привести к изомеризации либо разрыву связи C—N,



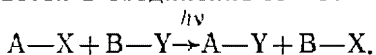
где R и R' — радикалы, молекулы с одной разорванной связью.

Фотохимическое расщепление имеет место лишь для таких соединений, которые содержат хотя бы один алифатический остаток. Азосоединения разлагаются преимущественно из синглетного состояния.

Легко диссоциируют с отщеплением молекулярного азота соли арилдиазония при их возбуждении в длинноволновую полосу поглощения. Положение длинноволновой полосы зависит от природы арильного остатка и может находиться, например, для фенилзамещенных солей диазония в области 250—450 нм.

Реакции фотодиссоциации лежат в основе фотохимических превращений большого числа светочувствительных материалов. Это негативные и позитивные светочувствительные полимеры, диазотишные, везикулярные, фотодеформационные, фотополимеризационные, фотохромные материалы, материалы с физическим проявлением. Светочувствительность таких материалов изменяется в широких пределах — от 10^{-1} до 10^{-4} Дж/см².

Фотозамещение. Примером реакции фотозамещения могут быть реакции бимолекулярного превращения, при которых субстрат A—X под действием света и реагента B—Y превращается в соединение A—Y:



Конечно, такое определение реакции фотозамещения

является формальным, поскольку не всегда легко определить, какой из двух партнеров поглощает свет. Литературные данные об электронных механизмах реакций фотозамещения весьма скудны. Для ароматических соединений известны как радикальные, так и ионные реакции фотозамещения.

Фотоприсоединение. Известны две группы реакций фотоприсоединения. В первой из них реагент $A-X$ под действием возбуждения диссоциирует на радикалы, которые, в свою очередь, присоединяются к молекуле с ненасыщенной связью, причем полученный вторичный радикал также способен присоединяться к молекуле с ненасыщенной связью, в результате чего протекает реакция фотополимеризации.

Во второй группе реакций возбуждается молекула с ненасыщенными связями и в возбужденном состоянии присоединяется к подобной же молекуле, образуя замкнутые циклы либо бирадикалы.

К классу реакций фотоприсоединения относится и фотоприсоединение кислорода в молекуле с ненасыщенными связями. Примером такой реакции является фотоокисление антрацена. Для протекания этой реакции необходимо, чтобы кислород находился в реакционноспособном синглетном состоянии, в которое он переводится путем переноса энергии возбуждения от любой возбужденной молекулы, в том числе и от окисляемой. Следовательно, возбуждение кислорода осуществляется путем сенсibilизации, а реакция окисления является сенсibilизированной.

К светочувствительным материалам, в которых первичной фотохимической реакцией является фотоприсоединение, относятся негативные светочувствительные полимеры (например, производные цианиновой кислоты), фотохромные (2-аминопиридин), фотодеформационные (абстининовая кислота), а также люминесцентные соединения (антрацен).

Запись на этих материалах ведется без процессов усиления. Светочувствительность их невелика; максимальная величина, достигнутая для фазовой записи, равна 10^{-2} см²/Дж.

Фотозомеризация. К этому классу относятся реакции, при которых под действием излучения происходит перегруппировка фрагментов молекул. Как правило, эти

реакции протекают внутримолекулярно и быстро приводят к образованию промежуточных и конечных продуктов, обладающих различной стабильностью. Это может быть либо поворот одной части молекулы относительно другой вокруг химической связи, либо перемещение атома или группы атомов от одной части молекулы к другой с изменением места химического связывания. Возможны реакции изомеризации, являющиеся комбинацией двух упомянутых типов реакций.

Реакции фотоизомеризации могут протекать в обоих направлениях, т. е. они обратимы. Поскольку спектры поглощения двух изомеров различны, возбуждая первый и второй изомеры светом различных спектральных участков, соответствующих их спектрам поглощения, можно целенаправленно переводить изомеры один в другой.

Светочувствительность материалов, основанных на реакции фотоизомеризации, порядка 10^{-1} Дж/см².

Следует отметить, что изомеризация представляет собой один из немногих типов фотохимических реакций, при которых химическая природа соединения сохраняется. По-видимому, этот факт является одной из причин, обуславливающих использование природой этих реакций в зрительных центрах живых существ, поскольку эти реакции удовлетворяют требованиям экономичности жизненных ресурсов организма.

Фотохимические окислительно-восстановительные реакции. Электронно-возбужденная молекула способна окислить либо восстановить какую-нибудь другую молекулу, т. е. осуществить реакцию фотопереноса электрона между двумя молекулами. Возбужденная молекула может отдать электрон из высоколежащего возбужденного состояния другому реагенту или принять электрон от последнего на нижнюю орбиталь, освободившуюся в результате возбуждения. Как правило, при таких реакциях образуются радикалы либо ион-радикалы. Часто фотоперенос электрона сопровождается последующим переносом протона, в результате чего реакция воспринимается как перенос атома водорода.

Использование указанных типов фотохимических реакций в отдельности либо в различных комбинациях лежит в основе ряда новых способов фотохимической записи изображения.

Следует отметить, что вслед за фотохимическими ре-

акциями будут осуществляться химические реакции, для протекания которых облучение вещества не является необходимым. Все возможные химические реакции также можно свести к нескольким типам, подобно тому как это сделано для фотохимических реакций.

Перейдем теперь к конкретному описанию способов записи изображения, основанных на фотофизических явлениях.

ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЯ

Мы уже говорили, что явление фотопроводимости можно использовать для записи оптической информации, в частности в электрофотографии.

Возьмем металлическую пластинку, на которую нанесен слой светочувствительного полупроводникового материала. В темноте этот слой является изолятором. Создадим на поверхности такого полупроводника электростатический заряд. Если теперь осветить слой, в нем возникнет проводимость, в результате чего заряды, существовавшие на поверхности полупроводника, сместятся в направлении металлической пластинки, разряжая (деполяризуя) слой. Разность потенциалов, существовавшая до освещения между поверхностью полупроводника и металлической пластинкой, уменьшается.

В процессе использования явления фотопроводимости для записи информации фотопроводник освещается неравномерно. Электрическая поляризация сохраняется только в необлученных местах, в облученных же она будет частично или полностью снята. Таким образом, в результате неравномерного освещения заряженного полупроводника на его поверхности возникает невидимое электростатическое изображение, конфигурация которого будет совпадать с конфигурацией спроектированного светового изображения. Электростатическое изображение можно проявить, получив видимое изображение. Такковы основы электрофотографического процесса.

Итак, для получения электрофотографического отпечатка необходимы следующие операции (рис. 3): электризация полупроводникового слоя, нанесенного на металлическую пластинку (*a*); экспонирование заряженного слоя (*b*); проявление электростатического изображения с помощью частиц красителя (*в*); фиксация частиц красителя на поверхности фотопроводника или бумаги,

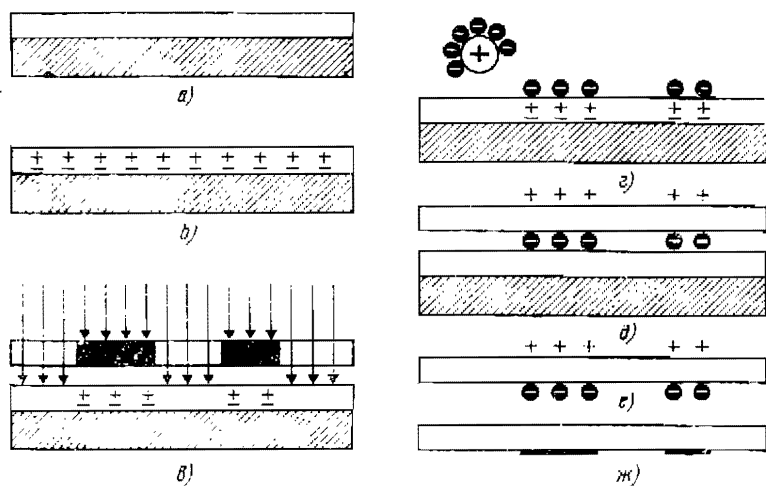


Рис. 3. Схема электрофотографического процесса: *а* — электрофотографическая пластина; *б* — электризация фотослоя; *в* — экспонирование; *г* — проявление; *д* — перенос изображения на бумагу; *е* — бумага с перенесенным изображением; *ж* — закрепление

на которую переносится изображение (*г*—*ж*). Полученное изображение представляет собой готовый электрофотографический оттиск (отпечаток), который можно рассматривать и использовать как обычную фотографию.

История возникновения электрофотографии. Явление фотопроводимости было открыто в 1873 г. при испытании электроизоляционных материалов в лаборатории английского электротехника У. Смита. Наблюдая за селеном, помощник Смита, Мей, заметил, что при освещении его электропроводность увеличивается. Впоследствии было обнаружено, что фотопроводимостью обладают многие вещества.

Использовать явление фотопроводимости для фотографирования впервые предложил русский изобретатель Е. Е. Горин (1881—1951 гг.). 27 октября 1916 г. он подал заявку на изобретение под названием «Электрофотографический аппарат». Вероятно, эту дату и нужно считать временем появления термина «электрофотография».

В аппарате Горина фотопроводник был не непосредственным фотоматериалом, а только промежуточным элементом, изменяющим сопротивление под действием света. Возникающий в селене электрический ток действовал на специальную бумагу, в составе которой было вещество, изменяющее окраску под действием электрического тока. В 1924 г. аргентинец А. Стейнер предложил применять для закрепления изображения, образованного на фотопроводнике, электролитическое осаждение металлов.

В 1928 г. голландская фирма «Филипс» проводила работы по использованию внешнего фотоэффекта для образования электростатического изображения. Скрытое (невидимое) электростатическое изображение проявлялось с помощью измельченных частиц красителя, нанесенного на поверхность фотопроводника.

И наконец, американский физик Ч. Ф. Карлсон объединил принцип формирования электростатического изображения на поверхности фотопроводника, предложенный Горинным, с принципом проявления скрытого электростатического изображения пылением красителя. В результате такого объединения родился прообраз современной электрофотографии. Первое электрофотографическое изображение Карлсон получил 22 октября 1938 г. Патент на изобретение он получил 6 октября 1942 г.

Карлсон предложил использовать электрофотографию в полиграфии для изготовления печатных форм, а также для получения репродукций цветных изображений. Отмечалась возможность использования электрофотографии и в рентгенотехнике.

Новый метод электрофотографирования был назван ксерографией от греческих слов «ксерос» — сухой, «графо» — пишу, рисую. Этим термином пытались отразить основное свойство электрофотографии, которое в те годы казалось решающим ее преимуществом. Речь шла о том, что в электрофотографии в отличие от обычной фотографии все процессы являются сухими. И хотя в наше время часто используется мокрое проявление, термин «ксерография» сохранился.

Кроме ксерографии, известны еще два метода электрофотографии: устойчивая внутренняя поляризация и устойчивая электропроводность. Первый метод возник в 1937 г., после того как болгарский физик Г. С. Пад-

жаков обнаружил, что диск, изготовленный из серы и помещенный между двумя металлическими электродами, электризуется при одновременном действии на него электрического поля и облучения светом. Оказалось, что диэлектрик имеет способность долго сохранять электретное состояние. Диэлектрик, приобретший свойства электрета при одновременном действии света и напряжения, получил название фотоэлектрета.

Дальнейшая разработка фотографии на фотоэлектретах осуществлена советским физиком В. М. Фридкиным в 1957 г. и американским физиком Х. П. Каллменом в 1960 г.

