



## ПОЛИХРОМНО-ЭЛЕКТРОПОЛЕВАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ФОТОНИКИ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

О. Н. Шишканов, А. П. Бойченко, д. ф.- м. н., *bojchenco@yandex.ru*, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**Технология визуализации радиационных дефектов в кристаллах, сквозных пор и микротрещин в полимерных материалах традиционно использует фотопластинки. На примере использования стеклянных матриц в виде микролинз, сформированных в оптическом стекле, продемонстрированы новые возможности электрополевой визуализации дефектов на рентгеновских фотоматериалах с последующим преобразованием монохромных изображений в полихромные.**

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 1970 году электротопографического эффекта на галогенсеребряных (AgHal) фотоматериалах и некоторых электретах позволило его авторам [1–5] разработать технологию визуализации различных материалов и изделий микроэлектроники – металл-диэлектрических структур [3, 4], электролюминесцентных панелей [5], полупроводниковых приборов и интегральных схем [2, 4]. Наилучшие результаты в выявлении закраток диэлектрической изоляции, радиационных дефектов в кристаллах, сквозных пор и микротрещин в полимерных материалах были достигнуты при использовании электроннографических, спектрографических и ядерных фотопластинок, а также технических фотопленок как отечественного (ФТ-20, ФТ-30), так и зарубежного производства (FO-41) [3]. Оказалось, что такую возможность названным фотоматериалам обеспечивают не только габитус микрокристаллов (МК) AgHal и степень их химической (восстановительной) сенсibilизации, но и определенная сбалансированность электропроводности между их подложкой и фотоэмульсионным слоем, способствующая эффективному образованию зарядов межфазной поляризации, в электрическом поле которых и создаются серебряные (Ag) центры скрытого электрополевого изображения (ЭПИ) на МК AgHal [2, 3]. Межфазные заряды также могут быть образованы на границе раздела твердого и газообразного диэлектриков. Это возможно, например, тогда, когда фотоэмульсионный слой граничит с воздухом, отделяющим его от высоковольтного электрода.

По вышеперечисленным критериям нашими исследованиями был выявлен AgHal-фотоматериал, обладающий на сегодня

рекордно высокой электрополевой чувствительностью. Им является фотопленка для рентгенографии "Agfa", выпускаемая бельгийской фирмой "Agfa HealthCare NV" [6–8]. При стандартных термодинамических условиях удельная электропроводность ее подложки составляет порядка  $8,7 \cdot 10^{-13}$  См/м, а фотоэмульсионных слоев –  $2,0 \cdot 10^{-11}$  См/м. Последняя величина сопоставима с электропроводностью многих материалов фотоники, в частности оптических стекол, что создает благоприятные условия для привлечения электрополевой фотографии в визуализации различных изделий на их основе.

Если сформированным в AgHal-фотоматериале частицам Ag ЭПИ придать равномерность и ограничить размеры до 350 нм, то такое изображение из монохромного (в нашем случае черносинего) перейдет в полихромное (многоцветное) благодаря способности Ag-наночастиц селективно поглощать излучение определенного участка электромагнитного спектра. Причем, концентрация, размеры частиц и, соответственно, цветовая гамма ЭПИ определяются величиной электрополевой экспозиции фотоматериала [9]. При ее фиксированном времени ЭПИ будут отображать электрополевой градиент и самые минимальные неоднородности распределения поляризационных зарядов, зависящих от свойств визуализируемого объекта. Настоящая статья посвящена первым результатам совместного использования AgHal-электрополевой фотографии и полихромной технологии преобразования ЭПИ из частиц Ag для цветовой визуализации изделий фотоники на примере стеклянных матриц микролинз (СММЛ) без привлечения каких-либо красителей или красящих пигментов.

