

# ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr(I)

Сотникова Л.В., Сечкарев Б.А., Безъязычная М.А., Афонькина Ю.Н., Титов Ф.В.

*Исследовано влияние дислокаций на фотографические свойства эмульсионных изометрических и плоских микрокристаллов AgBr(I). Получены сенситометрические характеристики, отвечающие оптимальным условиям химической и спектральной сенсibilизации полученных микрокристаллов. На модельных кристаллах изучена картина реального распределения AgI в отдельном кристалле или их популяции, так как выявлена зависимость фотографических свойств микрокристаллов от способа введения ионов I в структуру микрокристалла. Исследованы светочувствительные образцы на сохраняемость фотографических свойств.*

## ВВЕДЕНИЕ

Светочувствительность фотографических слоев с микрокристаллами (МК) AgHal зависит от эффективности использования фотоэлектронов. Фотопроцесс в каждом МК должен быть организован так, чтобы фотолитическое серебро могло быть сконцентрировано на минимальном количестве центров скрытого изображения (ЦСИ). Для этого необходимо создать центры светочувствительности (ЦСВЧ) в количестве достаточном для захвата всех фотоэлектронов. И при этом вблизи ЦСВЧ должны быть области, обогащенные межузельными ионами серебра, для быстрой локализации фотоэлектрона на центре.

Одним из параметров определяющим количество ЦСВЧ на МК является огранка МК. Известно, что количество ЦСВЧ на кубических {100} МК значительно меньше, чем на октаэдрических {111} МК, поэтому фотографические слои на основе МК с кубической огранкой {100} более чувствительны. Однако наиболее высокий уровень светочувствительности достигается при изготовлении фотографических слоев на основе гетероконтактных AgBr/AgBr(I) плоских (Т) МК с латеральной оболочкой, которые позволяют концентрировать фотолитическое серебро в ядре МК.

Таким образом, повышение светочувствительности возможно при дальнейшем снижении числа ЦСИ на кубических {100} и Т-МК. По данным патентной литературы [1, 2], перспективной возможностью повышения светочувствительности, является создание протяженных дефектов кристаллической решетки (дислокаций) в подповерхностной области МК AgBr посредством введения раствора иодида калия в процессе кристаллизации, до окончания подачи всей массы AgBr. Выбор способа создания дислокаций был сделан на том ос-

новании, что бромид и иодид серебра по типу кристаллической решетки относятся к разным структурам и, кроме того, они на 4 порядка отличаются по растворимости. Поэтому их сокристаллизация приводит к формированию структурных дефектов на границе раздела фаз. Известно, что область структурных дефектов обогащена межузельными ионами серебра. Центры химической сенсibilизации (ХС) формируются также на дефектных местах с повышенной поверхностной энергией. Таким образом, структура с подповерхностными дефектами обеспечивает быструю локализацию фотоэлектрона на малочисленном количестве ЦСВЧ.

Поэтому нами были синтезированы МК различного габитуса с подповерхностными структурными дефектами, созданными введением иодида серебра перед окончанием процесса роста МК и проведено исследование фотографических свойств полученных МК. Оказалось, что независимо от габитуса, полученные МК обладают рядом общих свойств обусловленных наличием дислокаций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез и фотографические свойства изометрических МК AgBr/AgI/AgBr.** Для эксперимента были синтезированы (методом двухструйной кристаллизации) октаэдрические {111} МК AgBr со средним эквивалентным диаметром  $d = 0,6 \pm 0,05$  мкм. «Ядровые» МК перед кристаллизацией оболочки AgBr подвергали воздействию раствора иодида калия в концентрации 3 мол % при  $T = 60^\circ\text{C}$  и  $pVr = 1,8$ . Оболочку МК наращивали в условиях обеспечивающих формирование МК кубической {100} или октаэдрической {111} формы, при  $pVr = 3,0$  или 1,6 соответственно.

Наращивание оболочки AgBr на МК AgBr/AgI при  $pVr = 1,6$  привело к формирова-

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr(I)

нию МК октаэдрической {111} огранки. Фотолитическое серебро на не сенсibilизированных МК, как видно из рис. 1а, отлагается по углам и ребрам МК AgBr(I).

