

В. К. Калентьев, Б. Г. Хаятов, Ю. А. Бреслав,
Р. И. Крикуненко

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ОДНОРОДНЫМИ Т-КРИСТАЛЛАМИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА (ОБЗОР).

VII. МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫМИ ПРОЦЕССАМИ В Т-КРИСТАЛЛАХ

Ключевые слова: плоские микрокристаллы (Т-кристаллы), фотографическая эмульсия, галогениды серебра(I), спектральная сенсibilизация, химическая сенсibilизация, однородные микрокристаллы, механизм кристаллизации.

Проведен ретроспективный анализ основных направлений исследований и технологических разработок, связанных с изучением плоских микрокристаллов галогенидов серебра(I) AgHal и развитием технологии их синтеза. Рассмотрена также специфика химической сенсibilизации плоских микрокристаллов и её связь со спектральной сенсibilизацией.

Keywords: plane micro-crystals (T-crystals), photographic emulsion, silver halides, spectral sensitisation, chemical sensitisation, homogeneous micro-crystals, mechanism of crystallization.

The retrospective analysis of main routes of researches and the technologies connected with research of plane micro-crystals of silver(I) halides AgHal and technology of their synthesis. Specificity of a chemical sensitisation of plane micro-crystals and its communication with a spectral sensitisation has been considered, too.

Получение однородных ($CV \leq 30\%$) и особо однородных ($CV \leq 15\%$) плоских микро-кристаллов AgHal является необходимой предпосылкой получения усовершенствованных фотографических эмульсий, но не является конечной задачей. Следующая задача – добиться максимально возможной светочувствительности однородных или особо однородных плоских микрокристаллов при минимальной оптической плотности вуали. Особое направление фотографической науки посвящено достижению однородного распределения светочувствительности между микрокристаллами популяции. Данный раздел посвящен тому, как решается эта задача.

Воздействие электромагнитного излучения на AgHal в упрощенном виде вызывает следующие твердотельные реакции.

1. $AgBr \rightarrow hv \rightarrow e^- + h^+$
2. $e^- + Ag_{INT} \rightarrow Ag + e^- + Ag_{INT} \rightarrow Ag_2 + e^- + Ag_{INT} \rightarrow Ag_3 + \dots \rightarrow Ag_n$
3. $e^- + h^+ \rightarrow hv_1$ или безизлучательно
4. $e^- + F \rightarrow e^-_F$
5. $h^+ + V \rightarrow h^+_V$
6. $e^-_F + h^+ \rightarrow hv_2$ или безизлучательно
7. $h^+_V + e^- \rightarrow hv_3$ или безизлучательно

Реакция (1) фотолиза (или радиолиза) приводит к образованию фотоиндуцированных носителей заряда – электронов и дырок. Последующая реакция свободных электронов e^- с межузельными ионами серебра Ag_{INT} , протекающая на центрах светочувствительности, приводит к образованию атомов серебра и при $n \geq 4$ – к образованию центров скрытого изображения. В свою очередь, центры скрытого изображения являются центрами катализа при химико-фотографическом проявлении. Таким образом, реакции (1) и (2) являются полезными реакциями фотографического процесса. Однако рекомбинация свободных фотоэлектронов со свободными дырками (3); захваченных на

акцепторных центрах электронов (e^-_F) со свободными дырками (6) и захваченных на акцепторных центрах дырок (h^+_V) со свободными электронами (7) приводит к диссипации энергии излучения и к потере светочувствительности.

Для эффективного проведения фотопроцесса нужно, следовательно, увеличить эффективность поглощения излучения галогенидом серебра (1), увеличить скорость и селективность реакции образования скрытого изображения (2) и ингибировать реакции рекомбинации электронов и дырок (3, 6, 7).