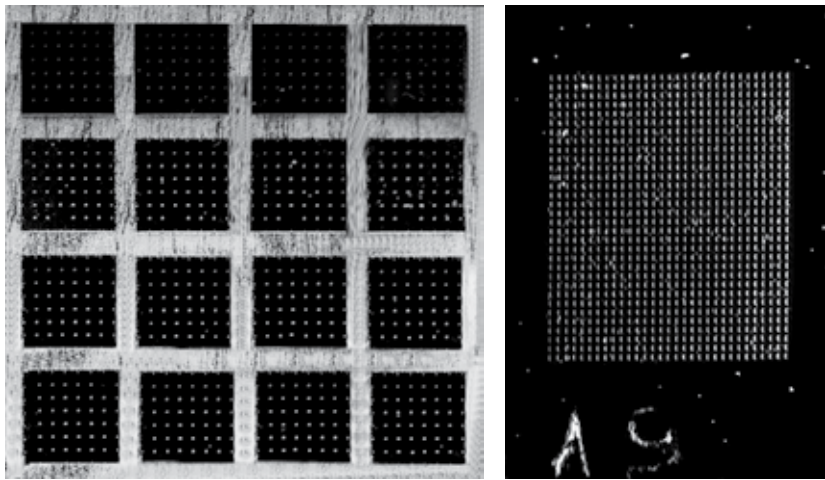


Рис. 1. Оптические изображения СММЛ в косопадающем свете на черном фоне: образец №1 (слева); образец №2 (справа)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Матрицы микролинз формировались в оптическом стекле (толщина 1,25 мм) путем электромиграции ионов  $Ag^+$  из расплава его азотнокислой соли по методике и технологии, описанной в работе [10]. Первый образец (№ 1) размером 19×19 мм имел 16 отдельных матриц 5×5 мм, содержащих по 36 микролинз диаметром порядка 70 мкм. Второй образец (№ 2) имел размеры 13×19 мм с микролинзами диаметром около 110 мкм, образующими одиночную матрицу размером 8×10 мм. По данным наших измерений удельная электропроводность стекла составила  $3,3 \cdot 10^{-11}$  См/м. Оптические изображения описанных образцов в косопадающем свете на черном фоне (для придания контрастности)

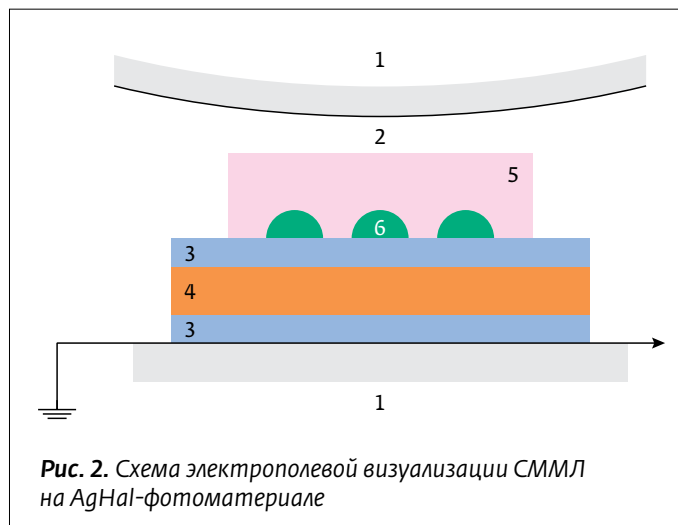


Рис. 2. Схема электрополевой визуализации СММЛ на AgHal-фотоматериале

отображает рис. 1. Электрополевая визуализация СММЛ осуществлялась на ранее описанном устройстве - "электрополевым сканере" [11] со скоростью сканирования 1,5 мм/с и при постоянном напряжении 3 кВ разной полярности, определяемой относительно электрода с объектом визуализации. Воздушный зазор между сканирующим электродом и СММЛ не превышал 200 мкм. Кроме упомянутой фотопленки марки "Agfa" для регистрации ЭПИ использовалась в качестве сравнения близкая ей по электрическим характеристикам, но менее электрочувствительная фотопленка для рентгенографии марки "Retina", выпускаемая немецкой фирмой "Foto-Handelsgesellschaft MBH" [12].