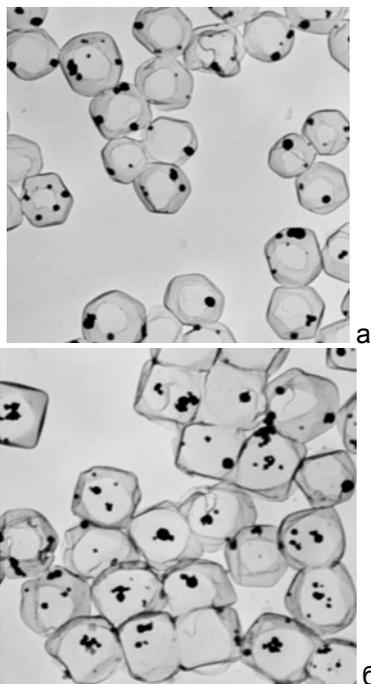


Рис. 1. Электронная микрофотография МК AgBr(I) с локализацией фотолитического серебра по углам и ребрам (а) и в центре кубической {100} грани (б)  $\times 6000$

Введение ионов  $\Gamma$  на кубические {100} МК AgBr перед кристаллизацией оболочки AgBr при  $r_{Br} = 3$ , не только приводит к сдвигу огранки МК в сторону октаэдрической {111}, но и приводит к изменению мест отложения фотолитического серебра на МК AgBr(I). Из рис. 1б видно, что фотолитическое серебро отлагается преимущественно в центре кубической {100} грани МК AgBr(I), что не характерно для МК этой огранки.

Изучение фотографических свойств полученных МК показало, что фотослои с МК примитивной эмульсии имеют высокий уровень оптической плотности вуали ( $D_0 = 1,5$  ед. опт. пл.), который можно снизить до 0,03 ед. опт. пл. путем увеличения толщины оболочки AgBr. Уменьшение уровня  $D_0$  происходит равномерно с ростом толщины оболочки МК. При соотношении массы ядро/оболочка - 1:2 достигается минимальный уровень  $D_0 = 0,03$  ед. опт. пл. (см. рис. 2). Наблюдение за ростом оболочки по электронным микрофотографиям показало, что утолщение оболочки

приводит к уменьшению количества центров отложения фотолитического серебра на МК.

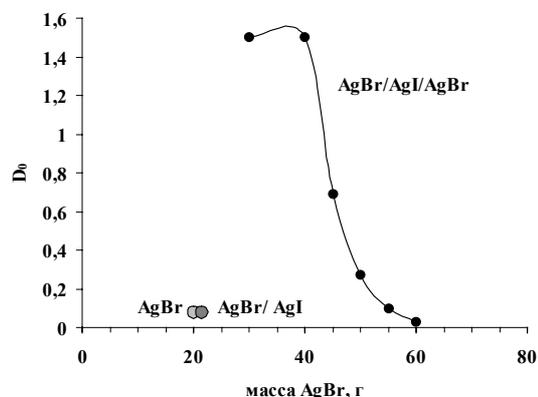
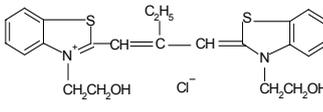
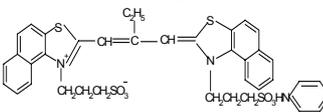
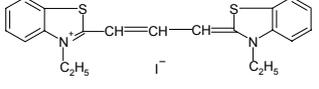
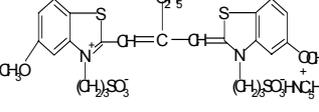
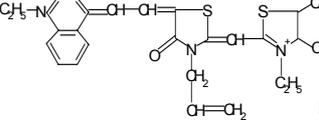


Рис. 2. Изменение уровня оптической плотности вуали ( $D_0$ ) фотослоев в процессе наращивания оболочки AgBr на МК AgBr/AgI

Далее были изучены и оптимизированы процессы химической и спектральной сенсibilизации полученных МК. Химическая сенсibilизация фотографических эмульсий также сопровождается появлением вуали на образцах. Однако, экспериментально было обнаружено, что адсорбция некоторых красителей – спектральных сенсibilизаторов способствует понижению уровня  $D_0$  до 0,07 ед. опт. пл. (таблица 1). Таким образом, фотографические слои с полученными нами МК обладают улучшенными фотографическими характеристиками - более высоким уровнем светочувствительности и низким уровнем вуали.