Электризацию фотопроводника в электрофотографии осуществляют по методу Наджакова с тем отличием, что поляризуется не весь слой фотопроводника, а только некоторые его участки, соответствующие спроектированному изображению. Такой метод получил название электрофотографии на фотоэлектретах.

Второй метод — устойчивая электропроводность — известен с 1952 г. Изобретателем его является Каллмен. В основу метода положено явление устойчивой электропроводности, которая появляется при освещении полупроводника. Оказалось, что некоторые фотопроводники способны сохранять электропроводность и после выключения света. Время, в течение которого сохраняется электропроводность, зависит от материала фотопроводника. В одних фотопроводниках оно мало и не может быть использовано, а в других, например, в некоторых люминофорах, время может быть значительным.

Рассмотрим требования, предъявляемые к электрофотографическим материалам, а также процессы, протекающие на различных стадиях электрофотографии.

Электрофотографические слои должны изготавливаться из материалов, имеющих малую проводимость, причем настолько малую, чтобы электризация слоя не исчезала в темноте в течение длительного времени. Иными словами, удельное темновое сопротивление материала должно быть большим. На практике пользуются фотопроводниками с удельным темновым сопротивлением порядка 10^{13} Ом·м. При освещении слоя его удельное сопротивление должно уменьшаться в 10^3 — 10^5 раз.

Вторым требованием, предъявляемым к электрофотографическим слоям, является наличие высокой фотоэлектрической чувствительности проводника, которая ха-

рактирует способность слоя уменьшать сопротивление при освещении его светом определенной длины волны.

Это требование обусловлено необходимостью разрядки электрофотографического слоя путем фотопроводимости и проявления его, прежде чем он успеет замтно разрядиться в темноте. Например, если в качестве электрофотографического материала использовать серу, удовлетворительные отпечатки могут получиться только при облучении мощной лампой, способной создавать на поверхности фотопроводника гигантскую освещенность ~ 2000 лс в течение длительного времени ~ 60 с. Очевидно, что, имея такую низкую фотоэлектрическую чувствительность, сера не может использоваться на практике.

Светочувствительность исследованных электрофотографических слоев указана в табл. 2.

Для сравнения укажем, что светочувствительность галогенид-серебряных слоев, используемых в любительской фотографии, составляет от 18 до 200 ASA (16—160 ед. ГОСТ). Из таблицы видно, что существуют электрофотографические слои, светочувствительность которых приближается к типовой для галогенид-серебряных материалов.

Слой окиси цинка в связующем полимере или смоле обладают малой светочувствительностью, тем не менее они довольно широко применяются: механическая прочность позволяет использовать их многократно, что очень важно для размножения информации. Светочувствительность этих слоев можно увеличить, сенсibiliзируя их красителем.

Кроме упомянутых свойств, электрофотографические слои должны быть механически стойкими. Это необходимо в тех случаях, когда слои должны многократно использоваться для записи и размножения изображения.

Материал подложки, на которую наносится фотопроводник, также должен обладать определенными свойствами. Его удельное сопротивление должно быть меньше удельного сопротивления фотопроводника при освещении. Например, удельное сопротивление освещенного селена равно $\sim 10^8$ Ом·м. Следовательно, сопротивление материала подложки должно быть меньше этой величины. Такому условию могут удовлетворять и некоторые диэлектрики, например бумага. Самые лучшие резуль-

Таблица 2

Фотопроводник	Относительная светочувствительность	Рассчитанная светочувствительность в системе ASA
Сера	1	0,002
Антрацен	4	0,008
Поливинилкарбазол	7	0,014
Слой окиси цинка в связующем	100	0,2
Сенсибилизированный красителями слой окиси цинка в связующем	500	1,0—2,0
Слой люминофора в смеси сульфидов кадмия и цинка в связующем	500	1,0
Аморфный селен	1000	2,0
Сплав селена и теллура	10 000	20
Сульфид кадмия, легированный марганцем и кислородом, в связующем	5000—15 000	10—30

таты получены с подложками, удельное сопротивление которых превышает 10^3 Ом·м.

Материал подложки не должен химически взаимодействовать с фотопроводником ни при комнатной, ни при более высокой температуре. Этому условию хорошо удовлетворяют алюминий, покрытый тонкой пленкой окисла, нержавеющая сталь, латунь и др. Чем более высокий потенциал удерживает слой фотопроводника, тем более четким и контрастным будет изображение. Поэтому для каждого конкретного случая материал подложки подбирается индивидуально. Если, например, слой селена заряжают отрицательными зарядами, необходимо использовать стальную подложку, если же положительными — латунную. Величина предельного потенциала слоя очень сильно зависит от чистоты обработки поверхности. Желательно, чтобы поверхность подложки была зеркальной.

Для изготовления электрофотографических слоев часто используется смесь диспергированного (только размельченного) рабочего вещества со связующим — полимером, смолой и т. д. Удельное сопротивление связующего должно превышать удельное сопротивление дис-

пергированного фотопроводника в темноте, иначе светочувствительный слой не сможет удержать электростатический потенциал в отсутствие освещения. Связующее вещество должно очень хорошо слипаться с подложкой, чтобы электрофотографические слои были достаточно прочны механически.

Для создания репродукций с помощью электрофотографического материала толщина светочувствительного слоя должна быть $\sim 8-12$ мкм. Такой слой обладает оптимальными фотографическими характеристиками.

В последние годы значительное внимание уделяется использованию в электрофотографии органических фотопроводников. Первые же исследования пластического материала поливинилкарбазола показали, что фоточувствительность существенно зависит от примесного состава слоя, т. е. существует сенсibilизация фоточувствительности. Оказалось, что фотопроводимость материала увеличивают примеси серной кислоты либо любой так называемой кислоты Льюиса, которые способствуют поглощению света и повышают чувствительность материала к видимой области спектра. Одной из добавок, эффективно увеличивающих светочувствительность таких слоев, является тринитрофлуоренон. Введение органических красителей также повышает светочувствительность материала к видимой области спектра.

Дальнейшие исследования показали, что слои практически из любого органического вещества, особенно если оно содержит сопряженные связи либо ароматические ядра, могут быть использованы в электрофотографии. Перед исследователями в настоящее время стоит задача найти такие материалы и методы получения изображения, которые дали бы возможность использовать органические полупроводники в электрофотографии в промышленном масштабе. С этой точки зрения наибольший интерес представляют пока что только полимеры винилкарбазола с добавками тринитрофлуоренона, свойства которых применительно к их использованию в электрофотографии хорошо изучены.

Генерация носителей заряда в органических фотопроводниках в отличие от неорганических осуществляется с низким квантовым выходом. Здесь проявляется специфика органических веществ. Наиболее важными механизмами фотогенерации носителей тока в органических полупроводниках являются следующие: собствен-

ная генерация, когда возбуждение вещества происходит с помощью фотонов, энергия которых превышает величину, необходимую для генерации электронно-дырочных пар в органических твердых телах; генерация через экситоны*, которые в результате взаимодействия с поверхностью либо дефектами (примесной молекулой и др.) диссоциируют с рождением носителей тока; генерация, фотосенсибилизированная красителями, — фотодиссоциация красителя с образованием новой заряженной формы красителя и последующая инжекция носителей в органическую матрицу под действием поля. Могут существовать и другие механизмы фотогенерации носителей тока.

Квантовый выход фотогенерации носителей в органических фотопроводниках может зависеть от величины приложенного электрического поля.

Анализ механизмов фотогенерации носителей тока и их движения в органических веществах показывает, что, кроме упомянутых выше полимеров винилкарбазола, в **электрофотографии могут быть использованы гетероциклические и ароматические амины, ароматические углеводороды и их полимеры, соли с примесью, образующей с матрицей комплексы с переносом заряда, фталоцианины и порфирины и т. д.**

Существующие в настоящее время трудности в разработке органических фотопроводников отчасти вызваны значительно меньшим объемом сведений об этих материалах в сравнении с неорганическими фотопроводниками. Это усложняет поиски оптимальных условий изготовления слоев, способных сохранять высокий поверхностный потенциал в процессе электрофотографии. К настоящему времени описанные выше слои сенсибилизированного тринитрофлуорсоном поливинилкарбазола используются в системах «Копир-1» и «Копир-2» (США). Для улучшения технических характеристик используемых слоев в них вводят добавки пластификатора, клея и других веществ. Смесь наносят на поверхность алюминия, анодированного и покрытого полиэтиленовой пленкой. Такие слои обладают высокой механической прочностью и хорошими электрофотографическими характе-

* Экситоны — квазичастицы, энергия возбуждения которых ниже энергии рождения электронно-дырочных пар на величину энергии связи в данной паре.

ристиками, их можно многократно и длительно использовать.

Электрофотографические слои аморфного селена чувствительны в основном к сине-фиолетовой части спектра. Расширить область спектральной чувствительности можно, напыляя селен на подложку, подогретую до 75°C . Тот же результат даст введение примеси теллура либо мышьяка. Если электрофотографические слои не чувствительны к видимой области спектра, приходится сенсибилизировать их красителями. Поскольку один краситель позволяет увеличить чувствительность слоя только к некоторой узкой части видимой области спектра, приходится одновременно вводить несколько красителей. Следует сказать, что современные методы оптической сенсибилизации электрофотографических слоев основываются на исследованиях советского ученого академика А. Н. Теренина и его учеников (И. А. Акимова и др.), которые нашли, что при адсорбции некоторых красителей на зернах окиси цинка область спектральной чувствительности слоев сдвигается в длинноволновую (видимую) область. Сенсибилизация электрофотографических слоев позволяет не только расширить самую область спектральной чувствительности, но одновременно в несколько десятков раз увеличить полную фотоувствительность слоя.

Для зарядки электрофотографических слоев можно использовать любой из известных методов электризации. Ч. Ф. Карлсон, изобретатель современной ксерографии, в своих ранних исследованиях создавал заряд на поверхности фотопроводника, натирая его кусочком меха или сукна.

Испытания показали, что наиболее эффективно слой заряжается коронным разрядом. Этот метод позволяет получать равномерное распределение потенциала соответствующего знака и величины на поверхности слоя. Сущность метода заключается в осаждении на поверхность электрофотографического слоя положительных или отрицательных ионов, возникающих вследствие ионизации воздуха в процессе коронного разряда. Разряд возникает между заземленной электрофотографической пластиной и электродом, изготовленным из тонкой проволоки или острия из металла. Этот электрод, названный коронирующим, подключается к источнику высокого напряжения (5-15 кВ). При включении корониру-

ющего напряжения между электродом и поверхностью фотопроводника возникает электронный либо ионный ток, вследствие чего поверхность слоя заряжается.

Экспонирование электрофотографических слоев производится так же, как и в обычной фотографии. Отличие между обыкновенной фотографией и электрофотографией состоит в том, что в случае электрофотографии процесс может осуществляться как по схеме «позитив—позитив» (преимущественно), так и по схеме «негатив—позитив», в то время как в обыкновенной фотографии в основном используется вторая схема. Проследим, как осуществляется процесс фотографирования на электрофотографических материалах.

Электрофотографическую пластину, заряженную до некоторого потенциала, вставляют в специальный фотоаппарат, который состоит из оптической фокусирующей системы, позволяющей получить четкое изображение на поверхности пластинки, и камеры. В таком аппарате записывают оптическое изображение.

В местах пластинки, подвергнутых облучению, потенциал уменьшится, вследствие чего появится электростатическое изображение, точно повторяющее изображение оригинала. Для проявления полученного изображения пользуются различными способами. Лучшие результаты получены с помощью каскадного метода проявления. В этом методе проявляющий порошок красителя перемещается по поверхности пластинки, задерживаясь на участках, соответствующих скрытому электростатическому изображению. Задержка порошка осуществляется вследствие его электризации за счет трибоэлектрического эффекта — взаимной электризации двух различных диэлектриков при их контакте между собой. Знак и величина заряда порошка красителя определяются относительной активностью диэлектриков.