Введение иодида в бромосеребряные ПМК

Общепринято, что введение иодида в бромосеребряные микрокристаллы улучшает характеристики фотографических эмульсий, изготовленных на их основе. Бромид и иодид серебра образуют твердые растворы вплоть до концентрации иодида в бромиде 40 мол. %. Однако, как установлено, оптимальные брутто-концентрации иодида обычно не превышают 5 мол.%. Ограничение концентрации иодида вызвано среди прочих причин также и существенным замедлением процесса проявления в присутствии значительных концентраций иодида. Концентрация и место введения иодида в МК зависит от решаемых задач, среди которых могут быть следующие.

1. Иодид в бромиде серебра создаёт т.н. «парные йодные центры I_2^- », способные акцептировать фотоиндуцированные дырки и предотвращать их рекомбинацию с электронами [1].
2. Иодид создаёт дислокационные нарушения в решётке AgBr, выходы дислокаций на поверхность являются активными местами (king sites) для последующего образования центров светочувствительности [2]. Центры светочувствительности образуются при

топохимических реакциях МК AgHal с химическими сенситизаторами, например, с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3. Иодид серебра обладает большей механической жесткостью и введенный в пластичный бромид серебра увеличивает сопротивляемость к сенситизации давлением (т.е. к возникновению почернений при механическом давлении на фотоэмульсионный слой).
4. Для фотографических эмульсий, предназначенных для регистрации радиографических изображений, например, применяемых в рентгентехнических фотопленках для регистрации прямого рентгеновского излучения, эффективность поглощения X-лучей зависит от атомного номера элемента Z. Понятно, что атомы (или ионы) йода – $Z=54$ будут поглощать энергию рентгеновского излучения эффективнее, чем атомы (или ионы) брома – $Z=35$, и, конечно, чем атомы (или ионы) хлора – $Z=17$. Поэтому для радиографических плёнок такого типа повышение концентрации йода в ПМК AgBr до определённого предела вызывает увеличение чувствительности.
5. Присутствие ионов йода на поверхности МК в незначительных концентрациях способствует повышению чувствительности, так как I^- блокирует часть активных мест поверхности, управляя топографией центров светочувствительности.

В исследованиях кристаллизации плоских микрокристаллов AgBr установлено, что введение йода при зародышеобразовании бромида серебра резко ухудшает однородность ПМК. С другой стороны, введение йода в поверхностный слой увеличивает собственную ($\lambda \leq 450$ нм) и спектрально-сенситизированную ($\lambda = 460-800$) чувствительность. Таким образом, создаются плоские микрокристаллы AgBr с латеральными оболочками AgBr_nI_m , структура которых приведена на рис. 1 [3].



Рис. 1 - Структура ПМК с латеральными оболочками T-L₃. Ядро и 3-я наружная оболочка содержат чистый AgBr. Первая и вторая оболочки состоят из $\text{AgBr}_{0,8}\text{I}_{0,2}$ $\text{AgBr}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, соответственно.

Установлено, что переходы от одной латеральной оболочки к другой с разными галогенидными составами следует осуществлять плавно. При

скачкообразном изменении галогенидного состава (shock iodide introduction) возможны резкие изменения концентрации йода на межфазной границе и новообразование зародышей [3]. Возможно также создание ПМК с ламинарными оболочками разного галогенидного состава (рис. 2).

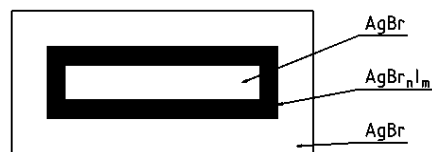


Рис. 2 - Схема ПМК с ламинарными оболочками

Ряд работ был посвящён гетероконтактным явлениям на границах $\text{AgBr}/\text{AgBr}_n\text{I}_m$ [4-6]. Предложена энергетическая диаграмма, моделирующая гетероконтактную систему ПМК с тремя оболочками различного галогенидного состава T-L₃, которая представлена на рис. 3 [3].