Таблица 1  
Спектральные сенсibilизаторы (красители) и сенситометрические характеристики фотослоев

Название и формула красителя	$S_{отн.}$	$D_{max}$	$D_0$
-	100	1,7	0,45
3, 3' - ( $\beta$ - оксиэтил) - 9 - метилтиакарбоцианинхлорид 	250	1,1	0,07
3,3'-ди( $\gamma$ -сульфопропил)-9-эт ил-4,5,4'5'-дибензотиакарбоцианинбетаин, пиридиновая соль 	220	1,4	0,07

прод. табл. 1			
3,3'-диэтилтиакарбоцианин йодид 	250	1,6	0,16
3,3'-ди(γ-сульфопропил)- 9-этил-5,5'- диметокситиакарбоцианинбетаин, пиридиновая соль 	150	1,1	0,06
3-аллил-3'-этил-4',5'- дифенил-4-кето-5(1"- этилдигидрохино- лилилиден-4"-этилиден) тиазо линотиазолоцианинбромид 	-	0,7	0,43

Фотографические слои со спектрально-сенситивизированными МК не только вуалестойки, но и обладают лучшей сохраняемостью.

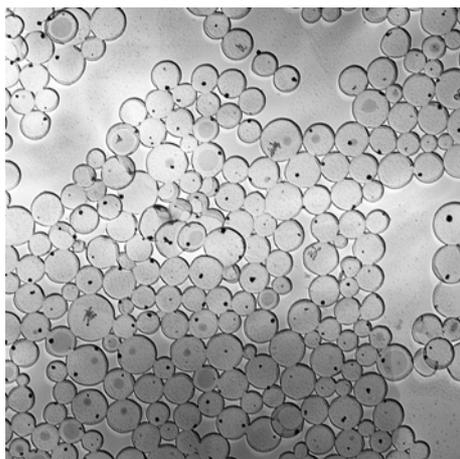


Рис. 3. Электронная микрофотография плоских МК AgBr «ядровой эмульсии» x 5400

**Синтез и фотографические свойства плоских МК AgBr/AgI/AgBr.** «Ядровая эмульсия» содержащая Т-МК AgBr со средним эквивалентным диаметром  $d = 0,8$

мкм и  $C_v = 30\%$  была получена методом двухструйной кристаллизацией с использованием перемешивающего устройства [3], обеспечивающего интенсивное смешение в точке подачи реагентов. Электронная микрофотография «ядровой эмульсии» представлена на рис. 3.

Далее были получены три типа фотоэмульсий содержащие МК типа: А, Б и С (рис. 4).

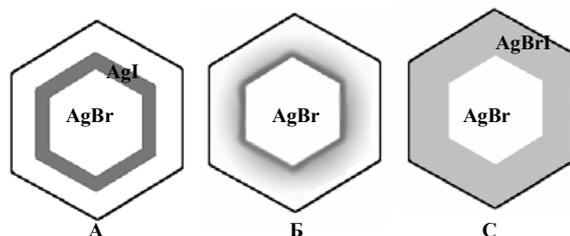


Рис. 4. Схематичное изображение распределения ионов  $I^-$  по МК

Эмульсии отличались способом введения ионов  $I^-$  перед кристаллизацией оболочки, что привело к различию в распределении иодида по оболочке МК.

В случае А 2 М раствор иодида калия вводился одновременно с раствором нитрата серебра той же концентрации. Данный способ введения растворов реагентов обеспечивал максимальное сужение зоны введения иодида в МК и создание областей с высокой концентрацией иодида серебра. Тип Б был получен попеременной одноструйной подачей растворов иодида калия и нитрата серебра. Скорости введения реагентов и их концентрации для типа А и Б были одинаковы. МК типа А и Б в конце синтеза не должны иметь примеси иодида серебра на поверхности МК. В МК типа С ионы  $I^-$  вводили совместно с ионами  $Br^-$  в процессе кристаллизации оболочки. В этом случае достигалось наиболее равномерное распределение иодида по оболочке МК. Соотношение масс AgBr/AgI для всех трех типов эмульсий были одинаковы, концентрация иодида серебра составляла 3 мол. %.