Проявляющий порошок состоит из двух компонент — крупнозернистого носителя и мелкозернистого пигмента. Частицы пигмента должны иметь заряд, противоположный заряду электростатического изображения, полученного на фотографической пластинке. Размеры этих частиц малы — 5—15 мкм. От их размера зависит качество полученного изображения: чем меньше частицы пигмента, тем выше разрешающая способность фотографии. Частицы носителя значительно крупнее (0,3—0,6 мм). Носитель в проявлении изображения участия не

принимает. Его роль заключается в зарядке пигмента, а также в том, чтобы переносить проявитель к месту проявления — к заряженным участкам электростатического изображения. Материал пигмента выбирают в соответствии с методом закрепления изображения. Если закрепление осуществляют путем нагревания, материал должен обладать низкой температурой плавления (до 100°C). Если же применяются растворители (жидкие или газообразные), пигмент должен растворяться в используемом веществе.

Для размножения полученного изображения на проявленную пластинку необходимо положить бумагу, после чего зарядить ее в коронном разряде тем же зарядом, что и пластинку. При этом краситель с пластинки перейдет на бумагу. Закрепить его на бумаге можно путем нагревания, сжатия либо растворения в газообразном растворителе (например в аммиаке).

Для закрепления изображения применяются и жидкие проявители. В этом случае используют трибоэлектрический эффект, наблюдающийся между порошком пигмента и жидкостью с высоким удельным сопротивлением, например, петролевым эфиром, бензином, керосином, бензолом, ароматическими углеводородами и т. д. Чтобы мелкие частицы красителя все время находились в жидкости во взвешенном состоянии, ее постоянно перемешивают. Экспонирование электрофотографического слоя производится через слой жидкого проявителя. При этом пигмент откладывается в тех местах, где образуется электростатический рельеф, и сразу же закрепляется с помощью того же растворителя. Этот метод проявления позволяет получать фотографии с максимально возможной для электрофотографии разрешающей способностью 200—250 линий/мм.

Качество изображения при использовании жидких проявителей значительно выше, чем при сухом проявлении. Причина этого в том, что в жидком проявителе все частицы красителя обладают одинаковым зарядом, в то время как при сухом проявлении чаще всего образуются смеси из различно заряженных частиц красителя. Последнее приводит к тому, что краситель осаждается и на освещенных местах пластинки, образуя фон изображения.

Электрофотографическое изображение, которое полу-

чается на фотоэлектрете, проявляется так же, как и в выше описанном случае (сухое проявление). Если же используются пластинки с устойчивой проводимостью, проявление электрофотографического изображения осуществляется следующим образом. Пластинки дополнительно заряжают в коронном разряде. Поскольку изображение записано в виде устойчивой проводимости, в освещенных местах заряд быстро исчезнет, а в неосвещенных останется. Проявить новое электростатическое изображение можно таким же способом, как и в вышеописанных случаях.

Для обработки пластинок с устойчивой проводимостью часто пользуются еще одним методом. Пластинку помещают в электролит и включают электрический ток. В местах с повышенной проводимостью осаждается металл, причем толщина слоя осажденного металла будет пропорциональна проводимости участка пластинки. Слой металла прочно удерживается на поверхности пластинки, следовательно, дополнительная обработка изображения не нужна.

Следует отметить следующее. К настоящему времени разработано много методов электрофотографии, однако все они сводятся к трем описанным выше. Различия заключаются лишь в том, что новые методы комбинируют некоторые вышеописанные процессы для ускорения полной обработки электрофотографических материалов. Время полной обработки удалось уменьшить до нескольких десятков секунд, что является существенным преимуществом этих материалов перед обыкновенными галогенид-серебряными материалами. Это привело к широкому применению электрофотографии в полиграфии, для процессов оперативной записи и размножения текстовой информации и технической документации.

Голография. Голография (от греческого «голос» — весь, полный) — это способ записи информации, использующий волновую природу света, с помощью которого удастся получить объемное изображение объекта. При записи и воспроизведении изображения используется явление интерференции световых волн.

Идея метода впервые предложена английским физиком Д. Габором в 1948 г. Давая название методу, Д. Габор хотел подчеркнуть, что голография дает возможность регистрировать полную информацию о све-

товой волне как амплитудную, так и фазовую. Идея голографии оказалась преждевременной, ее реализация стала возможна только с появлением источников когерентного излучения — лазеров. Первые голограммы получены в 1962—1963 гг. американскими учеными Э. Лейтом и Ю. Упатниексом по схеме с наклонным опорным лучом (рис. 4) и советским физиком Ю. П. Денисюком в трехмерной среде (рис. 5). Довольно быстро, до 1966 г., были заложены теоретические и экспериментальные основы голографии.

Для регистрации с помощью фотографической пластинки амплитудной и фазовой информации о предмете необходимо иметь так называемые предметную и опорную волны. Опорная волна создается с помощью лазера, часть излучения которого направляется на предмет. Отраженная от предмета волна является предметной. Наложение опорной и предметной волн приводит к образованию устойчивой интерференционной картины, которую и регистрируют с помощью фотопластинки. При амплитудной записи изменяется только пропускание фотослоя. В случае же фазовой записи пропускание слоя остается неизменным, но изменяются показатель преломления либо толщина прозрачного слоя в соответствии с распределением освещенности слоя.

Освещая слой с записанной голограммой с помощью того же лазерного источника, изображение можно восстановить (см. рис. 4). К сожалению, кроме восстановленного мнимого изображения (луч 3), вследствие существования дифрагированных лучей — 1-го порядка (луч 4) образуется и действительное изображение, причем мнимое изображение получается на том же месте, где располагался предмет, а действительное — симметрично по другую сторону фотопластинки. Если фотослой обладает нелинейными свойствами (т. е. свет, пропущенный проявленной фотопластинкой, не пропорционален интенсивности освещения при записи голограммы), кроме дифрагированных лучей ± 1 -го порядка, появляются лучи и более высоких порядков дифракции, что создает помехи при восстановлении голограммы.

Важной характеристикой голограммы является ее дифракционная эффективность η , равная отношению интенсивности восстановленного изображения (луч 3) к интенсивности освещения (луч 1), т. е. $\eta = I_3/I_1$. Теоретически строго доказано, что дифракционная эффек-

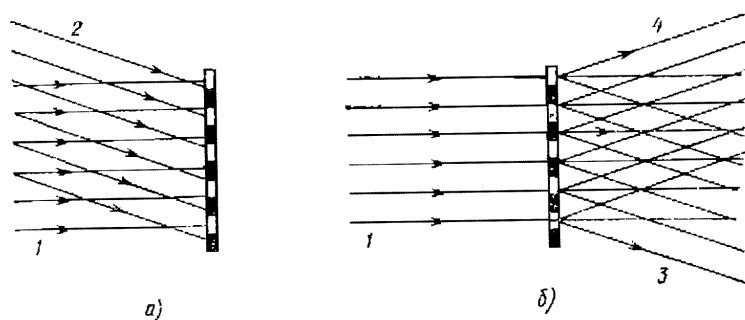


Рис. 4. Запись двумерной голограммы (а) и получение восстановленного изображения (б): 1 — опорный луч; 2 — предметный луч; 3 — восстановленный предметный луч (мнимое изображение); 4 — дифрагированный луч —1-го порядка (действительное изображение)

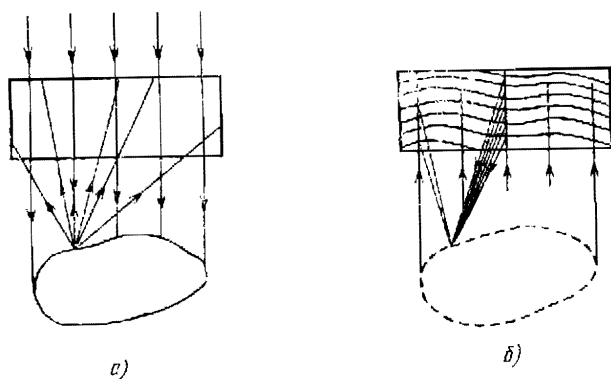


Рис. 5. Запись трехмерной голограммы во встречных лучах (а) и ее восстановление в отраженных лучах (б)

тивность амплитудных голограмм не может превышать 6,25%. Реально же она заметно ниже. Если регистрация осуществляется на двумерной фазовой среде, то в режиме пропускания можно достичь $\eta=33,9\%$ (луч 1 делится приблизительно на три равные части), а в режиме отражения — до 100%.

Получение двумерных голограмм усложняется необходимостью использования для восстановления изображения лазерного источника. Более того, опорный луч

при восстановлении должен падать на голограмму под тем же углом, что и при записи голограммы, иначе возникнут заметные искажения предметной волны.

Эти трудности отсутствуют при записи голограмм во встречных лучах по методу записи в трехмерной среде (см. рис. 5), предложенному Ю. Н. Денисюком. Интерференционные полосы при этом образуются и регистрируются в объеме светочувствительного слоя, толщина которого должна превышать критическую величину $P_{кр} = 1,6 \cdot d^2 / \lambda$, где d — расстояние между соседними интерференционными максимумами. Следовательно, в светочувствительном слое должно поместиться несколько элементов интерференционной структуры. Эти элементы структуры при освещении голограммы будут работать как зеркала. Световые волны, отраженные от многих элементов, будут интерферировать, вследствие чего происходит усиление только тех волн, с помощью которых осуществлялась запись голограммы. Остальные же волны погаснут и не будут мешать восстановлению изображения.

Следовательно, голограмма может быть восстановлена с помощью любого источника света малой протяженности. Восстановленное изображение будет иметь цвет, соответствующий лазерному излучению. Для записи цветного изображения с помощью трехмерных голограмм (например, на слоях бихромированной желатины) используют три лазерных источника с различными длинами волн излучения, например, в синей, зеленой и красной областях спектра (дающие в сумме белый цвет). При восстановлении изображения соответствующие длины волн будут выделяться из сплошного спектра и изображение предмета получится цветным.

Дифракционная эффективность амплитудных трехмерных голограмм не может превышать 3,7% в режиме пропускания и 7,2% при отражении. Если же голограмма фазовая, для обеих схем восстановления изображения дифракционная эффективность может достигать 100%.

В отличие от двумерной трехмерная голограмма образует только одно изображение (мнимое или действительное) и не дает волны нулевого порядка. Это способствовало широкому применению трехмерных голограмм в самых различных областях науки, техники, искусства, медицины и т. д.

Отметим два важных свойства голограммы. Во-первых, в обычном фотографическом процессе можно записывать изображения предметов, яркость которых меняется в пределах одного-двух порядков, голограмма же способна воспроизвести градации яркости на 3—4 порядка больше.

Во-вторых, информация о предмете записывается на всей поверхности фотопластинки. Поэтому полную информацию о предмете будет содержать не только вся пластинка, но и ее фрагмент. Уменьшение размера пластинки приведет лишь к некоторому ухудшению качества изображения, поскольку разрешающая способность голограммы зависит от ее среднего размера

$$\delta = \frac{2\lambda \cdot L}{D},$$

где δ — минимальное расстояние между точками предмета, различимое на голограмме; L — расстояние от объекта до голограммы; D — средний размер голограммы.