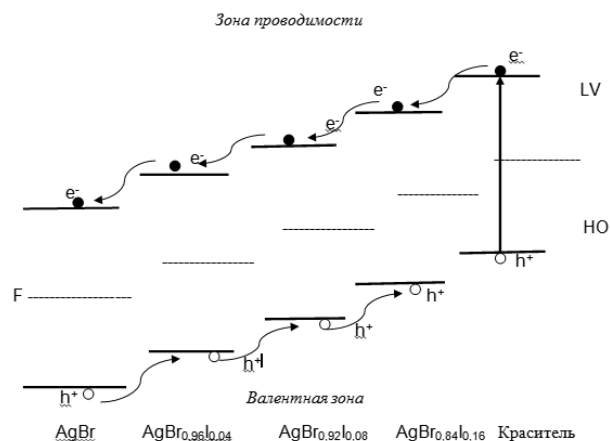


Рис. 3 - Энергетическая диаграмма ПМК типа T-L₃

Краситель – полиметиновый спектральный сенситизатор, адсорбированный на поверхности ПМК типа T-L₃.

Показано, что фотоэлектроны, индуцированные в ПМК типа T-L_n или в красителе, перемещаются под воздействием разности потенциалов из зон, обогащенных йодидом, через зоны с меньшей концентрацией йода до зоны чистого бромида серебра. И, наоборот, фотоиндуцированные дырки перемещаются из зоны чистого бромида в зоны, обогащенные йодидом. Таким образом, если концентрация йода уменьшается от центра к периферии ПМК, то фотоэлектроны выталкиваются на их поверхность, а дырки перемещаются в ядро ПМК. Такие латеральные структуры позволяют, с одной стороны, пространственно разделить разнозаряженные носители заряда, а, с другой, селективно направлять фотоэлектроны на поверхность ПМК, где они будут участвовать в процессе образования скрытого изображения [3].

Однородное распределение йода между ПМК AgBr является особенно важной предпосылкой кинетической однородности ПМК, т.е., в конечном счете, однородного распределения

светочувствительности между ПМК. Однородность распределения иодида характеризуется коэффициентов вариации концентрации иодида в популяции ПМК – C_V^{-1} . Галогенидный состав и радиальное распределение иодида в ПМК определяется методом микрозондовой рентгеновской дифракции и другими методами.

В настоящее время известны следующие методы введения иодида в состав МК бромида серебра.

1. На определённой стадии роста ПМК AgBr вместо двухструйного введения растворов $AgNO_3$ и KBr вводятся растворы $AgNO_3$ и смешанный KBr+KI.
2. На определённой стадии роста ПМК AgBr двухструйным введением растворов $AgNO_3$ и KBr добавляется третья струя раствора KI.
3. На определённой стадии роста ПМК AgBr двухструйным введением растворов $AgNO_3$ и KBr добавляется раствор соединения, высвобождающего йод (iodide releasing agent), например, по реакции:

$$AgNO_3 + I NC_nH_mO_p \rightarrow AgI + RNH$$
4. На определённой стадии роста ПМК AgBr двухструйным введением растворов $AgNO_3$ и KBr в реактор вводится заранее приготовленная особо мелкозернистая эмульсия, содержащая МК AgI со средним размером 30-50 нм (т.н. Липпман-новская эмульсия).

Методы (1) и (2) обладают тем недостатком, что в месте введения иодида в реакционный объём возникают гигантские пересыщения – $\alpha_{\text{ПЕРЕП}}^{\text{ПЕРЕП}} \leq \text{ПР}_{\text{AgI}} \times 10^8$. Поэтому немедленно образуется твёрдая фаза AgI. Учитывая, что произведение растворимости AgI ($\text{ПР}_{\text{AgI}} = 10^{-14}$ при 18°C) на два порядка меньше произведения растворимости AgBr ($\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 10^{-12}$ при 18°C), попытки равномерно распределить ионы йода в реакционном объёме до начала выпадения фазы AgI применением специальных усовершенствованных перемешивающих устройств не увенчались успехом.