Далее фотографические эмульсии всех типов подвергали сернисто-золотой химической сенситивизации с роданидом калия и использовали для получения фотослоев.

Было обнаружено, что фотослои содержащие МК различного типа по разному реагируют на присутствие роданида калия. Уровень светочувствительности и  $D_0$  образца зависит как от способа введения иодида калия, так и от концентрации роданида калия

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr(I)

при ХС эмульсии. На рис. 5 приведены зависимости уровня  $D_0$  от концентрации роданида калия для различных типов эмульсионных слоев.

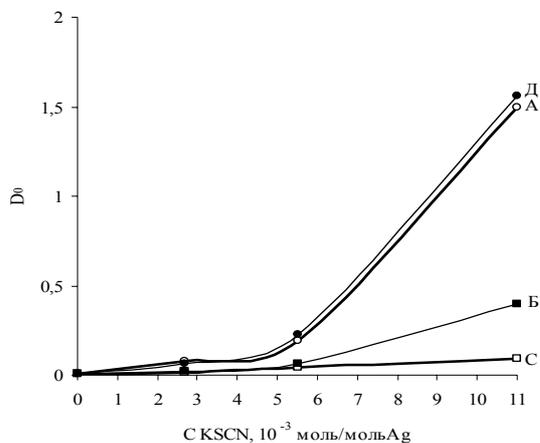


Рис. 5. Зависимость уровня оптической плотности вуали ( $D_0$ ) от концентрации роданида калия для фотослоев содержащих МК различных типов

Высокая оптическая плотность вуали на образцах А и Б не связана с наличием или отсутствием иодида на поверхности МК, так как микрокристаллы синтезированные аналогично МК типа А, но имеющие равномерное распределение ионов  $\Gamma$  в оболочке по типу С (см. рис. 6 Д), также вуалируют в присутствии роданида калия.

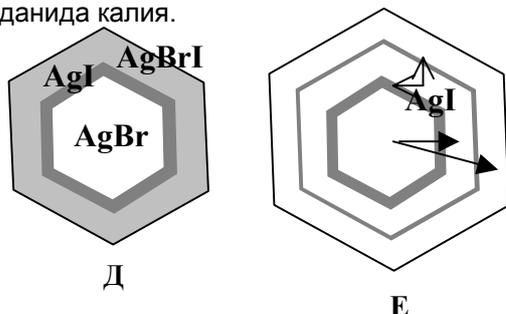


Рис. 6. Схематичное изображение распределения ионов  $\Gamma$  по МК

Таким образом, именно наличие в структуре МК областей, обогащенных иодидом серебра, приводит к повышенной чувствительности системы к наличию растворителя — роданида калия при ХС. Сернисто-золотая химическая сенсibilизация таких систем не требует присутствия роданида золота.

Для всех трех типов эмульсионных слоев были получены сенситометрические характеристики, отвечающие оптимальным условиям сенсibilизации фотоэмульсий различных типов. Оптимальные сенситометри-

ческие характеристики и условия проведения сенсibilизации приведены в таблице 2.

Таблица 2  
Оптимальные сенситометрические характеристики и условия проведения сенсibilизации

Тип эмульсии	$S_{0,85}$	$S_{0,2}$	$D_0$	$D_{max}$	$[Na_2S_2O_3] \times 10^5$ моль/моль Ag	$[KSCN] \times 10^{-3}$ моль/моль Ag	$[HAuCl_4] \times 10^5$ моль/моль Ag
А	55	12	0,02	3,7	5,4	-	2,8
Б	55	15	0,05	2,3	4	2,7	2,6
С	30	8	0,09	4,5	5,4	11	2,6
Д	25	11	0,08	1,3	9,2	-	2,6
Е	85	22	0,07	1,9	7	-	2,8

Наиболее светочувствительные образцы были исследованы на сохраняемость фотографических свойств. Оказалось, что при хранении сухих химически - сенсibilизированных слоев наблюдается рост вуали до 0,6 ед. опт. пл. уже через неделю хранения при  $T = +8^\circ C$ .