Естественно, все выводы теории будут справедливы только в том случае, если фоточувствительный материал обеспечит регистрацию интерференционной картины с высокой разрешающей способностью (до 2λ линий/мм, что для видимой области спектра с $\lambda \approx 500$ нм составляет 4000 линий/мм). В противном случае голограмму не удастся получить либо она будет малоинформативной.

Разрешающая способность обычных галогенид-серебряных фотоматериалов весьма низка (около 100 линий/мм) из-за того, что размеры микрокристаллов AgHal довольно велики, порядка микронов. Специально изготовленные галогенид-серебряные материалы с микрокристаллами субмикронных размеров способны обеспечить разрешение на уровне 1000—2000 линий/мм. Однако зернистая структура светочувствительного слоя делает его неоднородным, что приводит к высокому уровню шумов. При записи голограмм на этих материалах модулируется не только пропускание слоя, но и показатель преломления и толщина, т. е. образуется амплитудно-фазовая голограмма.

Высокая стоимость этих материалов и появление дефектов восстановленного изображения приводят к тому, что бессеребряные фотографические слои успешно с ними конкурируют.

Перейдем теперь к описанию термопластических сред, разрабатываемых для регистрации фазовых голограмм.

ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ

Система записи и отображения оптических изображений или электрических сигналов, несущих информацию об изображении, на пленках из термопластических материалов разработана в конце 50-х гг. американским физиком У. Е. Гленном как один из методов консервации телевизионных программ. В качестве термопластических материалов используются высоко- либо низкомолекулярные прозрачные вещества, способные размягчаться при нагревании, в виде фотопленок толщиной 1—10 мкм (в редких специфических случаях толщина пленки может быть 0,2 либо 15 мкм). Изображение на таких пленках записывается в виде рельефа поверхности, структура которого соответствует записанному изображению (сигналу). Полученное изображение невидимо для глаза, поэтому для считывания приходится обращаться к специальным оптическим методам.

Начиная с 60-х гг. развивается новый метод записи изображения — голография. Возможность практического применения голографии определяется темпами развития ее наиболее важных составных частей, а именно: волновой теории света, теории и практики создания источников когерентного излучения и разработкой новых сред для регистрации голограмм.

Оказалось, что одним из лучших способов записи голограмм является запись на термопластических материалах. Этот факт послужил новым толчком для ускоренной разработки их, а также теории и метода термопластической записи.

Основные характеристики термопластических материалов. Термопластические материалы являются фазовыми средами, т. е. средами, на которых запись изображения проявляется в виде модуляции оптической толщины слоя, вследствие чего плоская волна, падающая на слой, на выходе из него оказывается неплоской. Это приводит к возникновению интерференции между отдельными световыми волнами и к появлению изображения. В фазовых средах может модулироваться показатель преломления либо толщина. Характерной чертой

почти всех термопластических сред является то, что в них запись изображения осуществляется практически только за счет модуляции толщины. Изменение толщины термопластического слоя при записи информации оказывается величиной практически одного порядка с длиной волны света, с помощью которого осуществляется запись и считывание голограмм.

Известны светочувствительные и нечувствительные термопластические слои. Если изображение записывается с помощью света на нечувствительных слоях, их наносят на светочувствительные полупроводниковые слои. На поверхности термопластического слоя создают электростатический рельеф, подобно тому как это делается в электрофотографии либо с помощью сканирующего электронного луча. Поскольку все термопластические слои наносятся на электропроводящую подложку, как и электрофотографические слои, в подложке возникают индуцированные электрические заряды, взаимодействующие с зарядами, нанесенными на поверхность, вследствие чего возникает поле сил, действие которого приводит к деформации термопластического слоя при его нагревании. Полученный геометрический рельеф будет в точности отображать рельеф электростатический. Уменьшение толщины слоя на заряженном участке создаст условия для стекания зарядов через толщину термопластика. Электростатические силы исчезнут, а поверхностное натяжение расплавленного термопластика приведет к выравниванию поверхности слоя. Следовательно, если долго держать термопластический слой в подогретом состоянии, изображение на нем исчезнет. Чтобы этого не случилось, слои охлаждают (замораживают), как только деформация достигнет своего максимального значения.

Подогрев термопластических слоев осуществляется путем пропускания по электропроводящей подложке импульса электрического тока. Длительность этого импульса выбирают такой, чтобы на поверхности термопластического слоя успел образоваться (при записи изображения) либо исчезнуть (при стирании записанного изображения) рельеф. После стирания изображения слой можно использовать для повторной записи информации. Процессы записи и стирания можно повторять многократно (10^2 — 10^4 раз), после чего наступает усталость фотоматериала.

Кроме вышеуказанных способов образования поля сил на поверхности термопластического материала, используют и другие: фотохимическое действие света, механические силы (например, ультразвуковое воздействие), силы на межфазных границах (поверхностное натяжение, усадка, разбухание) и т. д. При этом только в случае когда для создания скрытого изображения используется фотохимическое действие света, термопластический материал будет использоваться однократно, поскольку фотохимические процессы, как правило, необратимы. В остальных случаях, включая и обратимые фотохимические реакции, термопластики можно использовать для записи информации многократно.

При использовании необратимых фотохимических реакций термопластические материалы могут быть проявлены путем не только нагревания, но и обработки поверхности слоя растворителями. Фотохимическое действие света приводит к изменению химического состава слоя в облученных местах. Здесь же при размягчении слоя изменяется поверхностное натяжение, а следовательно, и рельеф поверхности. Поскольку в данном случае электрические силы отсутствуют, изображение при проявлении не стирается, если только нет свободной диффузии фотоактивных молекул вдоль поверхности. Если же таковая существует, изображение будет стираться, причём время стирания будет обратно пропорционально коэффициенту диффузии и квадрату пространственной частоты записанного рельефа. Изменение химического состава слоя приведет к тому, что скорость растворения его в проявляющем растворителе будет различной в облученных и необлученных местах. При этом оказывается, что время образования изображения одинаково на всех пространственных частотах, т. е. при любой плотности интерференционных полос, записанных на термопластическом материале.

Требования к термопластическим материалам. Современные термопластики обладают целым набором положительных качеств, таких, как отсутствие зернистости и высокая чувствительность (5—100 мкДж/см²), сопоставимая с чувствительностью фотоэмульсий; простота обработки материала (чтобы проявить либо стереть записанную информацию, его надо лишь нагреть до размягчения); возможность многократного использования материала для записи и считывания; высокая разреша-

ющая способность (до 4000 линий/мм), которая ограничивается только диаметром электронного пучка или длиной волны регистрирующего излучения; возможность длительного сохранения записанной информации; большая скорость записи и стирания информации.

Наряду с указанными достоинствами термопластические носители информации обладают и существенными недостатками. Это прежде всего трудность создания слоев одинаковой толщины, равномерности зарядки и нагрева материала, образование в слоях хаотических деформаций, сложность аппаратуры для записи изображения и т. д.

Кроме того, термопластические материалы должны обладать свойствами, к которым предъявляется целый ряд довольно жестких требований. Так, они должны оставаться твердыми до температуры $\sim 65^\circ\text{C}$ и плавиться при $85\text{--}120^\circ\text{C}$; обладать при комнатной температуре вязкостью выше $5 \cdot 10^8$, а при температуре размягчения — не выше $5 \cdot 10^4$ н·с/м². Их температура стеклования должна быть близка к температуре текучести. Напряжения сдвига должны быть невелики, чтобы обеспечивалась высокая чувствительность. Термопластики должны хорошо слипаться с электропроводящей подложкой, иметь показатель преломления, близкий к показателю преломления подложки. Чтобы заряд удерживался на термопластическом слое в интервале температур от комнатной до температуры проявления, удельное сопротивление термопластика при комнатной температуре должно быть не ниже $10^{11}\text{--}10^{14}$, а при температуре плавления — $3 \cdot 10^{10}$ Ом·см. Кроме того, термопластический материал должен иметь высокую радиационную стойкость, т. е. выдерживать непрерывное воздействие электронного луча интенсивностью 1 мкА при напряжении 7,5 кВ в течение по крайней мере 10—15 мин, что соответствует дозе 10^9 рад. И наконец, термопластик должен не растворяться в воде, т. е. быть гидрофобным.

В настоящее время в качестве термопластических материалов используются полимеры и сополимеры стирола и его производных; сополимеры и смеси различных полимеров, в том числе силоксановых; пластифицированные канифольные смолы; полимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида; полиэферы — акрилатные полимеры и сополимеры; полиамиды и т. д. Предложены термопластические материалы, в которых

слой термопластика покрыт пленкой окиси кремния, что повышает его чувствительность к деформации под действием поверхностных зарядов. На таком материале можно записывать информацию как электронным лучом в вакууме, так и с помощью света на воздухе.

Термопластические носители информации, чувствительные к свету, естественно, должны обладать фотопроводимостью. Запись информации на таких носителях, т. е. создание электростатического рельефа на их поверхности, происходит с помощью не электронного луча, а света.

Фотопроводящие композиции получают либо диспергированием неорганических полупроводников, либо растворением соединений со свойствами полупроводников в термопластических полимерах. Из неорганических полупроводников, обладающих фотопроводимостью, используют аморфный селен, серу, окись цинка, селенид кадмия и другие окислы, сульфиды и селениды металлов. Используются и органические полупроводники, представленные классом низкомолекулярных соединений, содержащих сопряженные двойные и тройные связи.

Экспериментальные исследования показали, что среди органических соединений для создания фототермопластиков наибольший интерес представляют такие, в которых два фенильных ядра связаны между собой через один или несколько атомов кислорода, серы, селена, теллура.

Органические светочувствительные полупроводники в отличие от неорганических образуют гладкие слои без зернистости. Чувствительность обоих классов фотопроводников можно повысить, добавляя в них красители — родамин, хлорофилл, эозин и др. Значительный практический интерес представляют термопластические полимеры со свойствами фотопроводников. Они получают полимеризацией светочувствительных полимеров. Наиболее часто применяются полимеры и сополимеры винилкарбазола, обладающие одновременно фотопроводимостью и термопластичностью, прозрачные, простые в изготовлении термопластических слоев. Недостатком этих материалов, существенно осложняющим использование их в качестве носителей информации, является высокая температура стеклования, что затрудняет проявление записанной информации нагревом. Для пониже-

ния этой температуры в полимер добавляют термопластические полимеры с низкой температурой стеклования, а для увеличения светочувствительности вводят различные сенситизаторы, в том числе и красители. Наиболее эффективным, как и в случае электрофотографии, является тринитрофлуоренон и некоторые его производные, способные увеличить фоточувствительность поливинилкарбазола, например, до уровня чувствительности электрофотографических селенивых слоев.

Находят практическое применение такие термопластические фотопроводящие полимеры, как поливинилнафталин, поливинилантрацен, поливинилпирен и многие другие.

Фототермопластические носители применимы в основном для записи голограмм. Записанная на таких пленках голографическая интерференционная картина в виде слоя, деформированного в соответствии с распределением интенсивности света на его поверхности, является идеальной фазовой голограммой. Такие голограммы представляют интерес при построении голографических устройств оптической памяти ЭВМ и во всех других случаях, когда необходимо достаточно быстро получать информацию о каких-либо процессах или событиях.

Запись черно-белых изображений на термопластических средах. Обычные термопластические материалы прозрачны, и изображение, полученное в виде рельефа их поверхности, невидимо для человеческого глаза. Несмотря на это, термопластические материалы использовались впервые именно для записи черно-белых телевизионных изображений, поскольку такие изображения можно записывать с помощью электронного луча. Полученный электростатический рельеф поверхности проявляется как обычно путем нагревания. Светлые места в таком изображении будут соответствовать участкам с большой способностью рассеивать свет, темные — с меньшей.

