

Получение однородных ($CV \leq 30\%$) и особо однородных ($CV \leq 15\%$) плоских микрокристаллов 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 твёрдотельные реакции. 1. $AgBr \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$ 2. $e^- + AgINT \rightarrow Ag + e^- + AgINT \rightarrow Ag_2 + e^- + AgINT \rightarrow Ag_3 + \dots \rightarrow Ag_n$ 3. $e^- + h^+ \rightarrow h\nu_1$ или безизлучательно 4. $e^- + F \rightarrow e-F$ 5. $h^+ + V \rightarrow h^+V$ 6. $e-F + h^+ \rightarrow h\nu_2$ или безизлучательно 7. $h^+V + e^- \rightarrow h\nu_3$ 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 AgINT, 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 твёрдые 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. Иодид в бромиде серебра создаёт т.н. «парные йодные центры I₂-», способные акцептировать фотоиндуцированные дырки и предотвращать их рекомбинацию с электронами [1]. 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 сенсibilизаторами, например, с Na₂S₂O₃. Иодид серебра обладает большей механической жесткостью и введённый в пластичный бромид серебра увеличивает сопротивляемость к сенсibilизации давлением (т.е. к возникновению почернений при механическом давлении на фотоэмульсионный слой). Для фотографических эмульсий, предназначенных для регистрации радиографических изображений, например, применяемых в рентгентехнических фотоплёнках 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 иодида в ПМК AgBr до определённого предела вызывает увеличение чувствительности. 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 иодида при зародышеобразовании бромида серебра резко ухудшает однородность ПМК. С другой стороны, введение иодида в поверхностный слой увеличивает собственную ($\lambda \leq 450$ нм) и спектрально-сенсibilизированную ($\lambda = 460-800$) 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 AgBr_{0,8}I_{0,2} и AgBr_{0,95}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 иодида 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 AgBr/AgBr/nI_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 сенсibilизатор, адсорбированный на поверхности ПМК типа T-L3. Показано, что фотоэлектроны, индуцированные в ПМК типа T-Ln или в красителе, перемещаются под воздействием разности

потенциалов из зон, обогащенных иодидом, через зоны с меньшей концентрацией иодида до зоны чистого бромида серебра. И, наоборот, фотоиндуцированные дырки перемещаются из зоны чистого бромида в зоны, обогащенные иодидом. Таким образом, если концентрация иодида уменьшается от центра к периферии ПМК, то фотоэлектроны выталкиваются на их поверхность, а фотодырки 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 иодида между ПМК AgBr является особенно важной предпосылкой кинетической однородности ПМК, т.е., в конечном счете, однородного распределения светочувствительности между ПМК. Однородность распределения иодида характеризуется коэффициентами вариации концентрации иодида в популяции ПМК - CVI-. 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. На определённой стадии роста ПМК AgBr вместо двухструйного введения растворов AgNO₃ и KBr вводятся растворы AgNO₃ и смешанный KBr+KI. На определённой стадии роста ПМК AgBr двухструйным введением растворов AgNO₃ и KBr добавляется третья струя раствора KI. На определённой стадии роста ПМК AgBr двухструйным введением растворов AgNO₃ и KBr добавляется раствор соединения, высвобождающего йод (iodide releasing agent), например, по реакции: $AgNO_3 + I\text{-N}_n\text{H}_m\text{O}_p \rightarrow AgI + RNH$ На определённой стадии роста ПМК AgBr двухструйным введением растворов AgNO₃ и KBr в реактор вводится заранее приготовленная особо мелкозернистая эмульсия, содержащая МК AgI со средним размером 30-50 нм (т.н. Липпманновская эмульсия). Методы (1) и (2) обладают тем недостатком, что в месте введения иодида в реакционный объём возникают гигантские пересыщения - $\alpha_{\text{ПЕРЕС}} \leq \text{ПРАgI} \times 10^8$. Поэтому немедленно образуется твёрдая фаза AgI. Учитывая, что произведение растворимости AgI (ПРАgI = 10-14 при 18°C) на два порядка меньше произведения растворимости AgBr (ПРАgBr = 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 ещё остаётся эмпирической задачей, хотя её решения и основываются на имеющихся фундаментальных представлениях. Снятие отклонения от закона взаимозаменяемости и SET-допанта 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 $I \cdot T = \text{const}$ [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. А. Б. 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 локализируются 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