Результат измерения электропроводности ее подложки составил  $2,6 \cdot 10^{-13}$  См/м, а фотоэмульсионных слоев -  $4,9 \cdot 10^{-11}$  См/м. Схема организации эксперимента по получению ЭПИ СММЛ представлена на рис. 2. Здесь 1 - цилиндрический и плоский электроды; 2 - воздушный зазор между цилиндрическим электродом и стеклянной подложкой СММЛ - 5; 3 - фотоэмульсионные слои фотопленки; 4 - полимерная подложка фотоматериала; 6 - микролинзы.

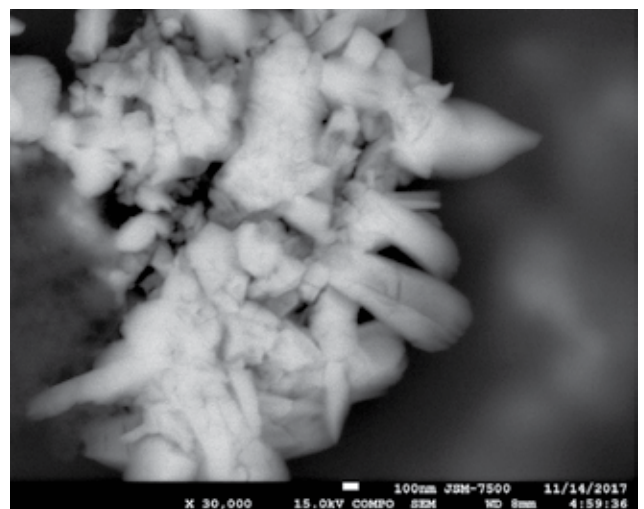


Рис. 3. Ag-агломераты ЭПИ, сформированные цитрат-борным проявителем (РЭМ-изображение)

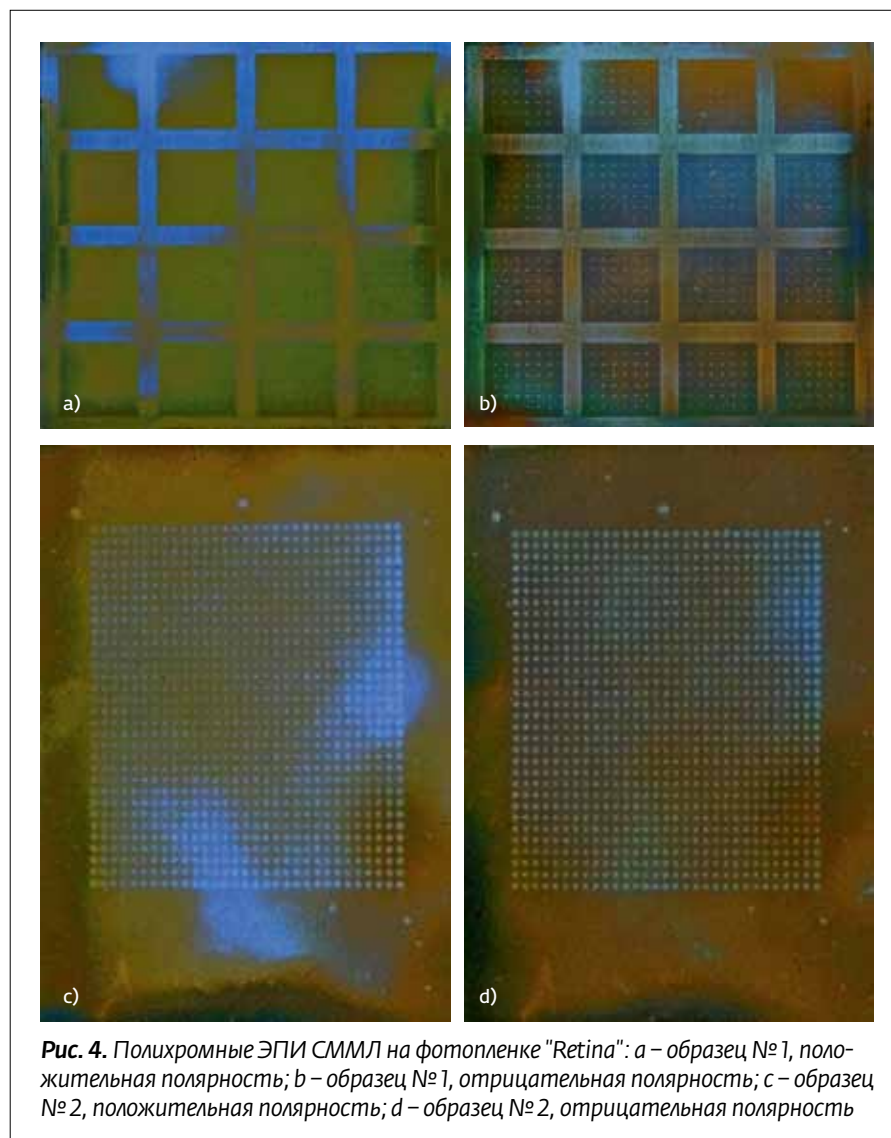
**Табл. 1.** Состав обрабатывающих растворов