Для рассматривания черно-белого изображения используют шлирен-метод (от немецкого слова «шлир» — грязь), разработанный немецким ученым А. Теплером в 1867 г. В этом методе (рис. 6) пучок лучей от точечного источника света S через систему линз направляется сквозь исследуемый объект и фокусируется на непрозрачном экране. Если в исследуемом объекте нет неоднородностей, рассеивающих свет, все лучи будут за-

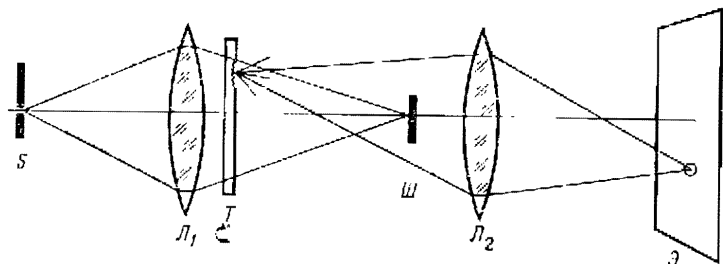


Рис. 6. Метод визуализации черно-белых изображений, записанных на термопластических материалах: S — точечный источник света; L_1 , L_2 — линзы; T — термопластик; Ш — ширма; Э — экран

держиваться экраном. При наличии оптических неоднородностей в объекте лучи будут на них рассеиваться и пройдут мимо экрана. Поставив за экраном проекционный объектив, можно спроектировать эти лучи на другой экран и увидеть изображение предмета, точнее, тех участков, которые рассеивают свет. На термопластических материалах это будут только те места, где записаны светлые участки изображения предмета. Таким образом можно увидеть черно-белое изображение.

Для получения черно-белого изображения на термопластике на его поверхности необходимо предварительно создать растр с помощью того же электронного луча либо иным способом. В этом случае в облученных местах исчезнет электростатический потенциал и мы получим негативное изображение. Нетрудно понять, что в случае использования нечувствительных термопластических слоев, нанесенных на фотопроводник, изображение будет позитивным.

При записи голограмм на термопластических материалах возникает проблема борьбы с шумами, которые проявляются вследствие присущих методу недостатков: нелинейной зависимости глубины рельефа от интенсивности записывающего излучения за счет неоднородности толщины слоя и неравномерности его нагрева и заряда и появления шумовых записей, обусловленных рассеянием на хаотических деформациях. При черно-белой записи изображения нет необходимости бороться с этими недостатками, поскольку шумы дают вклад в рассеяние света так же, как и в случае идеальной записи, в результате чего дефекты записи изображения на экране будут мало заметны.

Если запись информации осуществляется с помощью электронного луча, чувствительность термопластического материала выражается величиной заряда на 1 см^2 , необходимого для создания рельефа. Обычно чувствительность термопластических материалов составляет 10^{-9} К/см^2 . Чувствительность фототермопластиков измеряется энергией света, необходимой для создания рельефа, и имеет величину порядка 10^{-8} Дж/см^2 . Время записи информации для обоих типов материалов — около 0,02 с. Полученная при этом разрешающая способность достигает величины 200—400 линий/мм. Записанная информация сохраняется при комнатной температуре в течение нескольких лет.

Иногда голограммы записываются на жидком термопластике. В этом случае разрешающая способность составляет несколько десятков линий на 1 мм, а время хранения записи — минуты.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ДРУГИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Исследования показали, что ряд органических полупроводниковых материалов может с успехом использоваться для записи информации, в основном для получения фазовых голограмм. Рассмотрим некоторые системы, разрабатываемые в научных лабораториях.

Двухслойные системы полупроводник — металл. Эти системы появились в 1966 г., начиная с публикации М. Т. Костышина с сотрудниками. Их работа была одной из первых в области использования полупроводников для записи информации.

Двухслойные системы изготавливаются следующим образом. Берут прозрачную подложку, например стеклянную, и напыляют на нее в вакууме металлическую пленку, а затем слой полупроводника. Экспонирование такого носителя информации производится со стороны полупроводника. Образующееся видимое изображение не требует проявления.

При выборе пары металл—полупроводник исходят из следующих соображений. На границе раздела сред химические реакции должны протекать только при экспонировании, но никоим образом не в темноте. Это условие необходимо для хранения носителя в темноте. Фотохимическая же активность на границе раздела необ-

ходима, поскольку она способствует усиленной диффузии атомов металла в объем полупроводника (на глубину вплоть до 100 нм), за счет которой образуется слой нового вещества с оптическими свойствами, отличными от исходных. Замечено, что увеличение химической активности на границе раздела коррелирует с фотохимическими свойствами носителя.

В настоящее время для создания металлических слоев используются серебро, медь и другие металлы. При этом как темновая стабильность, так и фотографическая чувствительность оказываются всего выше, если на подложку наносится слой серебра. В качестве полупроводников используются следующие соединения: $SbSI$, $AgCl$, As_2S_3 , CeS_2 , Bi_2S_3 и т. д. Последнее соединение химически реагирует с серебром, вследствие чего спустя некоторое время (характеристическое время спада чувствительности составляет 11 мин) материал теряет светочувствительность.

За счет диффузии металла в объем полупроводника происходит заметное изменение коэффициента отражения света со стороны металлического слоя. Этот эффект используется для записи голограмм на полупроводниковых материалах. Разрешающая способность носителя информации достигает 5000 линий/мм, что позволяет записывать высококачественные голограммы. Дифракционная эффективность двухслойных материалов обычно достигает 25—40%, однако ее можно довести до 50% и выше.

В ряде случаев светочувствительность двухслойных систем проявляется только при наложении электрического поля. Такой эффект позволяет управлять светочувствительностью носителя.

Система полупроводник—электролит. В такой системе запись информации происходит благодаря электрохимическим реакциям между полупроводником и электролитом в освещенных местах. Поверхность полупроводника освещается через слой электролита в отсутствие или при наложении внешнего электрического поля. Электрохимическое взаимодействие на границе раздела двух сред приводит к травлению поверхности полупроводника, вследствие чего на ней образуется сложный рельеф, глубина которого пропорциональна освещенности.

Различают два механизма фототравления полупроводника — коррозионный и фотовольтаический. Первый

связан с током неосновных носителей, возникающим при взаимодействии полупроводника с окисляющими травителями. Освещение приводит к увеличению концентрации неосновных носителей, вследствие чего в освещенных местах образуются канавки из-за ускоренного растворения материала полупроводника.

Фотовольтаический механизм травления связан с существованием у поверхности полупроводника изгиба энергетических зон. В результате освещения полупроводника между освещенными и неосвещенными участками его поверхности образуется фото-ЭДС, вызывающая электрохимическое растворение положительно заряженных участков поверхности. Полярность фото-ЭДС различна в полупроводниках *p*- и *n*-типа. Поэтому *n*-материалы растворяются в освещенных местах, а *p*-материалы — в неосвещенных. Таким образом можно получать негативные и позитивные фотоматериалы. Основной вклад в развитие этого способа записи сделан Л. Г. Парцким.

Система полупроводник—фотоэмульсия. Эта светочувствительная система состоит из обычной галогенид-серебряной фотопленки, помещенной между прозрачными пластинками плоского конденсатора. Фотопленка и один из электродов разделены слоем высокоомного полупроводника, светочувствительного к инфракрасной области спектра вплоть до 6—8 мкм. Конденсатор заряжают, после чего через прозрачный электрод проецируют изображение в инфракрасных лучах. В освещенных участках полупроводника по направлению к фотопленке потечет ток, локально увеличивая электрическое поле, приложенное к фотоэмульсии.

Поскольку светочувствительность фотослоя зависит от величины приложенного к нему электрического поля, неоднородное распределение поля по фотоэмульсии, повторяющее экспонированное изображение, создаст на ней соответствующее распределение светочувствительности. Если теперь слой эмульсии равномерно осветить через второй прозрачный электрод импульсом света, в нем сформируется изображение. Таким образом, система оказывается чувствительной к инфракрасной области спектра.

Системы ионизационного типа. Полупроводниковые устройства ионизационного типа представляют собой фотографические системы и преобразователи изображе-

ния, работающие в широком спектральном диапазоне. Работа таких устройств использует свойства пары полупроводник—газоразрядный промежуток. Процессы преобразования и записи изображения в них осуществляются за счет процессов, протекающих в ионизированном газе разрядного промежутка.

Устройство состоит из двух прозрачных электродов, между которыми помещены полупроводниковый слой и газоразрядный промежуток. К электродам прикладывается напряжение, достаточное для пробоя газового промежутка. Полупроводник освещается через прозрачный электрод. В освещенных местах разрядный ток увеличивается пропорционально освещенности, вследствие чего распределение плотности тока по площади разрядного промежутка будет повторять распределение интенсивности света по площади полупроводника.

Ток, текущий в разрядном промежутке, вызовет свечение газа и, кроме того, приведет к появлению электронов и ионов, обладающих значительной энергией. Устройство имеет оптимальные характеристики при давлении газа в разрядном промежутке $\sim 30\text{—}200$ мм рт. ст. и толщине промежутка $20\text{—}200$ мкм.

Для преобразования и записи изображения может использоваться свечение газа, а также воздействие заряженных частиц на электрод. Быстродействие системы определяется временем формирования пробоя газоразрядного промежутка и может быть меньше 10^{-6} с. Разрешающая способность системы не превышает $10\text{—}15$ линий/мм.

Регистрация изображения может осуществляться с помощью обычной фотоплетки, прижатой ко второму электроду, выполненному в виде мелкочастистой металлической сетки или тонкого прозрачного проводящего слоя. Для использования потока заряженных частиц на второй электрод можно нанести слой люминофора.

Спектральная чувствительность описанных систем совпадает с областью поглощения полупроводникового слоя. Например, применение в качестве преобразователя изображения германия обеспечивает светочувствительность вплоть до $4,5$ мкм.

Системы ионизационного типа перспективны для скоростной регистрации инфракрасного излучения.

Полупроводниковые материалы с фотоструктурными превращениями. Изучение оптических свойств халькоге-

нидных стеклообразных полупроводников показало, что в них при облучении изменяются спектры поглощения и отражения. Первоначально эти изменения были обнаружены на слоях As_2S_3 и As_2Se_3 , а затем и на других стеклообразных полупроводниках. Как выяснилось, исходные аморфные пленки под действием света кристаллизуются. Это приводит к заметному смещению края спектра поглощения слоя (в большинстве случаев в длинноволновую область). Вследствие этого смещения значительно (на величину до 0,3) изменяется показатель преломления вещества. Это обусловило возможность использования данных материалов для записи голограмм.

Разрешающая способность слоев достигает 8—10 тысяч линий/мм, дифракционная эффективность — 85%, светочувствительность — 0,5—1,0 см²/Дж. При нагреве слоев, в которых произошли фотоструктурные превращения, записанное изображение стирается, что позволяет многократно использовать слои таких веществ для записи изображения. Например, слой As_3Se_2 можно использовать для этих целей до 200 раз.

Изображение, полученное на халькогенидных стеклообразных полупроводниках, можно улучшить, действуя растворителем на поверхность полупроводника с записанным изображением. Поскольку аморфные и кристаллические участки растворяются по-разному, мы получим рельеф, соответствующий записанному изображению. Естественно, такой процесс можно провести только в том случае, когда слой должен использоваться однократно.

Фазово-реверсивные среды. В слое, изготовленном на основе окислов ванадия, наблюдается фазовый переход «металл—полупроводник», сопровождающийся резким изменением показателя преломления среды. Исследования показали, что при нагреве и последующем охлаждении слоя в некоторой области температур, характерной для данного вещества, температурная зависимость показателя преломления имеет вид кривой с петлей гистерезиса (подобно намагниченности ферромагнитных веществ в магнитном поле). Облучение слоя переводит систему из состояния, характеризующегося показателем преломления, соответствующим одной ветви петли гистерезиса, в состояние с показателем преломления, соответствующим другой ветви петли гисте-

резиса. Такой процесс может происходить под действием излучения как видимой, так и инфракрасной областей спектра. Благодаря реверсивности среды можно быстро стереть записанное изображение и записать новое без ухудшения фотографических параметров носителя информации. Применение таких устройств для записи голограмм позволяет получать изображения с высокой дифракционной эффективностью. Недостатком устройств, изготовленных на основе описанных реверсивных сред, является их низкая светочувствительность, обусловленная пороговыми свойствами носителя.

Фототермомагнитная запись информации. В последние годы появился новый способ записи изображения на фототермомагнитных материалах, предложенный Я. А. Моносовым.

Фототермомагнитные материалы принадлежат к классу неselectивных фотоматериалов (чувствительных ко всем видам излучения), которые могут многократно использоваться для записи информации без малейших признаков ухудшения их фотографических характеристик.

Фототермомагнетики состоят из поликристаллического связующего материала, в котором во взвешенном состоянии находятся мелкодисперсные ферромагнитные частицы, поглощающие все виды излучения от микроволнового до видимого, рентгеновского и др. Под действием поглощенного излучения взвешенные частицы **нагреваются, приводя к локальному плавлению** связующего материала.

Для облегчения плавления экспонирование производится при температуре, близкой к температуре плавления связующего. Если во время экспонирования включить магнитное поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно поверхности слоя, то ферромагнитные частицы в расплавленных участках сгруппируются в цепочки вдоль силовых линий и освещенные участки станут прозрачными. В необлученных же местах слой останется непрозрачным. Таким образом в слое фототермомагнетика сформируется позитивное черно-белое изображение.

Для стирания записанного изображения достаточно облучить всю поверхность слоя вспышкой света, приложив к нему одновременно магнитное поле, направлен-

ное вдоль его поверхности. Время, необходимое для полного цикла записи — стирания информации на таком носителе, может быть доведено до миллисекунд.

Светочувствительность носителя информации определяется теплотой плавления связующего материала и разностью температур между точками плавления и экспонирования. Предполагается, что она может быть порядка 10^2 — 10^6 см²/Дж.

В качестве примера фототермомагнетика приведем материал, в котором связующим является парафин с выделенной фракцией, обладающей кристаллическими свойствами и, следовательно, точкой плавления. Светочувствительным компонентом могут служить опилки железа размерами ~ 1 мкм. Такой состав работает при сравнительно низкой температуре, ниже 100°C . Для практического же использования, по-видимому, следует выбрать связующий материал с более высокой температурой плавления, что позволит более надежно хранить записанное изображение.

Запись информации на жидких кристаллах. К числу новых методов записи информации принадлежит запись с помощью жидких кристаллов. Один из них — электрофотографический. В нем на металлическую подложку с обычно применяемым селеновым слоем толщиной 50 мкм наносится пленка холестерического жидкого кристалла. Поверхность кристалла заряжается, например, с помощью коронного разряда. Поскольку пленка жидкого кристалла — плохой изолятор, заряды мигрируют через нее к селеновой пластине. При экспонировании в селене возникает фотопроводимость, вследствие чего заряды останутся только в необлученных местах. Под действием электростатического поля ($\sim 10^5$ В/см) жидкий кристалл перемещается из области, где поле имеется, в область, где его нет. Это приводит к деформации жидкого кристалла и визуализации изображения. Толщину пленки жидкого кристалла обычно выбирают в пределах от 1 до 25 мкм. Разрешающая способность описанного носителя информации зависит от толщины жидкого кристалла, его вязкости, двулучепреломления. Пленка толщиной 3 мкм обладает разрешающей способностью 5 линий/мм с высокой яркостью изображения.

Для записи на жидких кристаллах можно использовать происходящие в них фазовые переходы либо фото-

химические превращения. Работы в данном направлении только еще начинаются.

Следует отметить, что, кроме описанных выше, разработано множество других фотофизических способов записи информации, например, зарубежные системы PROM, CERAMFIL, запись на материалах типа LiNbO_3 , обладающих дихроичными центрами, термомагнитная запись на пленках MnBi и ряд других. Однако в настоящей брошюре не представляется возможным описать все существующие способы записи изображений с использованием фотофизических явлений.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

В основе фотохимических процессов, протекающих при записи информации, лежат различные фотохимические реакции, о которых мы говорили выше. Общая схема получения изображений с использованием бессеребряных фотохимических процессов представлена на рис. 7.

Основным процессом записи информации всегда является фотохимическая реакция с образованием фотопродуктов, либо сразу формирующих скрытое изображение (процесс 1), либо стимулирующих темновые процессы (процесс 2) с последующим образованием скрытого изображения. Возможны также реакции, приводящие непосредственно к образованию конечного изображения без промежуточного скрытого изображения (процесс 3). Принадлежность конкретного процесса к каждому из трех указанных типов определяется фотографическими характеристиками используемых в нем светочувствительных материалов и физико-химическими свойствами их молекул, их структурой, возможными путями протекания фотохимических реакций.

Все известные фотохимические способы записи информации на бессеребряных материалах можно объединить в группы по общности первичных фотохимических процессов и способов проявления изображения: диазотипные, везикулярные, негативные и позитивные светочувствительные полимеры, фотохромные, фотополимеризационные, материалы с физическим проявлением, свободнорадикальные, хромированные коллоиды, фотоде-

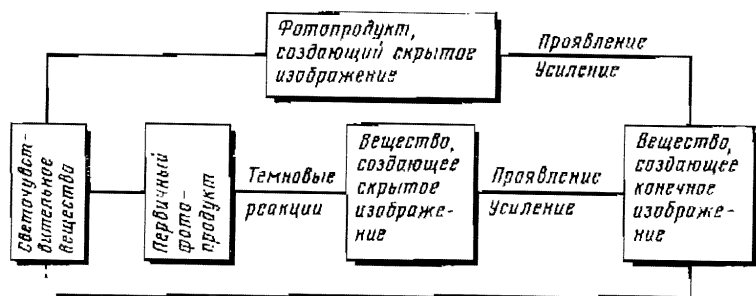


Рис. 7. Схема получения изображений с использованием бессеребряных фотохимических процессов

формационные, фототермополяризационные, цианотипные, люминесцентные и биофотографические. Отдельные способы записи, входящие в одну группу, отличаются между собой конкретным составом и технологией изготовления.

Диазотипные материалы. В основе диазотипного процесса записи информации лежит реакция фотодиссоциации солей диазония. При фотодиссоциации облученные соли диазония разлагаются, выделяя молекулу азота, которая, будучи химически инертной, не играет роли в дальнейших реакциях, и некоторый нестабильный остаток. Этот остаток вступает в реакцию с молекулами растворителя (полимерного связующего материала), образуя простые стабильные соединения. Необлученные катионы диазония при обработке щелочными растворами либо парами аммиака вступают в реакцию с фенолами, образуя протяженные молекулы, способные поглощать свет в видимой области спектра, т. е. окрашенные.

Таким образом в облученных участках диазотипного материала образуются белое поле, в то время как в необлученных — окрашенное. Иначе говоря, диазотипные материалы позволяют получать позитивное изображение.

В литературе имеются сведения и о возможности получения негативных изображений на диазоматериалах. Для этого в слой вводятся дополнительные компоненты, которые диссоциируют при облучении, выделяя щелочные реагенты, стимулирующие реакцию ассоциации диазосоединения с фенолом. При этом в облученных ме-

етах образуется окрашенное поле, в необлученных — белое. Полученное негативное изображение закрепляется последующей химической либо фотохимической обработкой фотоматериала.

Возможна и другая схема получения негативного изображения, если в результате фотодиссоциации катиона диазония образуется продукт, способный вступить в реакцию азосочетания с соседним катионом диазония. Соли диазония чувствительны к ультрафиолетовой области спектра. Для обеспечения их чувствительности к видимому свету диазоматериалы сенсибилизируют красителями, способными при возбуждении взаимодействовать с катионом диазония. При этом возможен перенос электрона, если разность энергий ионизации красителя и возбуждения его нижайшего синглетного состояния меньше энергии сродства катиона диазония к электрону. Дополнительным условием реакции является пластичность полимерного связующего диазоматериала, благодаря которой молекулы красителя и соли диазония образуют наиболее энергетически выгодную геометрическую конфигурацию, способствующую переносу электрона между взаимодействующими компонентами.

С помощью сенсибилизации удается расширить диапазон спектральной чувствительности диазоматериалов на всю видимую область спектра. Имеется и принципиальная возможность усиления светочувствительности диазоматериалов к видимой области спектра.

На основе диазоматериалов выпускаются диазотипные пленки и пластинки. Светочувствительность их $4 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ Дж/см², область спектральной чувствительности — 360—420 нм, разрешающая способность — 1500 линий/мм, время получения готового снимка — 20—30 с.

Кроме этих фотоматериалов, изготавливаются и применяются диазобумаги, которые имеют примерно такие же характеристики, как и диазопленки; их разрешающая способность порядка 15 линий/мм.

Диазоматериалы используются для размножения и хранения технической документации, копирования и микрофильмирования, изготовления диапозитивов, кинофильмов, в репродукционной полиграфической промышленности. В настоящее время диазоматериалы являются наиболее дешевыми и широко применяемыми из несеребряных светочувствительных материалов.

Везикулярные материалы. Везикулярные фотоматериалы изготавливаются в виде слоя газонепроницаемого полимерного связующего, в котором растворена светочувствительная компонента, при поглощении света диссоциирующая с выделением газообразного продукта. Такой светочувствительной компонентой может быть уже упоминавшаяся соль диазония. Часто, однако, используют азотсодержащие соединения типа азидов, триазенов и т. п. Во всех этих случаях исходное соединение эффективно диссоциирует с выделением молекулярного азота. Можно подобрать вещества, которые при фотолизе будут выделять другие газообразные продукты.

Поскольку полимерная матрица везикулярных материалов газонепроницаема, выделенный газ будет накапливаться в объеме полимерного связующего. Для проявления полученного при экспонировании скрытого изображения используют кратковременный нагрев слоя. Полимер при этом размягчается, газы, выделившиеся при фотолизе, расширяясь в объеме при нагревании, образуют микроскопические пузырьки. Наличие пузырьков приведет к рассеянию света облученными участками пленки. Следовательно, в облученных местах пленка становится непрозрачной, и при рассматривании ее на просвет мы получим негативное изображение. Если же рассматривать изображение в отраженных лучах, оно за счет увеличенного рассеяния в облученных местах будет позитивным.

Итак, проявление везикулярных изображений осуществляют, используя физические свойства вещества. Именно это и приводит к увеличению светочувствительности этих материалов по сравнению с теми же материалами без усиления, проявляемыми химическим путем (например, диазотипными материалами).

По фотографическим характеристикам везикулярные материалы близки к диазоматериалам: светочувствительность их равна $2 \cdot 10^{-2}$ Дж/см², разрешающая способность — 150—250 линий/мм, область спектральной чувствительности — 360—420 нм, время получения готового изображения — 5—10 с.

Основной недостаток везикулярных материалов состоит в том, что, поскольку газонепроницаемость полимеров не идеальна, газ медленно диффундирует сквозь

пленку. Поэтому со временем ухудшается разрешающая способность и уменьшается светочувствительность материала. Учитывая это, везикулярные материалы используют в основном при кратковременных экспозициях, часто не превышающих одной минуты, с проявлением изображения непосредственно после окончания экспозиции.