Исследование сохраняемости спектрально сенсibilизированных слоев с МК типа Е показало, что адсорбция красителя предотвращает процесс роста вуали. Хранение слоев в течение 3 месяцев при  $T = +8^\circ C$  привело к повышению величины  $D_{max}$  с 2 до 3 ед. опт. пл., росту светочувствительности в 2,5 раза при постоянном уровне вуали  $D_0 = 0,07$  ед. опт. пл.

Нами была исследована зависимость сенситометрических характеристик эмульсионных слоев содержащих МК типа А от концентрации иодида калия на системах с одной оболочкой. Концентрация иодида калия варьировалась в интервале от 0 до 5 мол.%. В таблице 3 приведены результаты сенситометрических испытаний полученных фотослоев.

Таблица 3  
Оптимальные сенситометрические характеристики и условия проведения сенсibilизации фотографических эмульсий с различным содержанием иодида

№ эмульсии	$\Gamma$ , мол%	$S_{0,85}$	$S_{0,2}$	$D_0$	$D_{max}$	$[Na_2S_2O_3] \times 10^5$ моль/моль Ag	$[HAuCl_4] \times 10^{-5}$ моль/моль Ag
1	-	25	6	0,05	4,5	5,4	2,8
2	1,6	40	10	0,07	3,7	5,4	2,8
3	3,2	55	21	0,01	3,3	5,4	2,8
4	4,8	20	13	0,25	1,5	5,4	2,8

Из данных таблицы видно, что максимальный прирост светочувствительности наблюдается на образцах содержащих 3,2 мол.% AgI. Более высокая концентрация иодида приводит к снижению  $D_{max}$  проявленного изображения и снижению светочувствительности. Подобный эффект – снижения величины  $D_{max}$  при увеличении концентрации иодида серебра в МК, связывают с изменением формы проявленного серебра [4].

**Модельные эксперименты.** Размер исследуемых нами МК не превышает 2 мкм, поэтому очень сложно узнать картину реального распределения иодида серебра в отдельном кристалле или их популяции. Однако именно этот вопрос представляет интерес, так как выявлена зависимость фотографических свойств микрокристаллов от способа введения ионов  $I^-$  в структуру МК.

Для того чтобы понять процессы, происходящие при встраивании ионов  $I^-$  в структуру МК, нами были синтезированы модельные кристаллы преимущественно шестиугольной формы размером от 5 до 10 мкм и подвергнуты рекристаллизации с мелкозернистой эмульсией AgI.

На рис. 7 приведены оптические микрофотографии исходных кристаллов и кристаллов, рекристаллизованных с мелкозернистыми МК AgI, соотношение масс AgBr/AgI - 2:1.

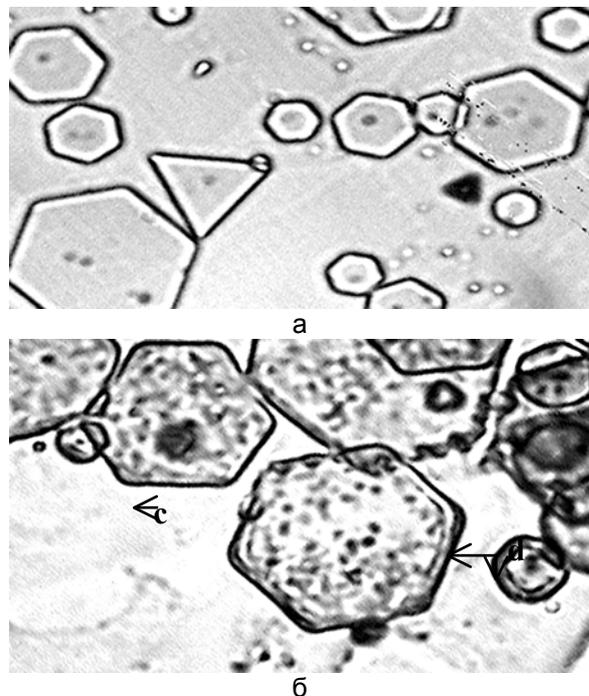


Рис. 7. Оптические микрофотографии модельных кристаллов AgBr(а), и кристаллов AgBr после рекристаллизации с мелкозернистыми МК AgI (б), соотношение масс AgBr/AgI - 2:1. x 400

Из рисунка видно, что кристаллы AgBr после рекристаллизации с мелкозернистыми МК AgI имеют утолщения на углах (с), или по всему периметру кристалла (d).

Увеличение концентрации AgI в смеси до соотношения 1:1, вызывает рекристаллизацию, сопровождающуюся растворением плоских кристаллов бромида серебра и образованием МК малого размера (см. рис. 8.).

Таким образом, выявлено, что топография наростов AgI на МК AgBr и состояние поверхности МК AgBr зависят от концентрации AgI в системе. Значит ею будет определяться положение и протяженность структурных дефектов в МК "ядро-оболочка", а следовательно, положение и количество центров ХС и ЦСИ.

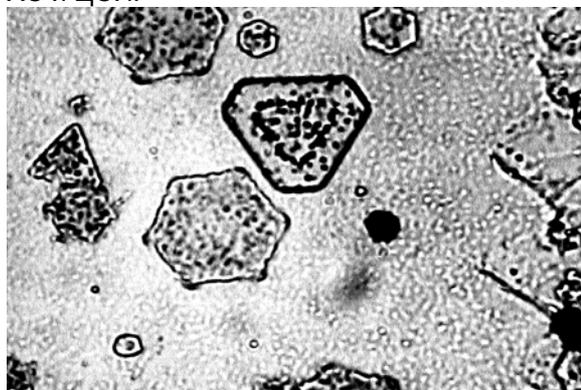
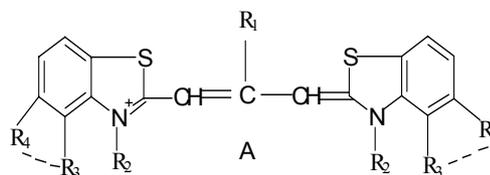


Рис. 8. Оптические микрофотографии модельных кристаллов AgBr после рекристаллизации с мелкозернистыми МК AgI, соотношение масс AgBr/AgI - 1:1. x 400

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка данных по спектральной сенсibilизации выявила связь между структурой красителя и его антиуалирующим действием. Все красители с антиуалирующим действием относятся к одному классу органических соединений с общей формулой:



## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr(I)

данным авторов [5,6] структура красителя обеспечивает его специфическую адсорбцию на центрах  $Ag_2S$ . По электронным микрофотографиям видно, что МК с подповерхностным введением ионов  $I^-$  образуют близко расположенные крупные ЦСВЧ, легко переходящие в центры вуали. Специфическая адсорбция красителя на центрах  $Ag_2S$  предотвращает агрегацию ЦСВЧ и образование вуали.

Результаты, полученные в модельных экспериментах, позволяют объяснить наличие оптимальной концентрации иодида серебра (см. табл. 3), обеспечивающей более высокий уровень светочувствительности на образцах.

Концентрация иодида серебра - 3,2 мол.%, являющаяся оптимальной для исследованной системы, не вызывает растворение Т-МК AgBr и создает структуру с лучшим концентрированием скрытого изображения. Используя данные, полученные в ходе модельных экспериментов, удалось объяснить картины фотолиза изометрических МК AgBr(I).

Большие поверхности Т-МК имеют кристаллографические индексы  $\{111\}$ , как и поверхность МК октаэдрического габитуса. Предполагая, что на одинаковых поверхностях иодид серебра кристаллизуется одинаково, можно объяснить картину фотолиза МК AgBr(I). Так как перед наращиванием оболочки МК кубической  $\{100\}$  огранки переводили в среду с низким значением  $pVr = 1,8$  и выдерживали в этих условиях с раствором иодида калия, огранка МК изменялась на октаэдрическую  $\{111\}$ . Как показано экспериментом, на модельных МК (см. рис. 7б) иодид серебра в небольших количествах кристаллизуется преимущественно по углам и ребрам октаэдрических  $\{111\}$  поверхностей. Схема отложения AgI на МК октаэдрического габитуса представлена на рис. 9.

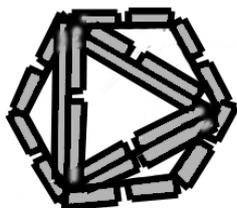


Рис. 9. Схема отложения массы AgI на октаэдрических МК AgBr

Кристаллизация оболочки в условиях роста МК кубической  $\{100\}$  огранки, при  $pVr = 3$ , приводит к наращиванию наростов AgI массой AgBr с изменением огранки от октаэдрической  $\{111\}$  к кубооктаэдрической. При этом вершины октаэдра располагаются в центре вновь формирующихся кубических поверхностей (см. рис. 10).

Таким образом, самые крупные структурные дефекты, расположенные в вершинах октаэдра, теперь оказывается в центре кубических поверхностей, где и отлагается большая часть фотолитического серебра (см. рис.16, 11).

А другие расположенные вблизи центра кубической плоскости места отложения фотолитического серебра видимо, связаны с дислокациями, тянущимися от ребер октаэдра.

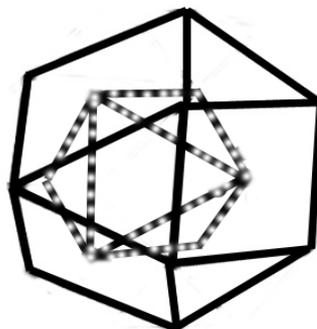


Рис. 10. Схема расположения октаэдра внутри кубооктаэдра

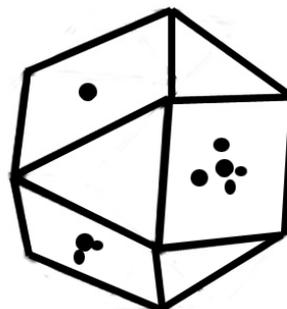


Рис. 11. Схема отложения фотолитического серебра

Как следует ожидать из выше приведенных рассуждений, дислокации, образующиеся при наращивании оболочки AgBr без изменения огранки МК ( $pVr = 1,6$ ), должны выходить на поверхность октаэдрического  $\{111\}$  МК в районе ребер и углов МК AgBr(I). На рис. 1а представлена электронная микрофотография МК AgBr(I) октаэдрического габитуса, именно с такой картиной фотолиза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микрокристаллы с подповерхностными структурными дефектами, созданными введением иодида серебра перед кристаллизацией оболочки AgBr, не зависимо от огранки обладают рядом общих свойств: легко вуалируют под действием роданида калия, повышенных концентраций сенсibilизаторов (тиосульфата натрия), но при этом обладают более высоким уровнем светочувствительности.

Нами показано, что дислокации создаваемые введением иодида серебра перед кристаллизацией оболочки AgBr, выходят на поверхность МК в местах соответствующих расположению наростов AgI в виде мощных структурных дефектов. Если их количество велико, то МК проявляется без получения экспозиции. Продукты ХС образуются на дефектных участках МК, а в присутствие растворителя галогенида серебра еще и на дополнительно растравленных участках поверхности МК в близи выхода дислокаций, что приводит к перерастанию центров ХС в центры вуали.

Мы предполагаем, что полученные нами системы имеют малое количество крупных центров ХС, которые в процессе старения легко переходят в центры вуали. По этой же причине ХС в присутствии растворителя – роданида калия способствует концентриро-

ванию продуктов сенсibilизации на малочисленных крупных центрах и росту уровня вуали.

Адсорбция некоторых красителей - спектральных сенсibilизаторов, обладающих специфической адсорбцией на ЧСВЦ, снижает уровень вуали, полученный при ХС фотоэмульсий, и повышает сохраняемость фотослоев, так как краситель, адсорбируясь на поверхности МК, предотвращает дополнительную агрегацию центров ХС.

Из полученных данных следует, что исследованные системы являются перспективными в плане получения высокочувствительных фотоматериалов. Возможным направлением оптимизации их может быть подбор хороших стабилизаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. US pat. 5.709.988. Eastman Kodak Company. - 1998.
2. US pat. 5,418,124. Fuji Photo Film Co. Ltd. – 1995.
3. US pat. 3.782.954. Eastman Kodak Company. - 1974.
4. James T.X., The Theory of Photographic Process – USA.: New York, 1977., P. 714.
5. Shiozawa T., Kobayashi T. //J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan. - 1990. - v. 53. N. 2. - P.135.
6. Толстова Л.В. // Дисс. канд. хим. наук, М.: - 1995.