Химический компонент*	Проявитель	Окислитель
Метилфенидон	0,1	–
Гидрохинон	3,5	–
Натрий сернистокислый	50	–
Натрий лимоннокислый 3-х замещенный	10	–
Натрий тетраборнокислый (бура)	6	–
Калий бромистый	0,4	–
Калий йодистый	–	50
Йод кристаллический	–	0,25

\* Весовые значения компонент даны в граммах на один литр дистиллированной воды

После электрополевого экспонирования осуществлялось восстановление Ag-центров скрытого ЭПИ исследуемых объектов в водном растворе цитрат-борного проявителя [13], состав которого приведен в табл. 1. За восстановлением следовала процедура "закрепления" изображений в 25% растворе серноватистокислого натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) и сушка негатива. Как показало электронно-микроскопическое исследование, в процессе восстановления названный проявитель формирует Ag-агломераты в виде друз микронных размеров из кристаллов металла, не превышающих по длине 450 нм (рис. 3), что является одним из главных условий их последующего диспергирования (дробления) в наночастицы для получения полихромных ЭПИ. Химическое диспергирование Ag-частиц проводилось путем их окисления в йодсодержащем растворе (см. табл. 1)

и последующего восстановления до наночастиц в том же проявителе. В результате были получены полихромные ЭПИ визуализированных изделий фотоники с цветовой гаммой от желто-оранжевой до коричневой в проходящем свете. Визуальный анализ изображений осуществлялся с помощью оптического микроскопа Miko VD-51-B при увеличении элементов ЭПИ в 100 раз, а регистрация их спектров поглощения – спектрометром S3000-VIS, сопряженного с микроскопом через кварцевое оптоволокно. Последняя процедура велась путем вычитания спектров пропускания подложки фотоматериала и изображения СММЛ на нем. Аналогично оценивалась оптическая плотность ЭПИ СММЛ – D. Однако в этом случае для оценки D вместо спектрометра использовали фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-70). Искомый параметр (в условных единицах), согласно методике, описанной в работе [2], определяли как разницу величин обратных логарифмов фототока ФЭУ, зарегистрированного на участке фотоматериала с ЭПИ и без него (оптическая



**Рис. 4.** Полихромные ЭПИ СММЛ на фотопленке "Retina": а – образец №1, положительная полярность; б – образец №1, отрицательная полярность; с – образец №2, положительная полярность; д – образец №2, отрицательная полярность

Табл. 2 Результаты анализа полихромных ЭПИ СММЛ

ЭПИ образца на фотопленке и полярность напряжения		Визуальное восприятие основного цвета и его название	$\lambda$ , нм	D, усл. ед.
Фотопленка "Agfa"				
№ 1	+	Красно-буро-оранжевый	509,9 ± 5,1	0,614 ± 0,004
	-	Глубокий красно-коричневый	516,2 ± 4,8 615,1 ± 5,4	2,367 ± 0,024
№ 2	+	Коричневато-оранжевый	506,8 ± 4,4	0,595 ± 0,006
	-	Болгарский розовый	523,6 ± 4,9	1,960 ± 0,020
Фотопленка "Retina"				
№ 1	+	Светлый оранжевый	502,6 ± 5,0	0,085 ± 0,001
	-	Светлый карминово-розовый	554,2 ± 5,3	0,182 ± 0,003
№ 2	+	Темный желто-розовый	496,3 ± 4,9	0,074 ± 0,001
	-	Насыщенный оранжево-желтый	489,6 ± 4,6	0,105 ± 0,002

вуаль). Величины полученных параметров усреднялись по количеству измерений и каждому участку изображения.