Следует отметить, что практически все современные везикулярные материалы чувствительны только к ультрафиолетовой области спектра. Имеющиеся сведения о сенсбилизации их светочувствительности к видимой области спектра весьма скудны и пока не позволяют делать определенных прогнозов в этом отношении.

Запись изображения с помощью везикулярных материалов может использоваться при микрофильмировании, для долгосрочного архивного хранения информации, в любительской и профессиональной кинематографии, в телевидении, полиграфии и т. п.

Негативные и позитивные светочувствительные полимеры. Использование светочувствительных полимеров для записи информации основано на способности полимеров растворяться со скоростью, зависящей от длины полимерной цепи: с увеличением длины молекулы скорость растворения падает. Оказывается, что при облучении полимерных слоев происходят фотохимические реакции фотосшивки либо фотодеструкции, вследствие чего увеличивается или уменьшается длина и разветвленность молекулы. Какая из указанных двух реакций будет протекать, зависит от конкретного строения высокомолекулярных соединений и от наличия добавок различных низкомолекулярных соединений в фоточувствительном слое.

Облученный слой опускают в растворитель, который быстрее растворяет те участки полимера, где расположены молекулы меньшей длины. Следовательно, если в полимере происходит реакция фотосшивки, в облученных местах он будет растворяться медленнее, и здесь появятся выпуклости, а при реакции фотодеструкции — впадины. Записанную таким образом информацию можно с помощью краски перенести на поверхность бумаги. Очевидно, в случае реакции фотосшивки изображение будет негативным, а в случае реакции фотодеструкции — позитивным.

Рассмотренные светочувствительные полимеры могут

использоваться в полиграфии для печати штриховых изображений.

Фотохромные материалы. Этот класс образуют фотоматериалы, в которых под действием облучения происходят реакции фотоизомеризации. Если изомеры какого-либо соединения обладают разной окраской, то запись изображения может осуществляться за счет изменения цвета материала в облученных местах (негативный фотоматериал). Стирание записанной информации может происходить либо при облучении в области поглощения фотоизомера, либо путем нагревания пленки, если молекула изомера термически неустойчива.

Наиболее распространенным фотохромным соединением является спиропиран. Исходная молекула обладает поглощением в области $\lambda \sim 400$ нм, конечная — в ультрафиолетовой области спектра.

Особенностью фотохромных материалов является отсутствие стадии проявления, а также возможность многократного использования материала для процессов записи — стирания информации (до 10 000 циклов).

Фотохромными могут быть как органические, так и неорганические соединения. К числу неорганических фотохромных соединений относятся галогены щелочных металлов, халькогениды ртути и других металлов, галогениды ртути и сребра.

Фотохромные материалы перспективны для применения в лазерных системах, где реализуется высокая скорость записи информации. К таким системам можно отнести элементы оптической памяти ЭВМ, лазерно-фотохромные системы отображения динамической информации, корректировки и регулирования контраста, голографической регистрации и хранения информации, системы светозащиты от солнечного и других интенсивных излучений, микрофильмирования и др.

Основными достоинствами фотохромных процессов являются высокая скорость получения изображения, отсутствие стадии проявления, высокая, практически на молекулярном уровне, разрешающая способность, возможность обратимой и многократной записи — стирания изображений и получения на одном слое негативных и позитивных изображений.

Теоретически предельная светочувствительность фотохромных слоев — 10^{-3} Дж/см², а реально достигну-

тая — 10^{-2} Дж/см². Разрешающая способность их $5 \cdot 10^3$ мм⁻¹.

Спектральная чувствительность фотохромных материалов в исходном состоянии лежит в интервале 220—550 нм, а в фотоиндуцированном — в интервале 500—700 нм.

Время хранения записанной информации для различных материалов составляет от нескольких секунд до нескольких месяцев. Цикличность на многогранность органических фотохромах небольшая — 10—100 циклов, а на галогенид-серебряных фотохромных стеклах — 10^5 — 10^6 . Дифракционная эффективность фотохромных материалов достигает 10%.

Фотополимеризационные материалы. В этих материалах под действием облучения происходит полимеризация мономеров (малых молекул, обладающих двойными связями, которые при полимеризации превращаются в звенья полимерной молекулы). Фотопленку получают, нанося на подложку смесь, состоящую из мономера и полимера, способного растворяться в определенных растворителях. Полимер в основном играет роль связующего вещества, в то время как мономер под действием облучения полимеризуется по радикально-цепному механизму. Для образования первичного радикала, способного вести радикально-цепной процесс полимеризации, используют реакцию фотопереноса водорода между двумя специально введенными добавками, причем одна из добавок, выполняющая роль инициатора полимеризации, должна активно поглощать излучение.

Такой добавкой могут быть молекулы бензофенона или его производных. Эти молекулы, находясь в триплетном возбужденном состоянии, вступают в реакцию присоединения водорода, принадлежащего растворителю или полимерной матрице. Образовавшая при этом пара радикалов инициирует цепь полимеризации. Вещество-инициатор является одновременно и сенсбилизатором. Изменяя природу сенсбилизатора, можно менять область спектральной чувствительности фотополимеризационных материалов.

Проявление информации, записанной на фотополимеризационных материалах, осуществляется таким же образом, как и проявление светочувствительных полимеров. В результате получаем негативное рельефное изо-

бражение, которое может быть использовано в полиграфии для печати штриховых изображений.

Возможно использование этих материалов для записи трехмерных голограмм с высокой дифракционной эффективностью. Для этих целей исходный слой, содержащий компоненты, обеспечивающие медленные темновые процессы сшивки мономеров, помещают между двумя стеклами и облучают по схеме записи трехмерных голограмм. Продукты фотополимеризации и темновой сшивки обладают различными показателями преломления, что обеспечивает запись фазовых голограмм с высокой дифракционной эффективностью.

Материалы с физическим проявлением. Для получения первичного изображения и его усиления можно использовать соли различных металлов. В фотографических слоях растворяют монокристаллы солей палладия, меди либо даже благородных металлов — серебра, золота, платины, в очень малых количествах относительно того, которое необходимо для создания обычного фотоматериала на солях серебра.

Соли используемых металлов должны удовлетворять двум требованиям: во-первых, они должны быть светочувствительными и при облучении выделять свободный металл; во-вторых, частицы свободного металла должны выполнять роль катализатора, с помощью которого осуществляется восстановление металла из его же соли или из соли другого металла.

Экспонированную пленку погружают в проявитель — раствор соли металла, способного осаждаться на металлическом катализаторе. В щелочной среде и при повышенной температуре микрочастицы металла, выделившиеся в процессе экспозиции, растут за счет металла, осаждающегося на них из проявителя. Таким образом удастся получить высокочувствительные материалы с усилением, являющиеся в некоторой степени аналогами серебряных фотоматериалов, но не содержащие или почти не содержащие серебра.

Следует отметить, что проявление называется физическим, поскольку его скорость зависит от физических параметров — разности потенциалов между центрами первичного изображения и электролитическим физическим раствором (проявителем), а также энергии активации процесса восстановления металла физического проявителя на центре первичного изображения. По-

сколько необходимо, чтобы упомянутая энергия активации была как можно меньше, появляется требование, чтобы центры первичного изображения обладали каталитической активностью, т. е. способностью понижать энергию активации.

Свободнорадикальные материалы. Фоточувствительный слой этих материалов представляет собой смесь следующих компонент: соединенный красителя, четырехбромистого углерода и полимера. Облучение слоя в области поглощения красителя (ультрафиолетовая или синяя области спектра) вызывает фотохимическую реакцию превращения красителя с образованием вещества, спектр поглощения которого находится в видимой (включая красную) области. Затем светочувствительный слой облучают светом с длиной волны, соответствующей области поглощения полученного соединения. Оно, перейдя в возбужденное состояние, взаимодействует с четырехбромистым углеродом, образуя радикалы $СВг_3$. Эти радикалы иницируют в предварительно облученных местах сенсibilизированные реакции превращения молекул красителя. Таким образом оптическое изображение будет усиливаться. Благодаря процессу усиления светочувствительность пленки можно увеличить в 10^4 раз. Чтобы зафиксировать изображение, достаточно подогреть пленку до температуры испарения четырехбромистого углеводорода из объема фотографического слоя. В тех местах, где он отсутствует, фотохимические реакции не происходят.

Недостатком свободнорадикальных фотоматериалов является их темновая нестабильность, вследствие чего их невозможно хранить в течение более или менее длительного времени перед экспонированием.

Хромированные коллоиды. Один из самых старых способов записи изображения — запись на хромированных коллоидах. В XIX в. эти материалы были основными в полиграфии. И хотя в настоящее время появилось много способов записи и размножения информации, хромированные коллоиды продолжают широко использоваться в полиграфии.

Светочувствительные хромированные коллоиды состоят из полимерного связующего, растворимого в воде, например желатины, и растворенных в ней солей хромовой кислоты (бихромата калия, бихромата аммония и т. д.). Название же «хромированные коллоиды» сло-

жились исторически в прошлом веке и является традиционным, хотя оно и неверно.

При облучении фотопленок хромированной желатины происходят реакции фотопереноса электрона от желатины к молекуле хромовой кислоты. Затем протекают темновые реакции типа сшивки полимера, после чего он теряет способность растворяться в воде. Проявляют изображение, записанное на пленках хромированной желатины, промывая их в воде. Полученное выпуклое изображение используют для печати с помощью типографской краски. В последнее время появились сообщения об использовании слоев хромированной желатины для получения фазовых голограмм с высокой дифракционной эффективностью.

Фотодеформационные материалы. Известно, что жидкости различной природы имеют поверхностное натяжение разной величины. Этот факт использован для создания фотодеформационных материалов. Они представляют собой полимер, в который введена примесь светочувствительного вещества. В облученных участках пленки происходят фотохимические превращения светочувствительного соединения. Затем слой нагревают до размягчения полимера. Поскольку в облученных и необлученных местах состав вещества оказывается различным, будут отличаться и величины их поверхностного натяжения.

На участках с большей величиной поверхностного натяжения вещество будет стягиваться, образуя выпуклости. Соответственно в местах с пониженным поверхностным натяжением будут образовываться впадины. Таким образом изображение запишется в виде неровностей рельефа поверхности пленки.

Разрешающая способность фотодеформационных материалов достигает 1000 линий/мм. Отсюда вытекает и возможное направление использования их: запись штриховых изображений, голограмм.

Отметим, что фотодеформационные материалы называют еще фототермопластическими (см. выше).

Фототермополимеризационные материалы. В основе светочувствительности этих материалов лежит тот же механизм фотосшивки полимеров, о котором мы рассказывали выше (см. раздел о негативных и позитивных светочувствительных полимерах). Поскольку облученные (содержащие сшитые молекулы) участки полимера

при нагревании уменьшаются в объеме, изображение будет записываться в виде неровностей его поверхности. Такие материалы могут быть использованы для записи голограмм.

Разрешающая способность их составляет величину порядка сотен линий на 1 мм.

Цианотипные материалы. В основе цианотипии лежит способность солей трехвалентного железа некоторых органических кислот (лимошной, шавельевой и др.) восстанавливаться под действием света до солей двухвалентного железа. Известно несколько вариантов цианотипии. Так, например, в позитивном способе получения «синск» светочувствительный слой бумаги содержит лимоннокислое аммиачное железо и феррицианид калия. Если поместить бумагу после экспонирования под штриховым оригиналом в воду (проявитель), то в необлученных местах произойдет реакция образования феррицианида трехвалентного железа — вещества синего цвета. В облученных местах железо восстановится и не будет вступать в реакцию образования окрашенного продукта.