Для обеспечения однородного введения иодида в бромиде в процессе роста было предложено вводить иодорганические вещества (iodide releasing agents), константа скорости реакции которых с нитратом серебра подбиралась таким образом, чтобы можно было успеть перемешать поступающий раствор iodide releasing agent до выделения йода из реагента. Хотя этот способ обеспечивал однородное распределение иодида, он требовал дополнительного дорогостоящего реагента. Кроме того этот реагент обладает экологически вредными свойствами и требовал специальной дезактивации.

Метод введения Липпманновской эмульсии AgI оказался самым удачным. Эта эмульсия синтезируется методом двухструйной кристаллизации на имеющихся аппаратах. Вводимые в реактор особо мелкие микрокристаллы AgI можно равномерно распределить по всему реакционному объёму, используя обычные перемешивающие устройства. Затем МК AgI начинают постепенно растворяться, и ионы йода встраиваются в решётку AgBr растущих ПМК. Этот способ позволяет достаточно легко контролировать локализацию и распределение концентрации иодида в растущих ПМК бромида.

Установлено также, что введение иодида должно сопровождаться снижением pH до 4,5-5,5 чтобы предотвратить образование вуали при росте МК.

Несмотря на приведённые теоретические предпосылки влияния иодида на процесс кристаллизации и фотопроект, оптимизация топографии и распределения концентраций иодида в бромиде серебра всё еще остаётся эмпирической задачей, хотя её решения и основываются на имеющихся фундаментальных представлениях.

Снятие отклонения от закона взаимозаменяемости и SET-допанты

Закон взаимозаменяемости гласит, что количество продуктов фотохимических реакций зависит от количества используемой энергии излучения и не зависит от её интенсивности (I) или продолжительности (T), если $I \cdot T_i = \text{const}$ [7]. Однако, для фотографических систем при очень интенсивных и кратковременных экспозициях, также как при крайне неинтенсивных и длительных экспозициях, наблюдается отклонение от закона взаимозаменяемости. Это отклонение проявляется в том, в этих двух крайних случаях значительно уменьшается фотографическая чувствительность или плотность проявленного изображения. Практически важен случай интенсивных и кратковременных экспозиций, при которых в единицу времени образуется чрезвычайно высокая концентрация электронов и дырок. В этом случае возрастает вероятность рекомбинации свободных носителей заряда e^- и h^+ и увеличивается эффективность процесса деконцентрирования образующегося скрытого изображения на многих центрах. Рис. 4 иллюстрирует это положение.

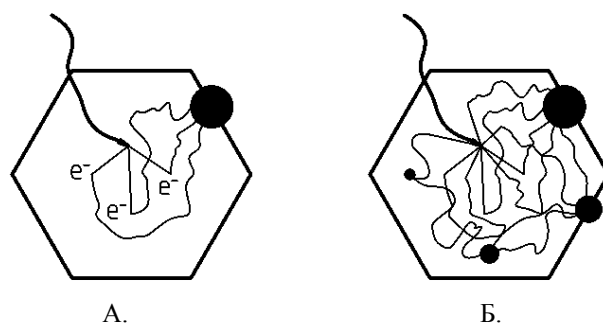


Рис. 4 – Схема деконцентрирования скрытого изображения при умеренной интенсивности и времени экспозиции (А) и высокой интенсивности и кратковременной экспозиции (Б)

При умеренных интенсивностях и временах экспозиций (рис.4А) образующиеся электроны успевают транслироваться на наиболее активные центры захвата, рекомбинировать там с межузельными ионами серебра с образованием атомов серебра скрытого изображения. При каждом последующем акте и электроны и межузельные ионы успевают диффундировать к этому наиболее активному центру. Таким образом, диффузия электронов и ионов Ag^+ является лимитирующей

стадией, и концентрирование скрытого изображения происходит на ограниченном числе центров захвата (центрах свето-чувствительности). При интенсивных и кратковременных экспозициях (рис.4Б) в единицу времени образуется чрезвычайно большое число фотоиндуцированных носителей заряда и лимитирующей стадией является кинетика захвата электронов на центрах и образования атомов скрытого изображения. В этом случае электроны захватываются на любых, даже относительно мелких ловушках, на которых также идёт образование скрытого изображения, т.е. наблюдается деконцентрирование скрытого изображения на многих центрах. Это приводит к неэффективному использованию энергии излучения и к потере чувствительности, что характерно для медицинских лазерных плёнок, для медицинских радиографических плёнок, для технических рентгеновских плёнок и для особо высокочувствительных негативных плёнок.