Как и следовало ожидать, при сравнении ЭПИ СММЛ, сформированных на фотопленках "Agfa" и "Retina", наибольшей оптической плотностью и контрастностью обладали изображения на первой фотопленке. Однако для фотопленки "Retina" оказалось возможным визуально рассматривать изображения как в проходящем, так и в отраженном свете. Пример таких ЭПИ приведен на рис. 4, а результат их визуального [14] и спектрально-оптического анализа с указанием максимума спектров поглощения  $\lambda$  – в табл. 2.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных табл. 2 показал, что полихромные ЭПИ СММЛ отсекают почти всю сине-зеленую область спектра. Поэтому синий цвет подложки рентгеновских фотопленок не мешает оптическому анализу изображений. Наоборот, он контрастно выделяет их длинноволновую составляющую. Как видно из рис. 4, на слабоэкспонированных участках фотоматериала хорошо просматривается цвет его подложки. Благодаря этому, на полихромных ЭПИ СММЛ можно четко выделить макрообласти с неоднородным распределением поля и индуцированными им поляризационными зарядами. Очевидно, что такие области определяются различными

неоднородностями стекла, как имевшимися в нем ранее, так и возникшими в процессе изготовления СММЛ, и трудно выявляемыми оптическими методами. На разнополярных ЭПИ обоих образцов эти области повторяют друг друга, но представлены цветовыми градиентами различных оттенков, что несет дополнительную информацию о степени действия на фотоматериал локализованных под ними поляризационных зарядов. Для образца № 1 их наибольшая концентрация приходится на матрицы микролинз, а наименьшая – на разграничивающие их линии (рис. 4а, 4б). При этом микролинзы выглядят светлыми точками на более темном фоне.

Аналогичная закономерность наблюдается для образца № 2, но в этом случае наибольший контраст приходится на стеклянную подложку (рис. 4с, 4д). Из описанной закономерности следует предположение: микролинзы обладают более высокой электропроводностью, чем основной материал – стекло. Таким образом, внешнее электрическое поле сильно экранируется ими, не позволяя создать необходимой плотности поляризационных зарядов для эффективного образования Ag-центров скрытого ЭПИ в МК AgHal, поэтому фотопленка под микролинзами оказывается слабо или вовсе не экспонированной. Малоэффективному экспонированию подвергаются участки фотоматериала и под дефектами изделий, имеющими с микролинзами одинаковую электрическую природу [10], в результате чего на ЭПИ СММЛ дефекты выглядят такими же светлыми, но хаотично распределенными по изображению точками, что существенно облегчает их обнаружение электролевым методом. Этому значительно способствует эффект увеличения изображений микролинз и дефектов в электрическом поле [3] по сравнению с их истинными размерами, достигающий по нашим оценкам 9%.

Кроме цветового контраста разноэкспонированных участков фотоматериалов, полихромная технология позволила впервые показать существенное влияние полярности напряжения на этот процесс, чего раньше заметить не удавалось [3]. Независимо от вида фотоматериала



и его электрополевой чувствительности все "отрицательные" ЭПИ СММЛ имеют более высокую оптическую плотность и насыщенную окраску по сравнению с "положительными" изображениями (см. табл. 2 и рис. 4). Кроме того, привлечение названной технологии выявило определенную корреляцию между величинами  $D$  и  $\lambda$  при той или иной полярности прикладываемого напряжения, т. е. в условиях разнонаправленного действия на МК AgHal силовых линий электрического поля. С ростом первого параметра величина второго смещается в более длинноволновую область, а при  $D > 2$  в спектрах поглощения наблюдается два максимума, отстоящих друг от друга почти на 100 нм. Этот результат согласуется с ранее полученным в [9].