В негативном процессе светочувствительный слой содержит соединение трехвалентного железа (например, FeCl_3), а также виннокаменную кислоту. После экспонирования бумагу помещают в проявитель, представляющий собой водный раствор ферроцианида калия. В результате химической реакции образуется ферроцианид двухвалентного железа, дающий в облученных местах голубую окраску.

Цианотипные материалы используются в основном для экспрессного копирования технической документации.

Люминесцентные материалы. Среди множества органических и неорганических молекулярных соединений существуют такие, которые при облучении их ультрафиолетом способны люминесцировать в видимой области спектра. Для получения люминесцентных фотоматериалов отбирают те соединения, которые резко изменяют свои люминесцентные свойства в результате фотохимических реакций. Если исходное вещество имело высокую эффективность люминесценции, необходимо, чтобы продукт фотохимического превращения вообще не излучал либо излучал в другой области спектра, т. е. изменял цвет излучения. В последнем случае в зависимости от способа считывания изображения будем иметь

негативную либо позитивную фотографию. В первом же — только негативную.

Можно рассматривать случай, когда исходное вещество не люминесцирует либо люминесцирует излучением, не видимым глазу. При облучении светом (запись информации) в результате фотохимических реакций образуются продукты, эффективно излучающие в видимой области спектра. В этом случае получим запись изображения позитивную, и изображение будет светящимся.

Для проявления изображения на люминесцентных материалах используется слабая ультрафиолетовая подсветка через фильтр, приводящая к возбуждению люминесценции по всей поверхности носителя. Именно по способу считывания записанной информации фотоматериалы и названы люминесцентными.

Поскольку при облучении носителя информации ультрафиолетом происходит не только считывание, но и запись, на позитивных люминесцентных материалах в процессе многократного считывания будет расти уровень вуали, если не принять дополнительных мер, например, не удалять из слоя исходного фотоактивного вещества с помощью растворителей или нагрева.

В качестве исходного вещества люминесцентных материалов можно использовать многократно, повторяя процессы записи и стирания записанной информации.

Если запись информации на люминесцентных материалах осуществляется однократно, для предотвращения фотохимических реакций в процессе проявления изображения его фиксируют, как сказано выше, с помощью прогрева носителя до полного испарения исходного соединения. Оставшийся на поверхности носителя продукт реакции будет формировать стабильное изображение.

Изменение природы органического вещества в результате происходящих в нем фотохимических реакций приводит и к изменению его способности растворяться в том или ином растворителе. Поэтому всегда можно подобрать растворитель, который уберет бы из слоя исходное либо конечное соединение, что и используется для фиксации изображения.

Следует отметить, что для люминесцентной фотографии пока не разработаны методы оценки светочувствительности, поскольку она изменяется в зависимости от способа считывания информации. Можно, однако, и для люминесцентных материалов ввести характеристи-

ческую фотографическую кривую, по которой оценивается светочувствительность материала. Например, чувствительность можно определить по 20%-ному тушению люминесценции, что удобно при рассмотрении изображения глазом.

В качестве примера люминесцентного материала можно привести поликристаллические слои антрацена либо твердый раствор того же соединения в полимерных матрицах. При облучении ультрафиолетом антрацен дает яркое свечение в синем свете. В результате же фотохимических реакций образуются соединения, не способные люминесцировать.

Таким методом можно получить высококонтрастную негативную полутоновую фотографию. Чувствительность антрацена, определенная по 20%-ному тушению люминесценции, составляет 0,5—0,05 см²/Дж. Столь низкая светочувствительность обусловлена малым квантовым выходом фотохимической реакции, не превышающим 10⁻⁴. Если же подобрать вещества, обладающие квантовым выходом фотохимической реакции, близким к единице, общая светочувствительность может быть значительно увеличена.

Существует физическая возможность усиления эффекта записи изображения на люминесцентных материалах. Это возможно при условии эффективного процесса переноса энергии по молекулам активного соединения, что наблюдается в поликристаллах органических соединений. В таком случае один фотохимический акт, вызвавший образование продукта, тушащего люминесценцию исходного вещества, приведет к тушению люминесценции молекул, находящихся в довольно большой области, определяемой длиной миграции возбуждения (экситона) по молекулам кристалла. Оценки, проведенные для того же антрацена (поликристаллических его слюев), показывают, что одна молекула продукта фотохимической реакции способна потушить люминесценцию около 10³ близлежащих молекул.

Отметим, что люминесцентные материалы представляют один из первых случаев, когда экситоны как первичные возбуждения в органических материалах участвуют в процессе записи информации.

Таким образом, можно ожидать появления высокочувствительных люминесцентных материалов, которые к тому же можно будет многократно использовать для

целей записи — стирания записанного изображения. Быстродействие процессов записи и считывания информации (10^{-9} с) делает люминесцентные материалы перспективными для использования в качестве ячеек памяти ЭВМ.

Биофотографические материалы. Механизмы трансформации света в зрительном центре можно использовать при создании светочувствительных материалов. Светочувствительное вещество, аналогичное зрительному пигменту, после протекания первичной реакции фотизомеризации быстро диссоциирует, выделяя соединения типа фермента. В свою очередь ферменты, действуя как катализаторы, способны изменять строение многих химических соединений. Таким образом развивается реакция, дающая значительное усиление записанного изображения.

Биофотографический процесс можно проиллюстрировать на следующем примере. Берут цис-ципнамоил- α -химотрипсин, превращающийся под действием света в транс-форму, диссоциирующую с выделением фермента α -химотрипсина. Под действием данного фермента протекает реакция ферментативного гидролиза специфического субстрата этилового эфира *N*-ацетил-*L*-тирозина. Одна молекула фермента способна осуществить химическую реакцию превращения большого числа молекул, благодаря чему получается усиленное фотографическое изображение.

Данный класс фотографических материалов еще находится в состоянии разработки, однако есть основание надеяться на получение высокочувствительных носителей, которые смогут, вероятно, в ряде случаев замещать фотографические материалы на основе галогенов серебра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несеребряная фотография к настоящему времени достигла широкого развития. И хотя реальное практическое применение нашли пока лишь некоторые способы и материалы, перспективность несеребряной фотографии несомненна и за ней большое будущее.

В табл. 3 сопоставляются известные к настоящему времени природные и искусственные регистрирующие системы по двум основным параметрам: минимальной

Таблица 3

Регистрирующая система	Минимальная энергия записи, Дж/см ²	Разрешающая способность, мм ⁻¹	Способ проявления
Трубка видикона	10 ⁻¹¹	5	Сухой
Глаз человека	10 ⁻¹⁰	10	Мокрый
Галогениды серебра (различной чувствительности)	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻⁴	60—1000	Мокрый
Фотопластическая запись	10 ⁻⁸	2000	Сухой
Электрофотография	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁶	20—700	Сухой/мокрый
Полимеризация, сенсibilизированная красителем	5 · 10 ⁻⁴	1000	Сухой/мокрый
Фотополимеризация	2 · 10 ⁻³	100	Сухой/мокрый
Фотоструктурирование	10 ⁻²	1000	Мокрый
Вихромированная желатина	2 · 10 ⁻²	2000	Мокрый
Импульсная термография	5 · 10 ⁻²	100	Сухой
Инфракрасная термография	10 ⁻¹	5	Сухой
Везикулярные диазоматериалы	2 · 10 ⁻¹	500	Сухой
Фотохромные материалы	3 · 10 ⁻³ —1	1000	Сухой
Цветные диазоматериалы	1	1000	Сухой

регистрируемой энергии (Дж/см²) и разрешающей способности (линий/мм). Видно, что способы записи с использованием несеребряной фотографии вполне органически вписываются в существующий арсенал регистрирующих систем. Можно даже сказать, что в ряде случаев параметры носителей достигли такого уровня, когда можно говорить о конкурентной способности несеребряной фотографии. Дальнейшее совершенствование технологии получения слоев, развитие новых способов записи и совершенствование известных, поиски новых высокочувствительных сред несомненно приведут к тому, что несеребряная фотография в будущем станет основным видом фотографии практически во всех областях деятельности человека.

Уже сегодня несеребряные слои успешно используются в репрографии (электрофотография, диазотипная фотография и т. д.).

Остается, однако, еще много нерешенных проблем

в несеребряной фотографии. Среди наиболее важных следует отметить проблемы повышения чувствительности в широкой спектральной области, разработки принципов усиления первичных процессов записи (физическим или химическим способом), развития способов записи цветных изображений и др.

Сегодня широкое использование несеребряной фотографии существенно сдерживается низкой светочувствительностью фотоматериалов. Это обстоятельство связано с тем, что большинство фотохимических и фотофизических процессов несеребряной фотографии не обладает усилением. Исключение в некотором смысле составляют материалы со свободнорадикальными реакциями. Однако эти среды нестабильны в темновых условиях, и их использование остается проблематичным.

Существенное влияние на дальнейшее развитие несеребряной фотографии, по-видимому, окажет прогресс лазерной техники, особенно разработка лазеров в ультрафиолетовой области спектра, поскольку большинство органических материалов обладает максимальной чувствительностью именно в этой области.

Описанные в настоящей брошюре методы и принципы записи информации на несеребряных носителях получили неодинаковое развитие. Многие из них пока не вышли из стадии лабораторных разработок. Однако современный уровень развития этой области науки позволяет заключить, что несеребряная фотография представляет собой новое направление современной фотографии, которое все больше и больше находит и будет находить применение в народном хозяйстве. Несеребряная фотография вносит весомый вклад в научно-технический прогресс общества. Ее возможности в этом направлении далеко не исчерпаны, более того, находятся в самом начале развития.

ЛИТЕРАТУРА

Алфимов М. В., Якушева О. Б. Фотохимические способы записи информации. Первичные процессы. — Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 4.

Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохронизм и его применение. М., Химия, 1977.

Беккер Г. О. Введение в фотохимию органических соединений. Л., Химия, 1976.

Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л., Химия, 1980.

Динабург М. С. Светочувствительные диазосоединения и их применение. М.—Л., Химия, 1964.

Находкин Н. Г. Термопластические среды. — В сб.: Квантовая электроника. Киев, Наукова думка, 1977. Вып. 13, 66—93.

Сборник. Успехи научной фотографии. М., Наука, 1978, т. 19; 1980, т. 20.

Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л., Наука, 1967.

Шафферт Р. Электрофотография. М., Мир, 1968.

СОДЕРЖАНИЕ

Свет и вещество	3
Электрофотография	16
Термопластическая запись	32
Полупроводниковые и другие системы для записи информации	39
Фотохимические способы записи информации	46
Заключение	59
Литература	62

Кондратенко Петр Алексеевич, Курник Михаил Васильевич
ФОТОГРАФИЯ БЕЗ СЕРЕБРА

Гл. отраслевой редактор Л. А. Ерлыкин
Редактор К. А. Кутузова
Мл. редактор Н. А. Сергеева
Обложка художника М. А. Дорохова
Худож. редактор М. А. Гусева
Техн. редактор А. М. Красавина
Корректор С. П. Ткаченко

ИБ № 6496

Сдано в набор 01.12.83. Подписано к печати 23.01.84. Т 03647. Формат бумаги 84X108¹/₃₂. Бумага тип. А1. З. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3,36. Усл. кр.-отт. 3,57. Уч.-изд. л. 3,43. Тираж 32 920 экз. Заказ 2275. Цена 11 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 844003.
Типография Всесоюзного общества «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.