В связи с этим в результате длительных фундаментальных и прикладных исследований было предложено вводить в МК AgHal допанты, несущие слабые положительные заряды. Эти допанты способны кратковременно удерживать фотоэлектроны, увеличивая их время жизни до необратимого захвата на центрах светочувствительности. Энергетические уровни допантов локализованы в т.н. зоне субпроводимости (0,10-0,12 эВ ниже дна зоны проводимости) и называются мелкими электронными ловушками (shallow electron traps - SET). Электроны могут многократно перезахватываться, диффундируя от одной SET ловушки к другой, пока не будут захвачены окончательно на наиболее активном центре светочувствительности. Иными словами, SET-допанты переводят процесс из кинетически лимитируемого в диффузионно-лимитируемый.

В качестве SET-допантов особенно предпочтительны Rh^{+3} , Ru^{+3} , Pd^{+4} , Ir^{+3} , Os^{+3} , Pt^{+4} . Электрохимические потенциалы особо предпочтительных металлов располагаются в ряду [8]: $Mn^{+2} < Ni^{+2} < Co^{+2} < Fe^{+2} < Cr^{+3} < V^{+3} < Co^{+3} < Mn^{+3} < Mo^{+3} < Rh^{+3} < Ru^{+3} < Pd^{+4} < Ir^{+3} < Pt^{+4}$, из которого следует, что многие электроотрицательные металлы удовлетворяют требованиям SET-допантов. Обычно применяются координационные комплексы допантов с различными лигандами. Электроноакцепторные свойства лигандов также можно расположить в ряд [8]: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < CH_3CN^- < NH_3 < NO_2^- < CN^- < CO$, наименее электроотрицательный I, а наиболее — CO. Т.е. применение CO и CN — лигандов предпочтительно. Среди SET-допантов предложены [15]:

- SET-1 - $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- SET-2 - $[Ru(CN)_6]^{4-}$
- SET-3 - $[Os(CN)_6]^{4-}$
- SET-4 - $[Rh(CN)_6]^{3-}$
- SET-5 - $[Ir(CN)_6]^{3-}$
- SET-6 - $[Fe(hydrazine)(CN)_5]^{4-}$
- SET-7 - $[RuCl(CN)_5]^{4-}$
- SET-8 - $[OsBr(CN)_5]^{4-}$
- SET-9 - $[RhF(CN)_5]^{4-}$

- SET-10 - $[IrBr(CN)_5]^{3-}$
- SET-11 - $[FeCO(CN)_5]^{3-}$
- SET-12 - $[RuF_2(CN)_4]^{4-}$
- SET-13 - $[OsCl_2(CN)_4]^{4-}$
- SET-14 - $[RhI_2(CN)_4]^{4-}$
- SET-15 - $[IrBr_2(CN)_4]^{4-}$
- SET-16 - $[Ru(CN)_5(OCN)]^{4-}$
- SET-17 - $[Ru(CN)_5(N_3)]^{4-}$
- SET-18 - $[Os(CN)_5(SCN)]^{4-}$
- SET-19 - $[Rh(CN)_5(SeCN)]^{3-}$
- SET-20 - $[Ir(CN)_5(HOH)]^{2-}$
- SET-21 - $[Fe(CN)_3Cl_3]^{3-}$
- SET-22 - $[Ru(CO)_2(CN)_4]^{2-}$
- SET-23 - $[Os(CN)Cl_5]^{4-}$
- SET-24 - $[Co(CN)_6]^{3-}$
- SET-25 - $[Ir(CN)_4(oxalate)]^{3-}$
- SET-26 - $[In(NCS)_6]^{3-}$
- SET-27 - $[Ca(NCS)_6]^{3-}$