Использование в экспериментах различных по электрополевой чувствительности фотоматериалов, позволило установить правило в получении полихромных ЭПИ, предназначенных для анализа в отраженном и проходящем свете. В первом случае исходное монохромное Ag-изображение должно обладать высокой оптической плотностью ( $c D \geq 1,5$ ) и контрастностью, а его преобразование в полихромное – вестись после окисления в сильных восстановителях (например содержащих двухвалентное олово [15]), эффективно повышающих исходную оптическую плотность ЭПИ в несколько раз. Исследованию такого изображения в отраженном свете не мешают оптические свойства подложки фотоматериала (ее прозрачность или непрозрачность, а также спектр пропускания или отражения) и не требуется каких-либо дополнительных мер для обеспечения светопоглощения, так как эту роль выполняют сами Ag-агломераты полихромного ЭПИ с их высокими концентрациями в объеме фотослоя [15]. Для второго случая требуются монохромные изображения с исходной  $D < 1$ , а их окислительно-восстановительное преобразование в полихромные не должно приводить к превышению данного значения оптической плотности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Электрополевая фотография и полихромная технология разрабатывались независимо друг от друга и для разных целей. Несмотря на это, их совместное использование позволило не только выявить ранее незамеченные особенности образования разнополярных ЭПИ на AgHal-фотоматериалах, но и определить условия эффективной визуализации изделий фотоники на основе оптического стекла. Одно из них – равномерное распределение

поляризационных зарядов большой плотности на границе раздела фотоэмульсия-стекло, имеющих между собой близкие величины удельной электропроводности. Хотя для самих микролинз этот параметр не измерялся (что технологически трудно реализуемо), но благодаря контрастно полученным ЭПИ СММЛ предполагаем, что между их электропроводностью и электропроводностью стеклянной подложки имеются существенные различия. Косвенно это предположение подтверждает наблюдаемое различие их показателей преломления на примере стекла К8.

По данным [10] на длине волны излучения 632,8 нм для названной марки стекла этот параметр составляет 1,512, а для микролинз, сформированных в нем электростимуляцией ионов  $Ag^+$ , – более 1,600. Из этого факта мы допускаем возможную связь между электрическими и оптическими характеристиками СММЛ, поиск и установление которых откроют перспективы количественной оценки оптических параметров данных изделий фотоники по их ЭПИ как монохромным, так и полихромным.

Следует отметить, что в разработке технологии визуализации изображений различных объектов (в частности изделий фотоники) нуждается сама электрополевая фотография. Прежде всего, это создание для нее специальных регистрирующих сред, обладающих высокой электрополевой чувствительностью и разрешающей способностью. Причем, последний параметр является определяющим в визуализации деталей структуры объектов размером менее 1 мкм [3]. Эта величина сопоставима с размерами эмульсионных МК AgHal высокочувствительных фотоматериалов, в частности использованных в настоящей работе.

Следовательно, предел разрешающей способности электрополевой фотографии определяют гранулометрические характеристики используемого средства фиксации ЭПИ. Поэтому поиск путей уменьшения гранулярности регистрирующей среды вплоть до нанометрового масштаба с сохранением ее высокой электрополевой чувствительности – отдельная и актуальная задача исследований. Что же касается результатов настоящей работы, то они позволяют сделать следующие выводы:

1. На примере СММЛ впервые показана возможность электрополевой визуализации их монохромных изображений на AgHal-фотоматериале с последующим преобразованием в полихромные без использования каких-либо красителей или красящих



пигментов. Это позволило путем цветового контраста выделить характерные детали исследованных изделий фотоники и особенности образования ЭПИ при разных полярностях прикладываемого напряжения: независимо от вида фотоматериала и его электрополевой чувствительности все "отрицательные" ЭПИ СММЛ имеют более высокую оптическую плотность и насыщенную окраску по сравнению с "положительными" изображениями. Кроме того, обнаружен электрополевой эффект увеличения изображений микролинз до 9% по сравнению с их истинными размерами, что расширяет возможности электрополевой фотографии в диагностике таких изделий, дополняя оптические методы визуализации.

2. Выявлена корреляция между оптической плотностью полихромных ЭПИ и максимумом спектров их поглощения: с ростом первого параметра величина второго смещается в более длинноволновую область, а при  $D > 2$  в спектрах наблюдается два максимума, отстоящих друг от друга почти на 100 нм.
3. Установлено правило в получении полихромных ЭПИ, предназначенных для анализа в отраженном и проходящем свете. Для первого варианта исходное монохромное изображение, сформированное частицами Ag, должно обладать высокой оптической плотностью ( $D \geq 1,5$ ) и контрастностью, а его преобразование в полихромное – вестись в сильных восстановителях, эффективно повышающих исходную оптическую плотность ЭПИ в несколько раз. Второй вариант требует получения монохромных ЭПИ с исходной  $D < 1$ , а их преобразование в полихромные не должно приводить к превышению данного значения оптической плотности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. № 360599 Способ контроля дефектов слоев материалов // Кравцов А. Е., Резников М.А.
2. **Кравцов А. Е., Резников М.А., Пипа В. И., Фок М. В.** О природе электрочувствительности фотографических эмульсионных слоев. – Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, 22(3), 186.
3. **Кравцов А. Е., Пипа В.А., Резников М.А., Фок М. В.** Электротопографический эффект в фотоэмульсиях и его применение. – Труды ФИАН, 1981, 129, 13.
4. **Резников М. А., Кравцов А. Е., Клесов В. К.** Электротопографический контроль закороток диэлектрической изоляции в кремниевых структурах. – Микроэлектроника, 1983, 22(4), 334.
5. **Кравцов А. Е., Резников М.А., Низник С. З. и др.** Исследование качества электролюминесцентных панелей методом электротопографического контроля. – Ученые записки Тартуского ГУ, 1976, 379, 122.
6. **Шишканов О. Н., Бойченко А. П.** О высокой электрополевой чувствительности рентгеновской фотопленки "Agfa". Сб. тр. МНПК "Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты". – Тамбов: "ЮКОМ", 2014, Ч.8. URL: <http://ucom.ru/doc/conf.2014.05.08.pdf>. (Дата обращения 26.02.2018).
7. **Шишканов О. Н., Бойченко А. П., Яковенко Н.А.** Химико-фотографические исследования процессов электрополевой коалесценции атомов серебра в микрокристаллах его галогенидов. – Экологический вестник научных центров ЧЭС, 2015, 2, 89.
8. Diagnostic conventional imaging. The diagnosis is in the detail. URL: [https://medimg.agfa.com/cis/conventional\\_imaging/](https://medimg.agfa.com/cis/conventional_imaging/). (Дата обращения 26.02.2018).
9. **Браницкий Г.А., Сташенок В. Д., Сергеева О. В. и др.** Получение многоцветных фотографических изображений на черно-белых AgHal-слоях без использования красителей и окрашенных пигментов. – Химические проблемы создания новых материалов и технологий, 2003, 2, 38.
10. **Никитин В.А., Яковенко Н.А.** Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. – Краснодар: КубГУ, 2003.
11. **Шишканов О. Н., Бойченко А. П.** Испытания электрополевого сканера. – Сб.тр. МНПК "Перспективы развития науки и образования": сборник научных трудов. – Тамбов: "ЮКОМ", 2015, Ч.12. URL: <http://ucom.ru/doc/conf.2015.02.12.pdf>. (Дата обращения 26.02.2018).
12. Foto verbund. Catalog black-and-white film. URL: [http://fotoverbund.com/catalog/index.php/cPath/1001\\_1004](http://fotoverbund.com/catalog/index.php/cPath/1001_1004). (Дата обращения 26.02.2018).
13. **Микулин В. П.** Фотографический рецептурный справочник. – М: Искусство, 1969.
14. Инструмент для подбора цветов и генерации цветовых схем. URL: <https://colorscheme.ru/color-names.html>. (Дата обращения 26.02.2018).
15. **Сабайдаш С. Ю., Бойченко А. П., Шишканов О. Н.** Технология полихромного выделения оптических градиентов на электрополевых изображениях из частиц серебра. – VII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2018, 538.