Следует отметить, что запатентовано огромное число лигандов, а практический выбор осуществляется все еще эмпирически или [9]:

$[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[OsBr(CN)_5]^{4-}$; $[IrBr_2(CN)_4]^{3-}$; $[Rh(CN)_6]^{4-}$; $[FeCo(CN)_5]^{3-}$; $[IrBr(CN)_5]^{3-}$; $[Ru(CN)_6]^{4-}$; $[RhF(CN)_5]^{3-}$; $[Fe(CN)_3Cl_3]^{3-}$; $[Os(CN)Cl_5]^{4-}$; $[Os(CN)_6]^{4-}$; $[Ru(CO)_2(CN)_4]^{2-}$; $[Ir(CN)_6]^{4-}$; $[RuF_2(CN)_4]^{4-}$; $[Ir(CN)_4(oxalate)]^{3-}$; $[Fe(pyrazine)(CN)_5]^{4-}$; $[OsCl_2(CN)_4]^{4-}$; $[RhI_2(CN)_4]^{4-}$; $[RuCl(CN)_5]^{4-}$.

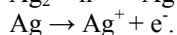
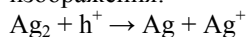
По мнению авторов, можно выбирать простейшие SET-допанты, например, K_3IrCl_6 , однако применение их ограничивается патентным правом. Иридиевые комплексы более предпочтительны [10]. Особенность Ir- допанта состоит в том, что он вводится в наименьших эффективных концентрациях 10^{-7} - 10^{-9} моль/моль Ag. В больших концентрациях эти допанты образуют глубокие ловушки электронов и способны уменьшать светочувствительность [9].

Концентрации SET-допантов обычно лежат в пределах 10^{-6} - 10^{-8} моль/моль Ag. Предпочтительная локализация SET-допантов под поверхностью ПМК, когда израсходовано от 60 до 97% общего количества серебра. Топография SET-допантов уточняется в каждом конкретном случае. Детали введения Ir-SET допанта приведены в [11]. Кроме того применяют допанты, увеличивающие коэффициент контрастности фотоматериалов. К ним относятся гексакоординированные комплексы, содержащие нитрозил (NO) или тионитрозил (NS), которые могут вводиться в концентрациях 10^{-8} - 10^{-10} моль/моль Ag [12]. Например, $CsOsNOCl_5$ использовался в концентрации $8,25 \times 10^{-8}$ моль/моль Ag после введения 95-97% общего серебра. Можно использовать SET допанты совместно с контраст-улучшающими допантами.

Внутренние центры необратимого захвата фотоиндуцированных дырок

Выше были рассмотрены способы эффективного использования фотоиндуцированных электронов для формирования светочувствительности и скрытого изображения. Однако предотвращение рекомбинации

фотоэлектронов и фотодырок не менее важно, чем оптимальное использование фотоэлектронов [13]. Известно, что серебряные кластеры Ag_n обладают дуалистическими свойствами и могут акцептировать как фотоэлектроны, так и фотодырки. Дырочно-акцепторная способность центров увеличивается с уменьшением n , а электронно-акцепторная – с повышением n . Установлено, что мелкие серебряные центры с $n=2-3$ особенно эффективны для захвата фотодырок. Показано также, что образующийся в результате захвата дырки атом серебра неустойчив (время жизни до 10^{-3} сек) и он распадается на ион серебра и нефотолитический электрон, который также может быть использован для создания скрытого изображения:



Создание внутрикристаллических кластеров Ag_2 осложнено тем, что сами кластеры неустойчивы и должны быть быстро заращены слоями $AgHal$. Кроме того к процессу создания кластеров предъявляются аналогичные требования по определённой локализации в ПМК и однородному распределению их между ПМК. Простым способом получения кластеров Ag_n является скачкообразное увеличение избытка ионов серебра введением раствора азотнокислого серебра на требуемой стадии роста и быстрое уменьшение их концентрации введением избыточного бромида [14].

При кратковременном введении избытка ионов серебра, как предполагается, идёт «мягкое» восстановление ионов серебра до атомарного серебра восстановителями (редуктонами) желатины. Приём скачкообразного увеличения избытков ионов серебра применяется по настоящее время, хотя здесь возникают аналогичные проблемы неоднородности распределения ионов серебра между ПМК при скачкообразном локальном введении раствора нитрата серебра.

Значительно лучше вводить в реактор в процессе роста ПМК особо мелкозернистую $AgBr$ ($d \leq 50$ нм) эмульсию. Эта эмульсия готовится заранее и подвергается восстановительной сенсibilизации аскорбиновой кислотой в присутствии тетраэидена. Введённая сенсibilизированная Липпмановская эмульсия равномерно распределяется при перемешивании в кристаллизационном объёме, а затем микрокристаллы этой эмульсии постепенно растворяются в результате Оствальдовского

созревания. При этом образованные на поверхности МК Липпмановской эмульсии центры восстановления (Ag_n) «пересаживаются» на поверхность плоских микрокристаллов. Затем плоские микрокристаллы с пересаженными центрами заращаются на глубину 5-10 нм. Способ применения Липпмановской эмульсии позволяет создать серебряные кластеры на требуемой глубине от поверхности ПМК, в требуемом количестве, и обеспечивает однородное распределение кластеров между микрокристаллов.

Настоящая статья подготовлена в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 13G25.00.75).

Литература

1. Research Disclosure. – 1983. - No.225. - P.261-264.
2. Suzuki, T. *Method for preparing silver halide photographic emulsion and silver halide photographic material by use of preparation*. US pat. 6 524 782. – 2003.
3. Breslav, Yu.A. Surface properties of silver halide emulsion crystals./ Yu.A. Breslav., L.V.Kolesnikov// Journ. Photogr. Sci. – 1991. - Vol.39. – С. 2-10.
4. Berry, C./ Berry C.// Photogr R.. Sci. Eng. – 1975. - Vol.19. - P.93.
5. Levy, B. Proceed. Intern/B. Levy//Symposium on Imaging Systems, Dresden. – 1989 - P.74.
6. Kawasaki, M./ M. Kawasaki, H. Honda, U.J. Uchida// Appl. Phys. – 1986. - Vol.60. - P.3945.
7. her. von. Frieser, H./Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden// her. von H. Frieser, G. Haase, E. Klein// F/M, A. - 1968, Band.2
8. Jorgensen, C.K., Absorption Spectra and Chemical Bonding/C.K.Jorgensen//Pergamon Press, London. – 1962.
9. EP pat. 0 718 679. Eastmen Kodak. – 1978.
10. US pat. 4 902 611. Eastmen Kodak. – 1986.
11. Lebner, C.F./ C.F. Lebner// Journal of Imaging Science and Technology. – 2001. - Vol. 45. - No.4. - P. 340-348.
12. US pat. 4.933.272. Eastmen Kodak. – 1987.
13. Джеймс, Т.Х. Теория фотографического процесса/ Т.Х. Джеймс. Л.: Химия, 1980.
14. Бреслав Ю.А. Однородные фотографические галогенсеребряные эмульсии: дис. на соиск. учен. степ. доктора тех. наук/Бреслав Ю.А.; Госнихимфотопроект. – Москва: Б.и. 1980.
15. Suzuki, T. *Method for preparing silver halide photographic emulsion and silver halide photographic material by use of preparation*. US pat. 6 524 782. – 2003.

© В. К. Калентьев – к.т.н., с.н.с., доцент каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, kalentiev@kstu.ru, Б. Г. Хаятов – инженер ООО «НПП «Тасма»; Ю. А. Бреслав – д.т.н., профессор, научный консультант ООО «НПП «Тасма»; Р. И. Крикуненко - к.х.н., доцент каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ.