

лов AgBr, создаваемых методом физического созревания малоразмерных эмульсий; примесные центры, созданные на МК МРЭ, переходят на растущие таблитчатые кристаллы при физическом созревании МРЭ; природой и расположением примесных центров в таблитчатых кристаллах можно управлять путем варьирования способов обработки исходных малоразмерных эмульсий и порядка их введения при физическом созревании.

УДК 77.021.132

Б. А. Сечкарев, Т. А. Ларичев, Е. В. Просвирина, А. Б. Абишева

ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛОСКИЕ МИКРОКРИСТАЛЛЫ AgHal: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

Изготовление фотографической галогенидо-серебряной эмульсии является сложным многостадийным процессом. При выращивании гетерофазных микрокристаллов (МК) с заданными дисперсионными характеристиками используются методы контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК), рекристаллизации (Оствальдовского созревания) и конверсии. Процесс конверсии позволяет проводить полную или частичную трансформацию галогенидного состава МК, но без изменения количества вещества в каждой частице. Хотя это явление является хорошо известным в коллоидной химии, имеется очень мало литературных данных о механизме процесса конверсии. Изучение процесса на реальных фотоэмульсионных кристаллах осложня-

- Литература**
1. Мейкляр, П. В. // Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения / П. В. Мейкляр – М.: Наука, 1972. – 400 с.
 2. Tani, T. // Photographic Sensitivity / T. Tani. – New York: Oxford University Press, 1995. – 254 p.
 3. Джеймс, Т. Х. // Теория фотографического процесса / Т. Х. Джеймс – Л.: Химия, 1980. – 672 с.

ется также чрезвычайно малым размером этих частиц (~ 1 мкм). Чтобы иметь возможность использовать в наших экспериментах оптический микроскоп, мы проводили исследование процесса конверсии с использованием модельных плоских микрокристаллов (ПМК) AgBr.

На начальном этапе были получены субстратные ПМК AgBr ($\bar{d} \approx 50$ мкм) методом физического созревания малоразмерной эмульсии (МРЭ). Для селективной локализации AgCl эпителиков на углах субстратных ПМК в исследуемую систему вводили модификатор поверхности - раствор иодида калия.

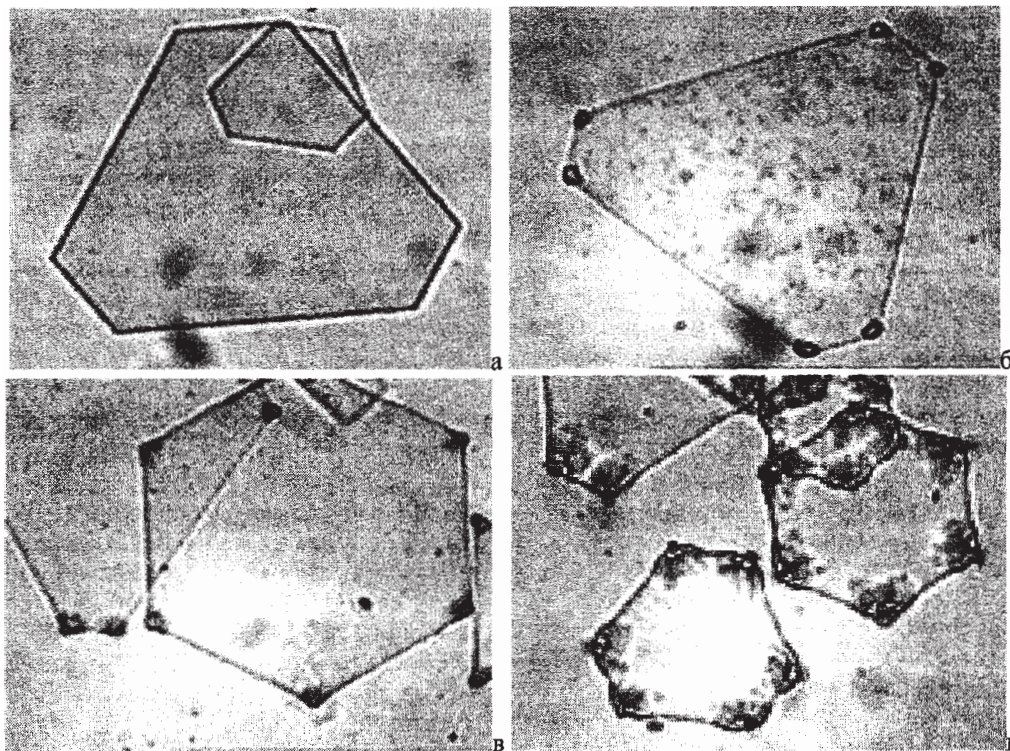


Рис. 1. Микрофотографии: а) ПМК AgBr; б) ПМК AgBr с эпителиками AgCl; в) ПМК AgBr с эпителиками AgCl, конвертированными KBr; г) ПМК AgBr с эпителиками AgCl, конвертированными KBr после добавления МРЭ

После этого методом КДК на субстрат наращивали AgCl эпитаксы и конвертировали их бромид-ионами. На заключительной стадии процесса в систему добавляли МРЭ AgBr ($\bar{d} = 90$ нм). Микрофотографии получаемых кристаллов представлены на рис. 1г.

Было обнаружено, что после первой стадии появлялись эпитаксиальные наросты на углах субстратных ПМК (рис. 1б). В результате конверсии

эпитаксиальные наросты на углах увеличились в размере (рис. 1в). Добавление в систему малоразмерных МК приводит к дальнейшему росту уже образовавшихся эпитаксов за счет увеличения кристаллизационной массы и не сопровождается образованием новой фазы (рис. 1г). Схема процессов, протекающих в исследуемой системе, представлена на рис. 2.

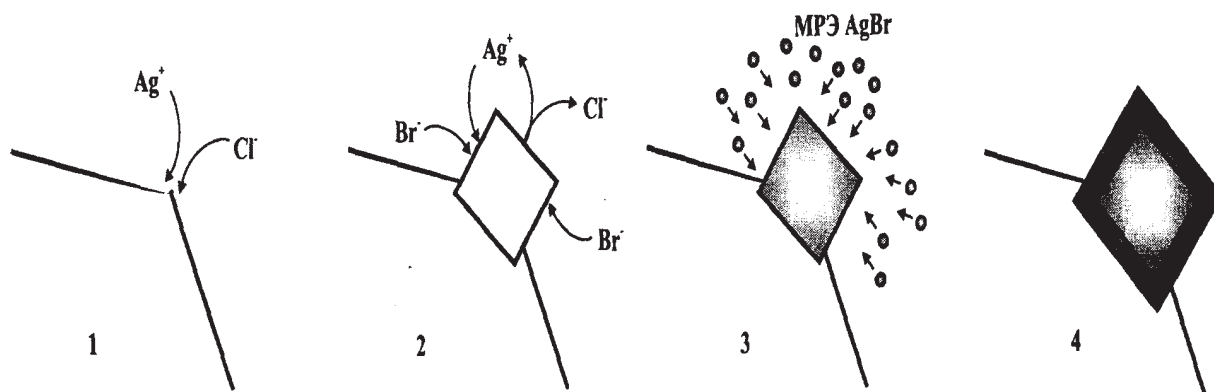


Рис. 2. Схема формирования гетероэпитаксиальной системы

Многостадийность процесса позволяет формировать гетероструктуры с заданными свойствами, а именно: на первой стадии возможно варьировать кристаллизационную массу эпитакса AgCl, на второй стадии – изменять галогенидный состав твердого раствора $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$, третья стадия позволяет создать дополнительную гетерофазную систему за счет изменения состава используемой МРЭ. Таким образом, используемый алгоритм процесса галогенидной конверсии позволяет управлять степенью конверсии, варьировать массу и галогенидный состав эпитаксов.

Эпитаксиальные кристаллы являются чрезвычайно интересной системой, как с точки зрения исследования механизма роста микрокристаллов в ходе массовой кристаллизации, так и с точки зрения исследования взаимодействия фотографически активных веществ (сенситизаторов, проявляющих веществ и т. д.) с поверхностью гетерофазного микрокристалла. Создание угловых AgCl эпитаксов на ПМК AgBr обеспечивает возможность контроля локализации центров скрытого изображения, что позволяет увеличить квантовую эффективность фото процесса и повысить значения светочувствительности для данного типа микрокристаллов. Однако для эпитаксиальной эмульсии рост светочувствительности сопровождается более быстрым ростом оптической вуали по сравнению с ПМК AgBr. Одним из путей устранения этого недостатка может выступать процесс галогенидной конверсии AgCl эпитаксов.

В нашей работе проведено исследование фотографических свойств ПМК AgBr с угловыми AgCl эпитаксами, конвертированными иодид-ионами (первичное конвертирование для создания гетерофазной структуры) и бромид-ионами (вторичное конвертирование). Были синтезированы фотоэмуль-

сии с гетерофазными микрокристаллами, концентрация AgCl в которых составляла 8 % и 16 % от всей массы AgHal. При проведении химической сенситизации (ХС) в качестве сенситизатора использовали тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag, золотохлористоводородную кислоту HAuCl_4 в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag. Для сравнения был использован компаратив – ПМК AgBr без эпитаксов.

Из представленных результатов (рис. 3 и 4) следует, что исследуемые фотоэмульсии обладают более высокой светочувствительностью по сравнению с компаративом. При проведении химической сенситизации без роданида калия лучшие значения (54 ед. ГОСТа по критерию 0,85 при $D_0 = 0,16$, время ХС = 2 часа) получены для системы с концентрацией AgCl 16 % от всей массы AgHal.

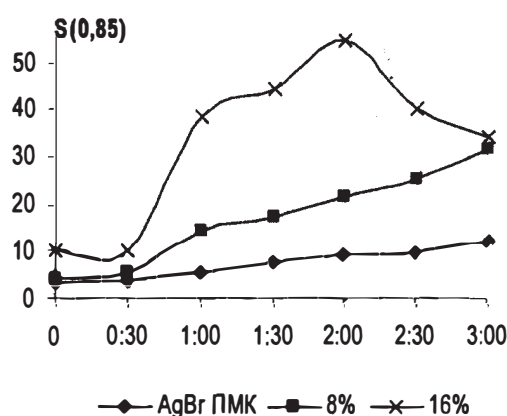
Химическая сенситизация в присутствии роданида калия для конвертированных гетероэпитаксиальных систем оказалась менее эффективной (сопровождается более высоким уровнем оптической плотности вуали). Под действием роданида подвижность центров ХС возрастает, что впоследствии может вызвать рост этих центров до центров вуали. Подобное влияние роданида калия на кинетику ХС характерно и для ПМК с хлоридными эпитаксами, что позволяет предположить, что в заданных условиях эксперимента хлоридные эпитаксы исследуемых систем конвертированы не полностью. Для подтверждения данного предположения был проведен рентгенофазовый анализ гетероэпитаксиальных микрокристаллов с различным массовым содержанием хлорида в системе.

В ходе эксперимента исследовали следующие образцы: триацетатная подложка, которая использовалась для нанесения образца; субстратные

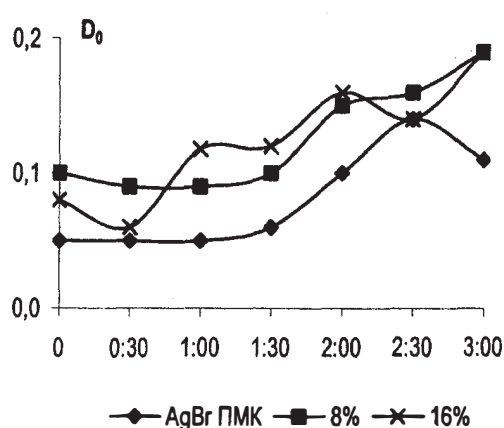
ПМК AgBr; гетерэпитаксиальные ПМК AgBr/AgCl (16 % масс.), конвертированные бромид-ионами. Рентгенограммы записывались непрерывно, углы дифракции определены методом измерений по пику интенсивности. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 5. Триацетатной подложке, рентгенограмма которой представлена на рис. 5(а), соответствует угол дифракции 25° . На рис. 5(б) приведена рентгенограмма субстратных ПМК AgBr, угол дифракции составляет 27° . На рис. 5(в) представлена рентгенограмма следующего образца – ПМК AgBr с эпитаксами AgCl (16 % масс.), конвертированных бромид-ионами. Можно отметить, что на рентгенограмме отсутствует пик интенсивности,

соответствующий фазе AgCl, имеются пики, характерные для фазы AgBr и твердого раствора $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$. Таким образом, данные рентгенофазового анализа подтверждают, что исследуемая система состоит из фазы AgBr и твердого раствора $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$, что хорошо согласуется с результатами, полученными при проведении химической сенсibilизации.

Дальнейшие исследования по оптимизации процесса галогенидной конверсии позволят получить гетероэпитаксиальные системы с заданным содержанием бромид-ионов в твердом растворе $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$, тем самым обеспечивая оптимальные фотографические характеристики.

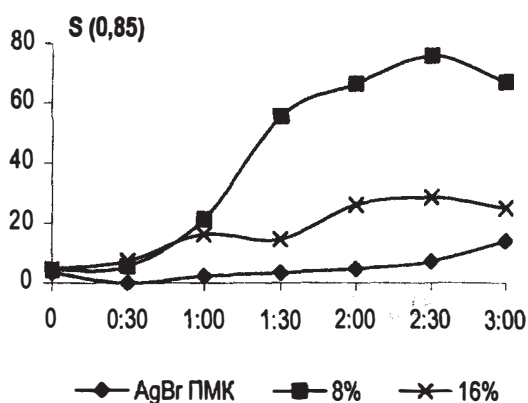


а

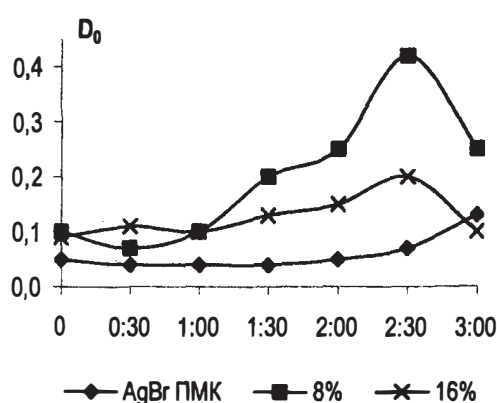


б

Рис. 3. Кинетика ХС фотографических эмульсий с эпитаксиальными ПМК (с различной концентрацией AgCl от всей массы AgHal) и ПМК AgBr без эпитаксов: а – светочувствительность по критерию 0,85; б – оптическая плотность вуали



а



б

Рис. 4. Кинетика ХС (в присутствии растворителя AgHal – KSCN в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ag) фотографических эмульсий с эпитаксиальными ПМК (с различной концентрацией AgCl от всей массы AgHal) и ПМК AgBr без эпитаксов: а – светочувствительность по критерию 0,85; б – оптическая плотность вуали

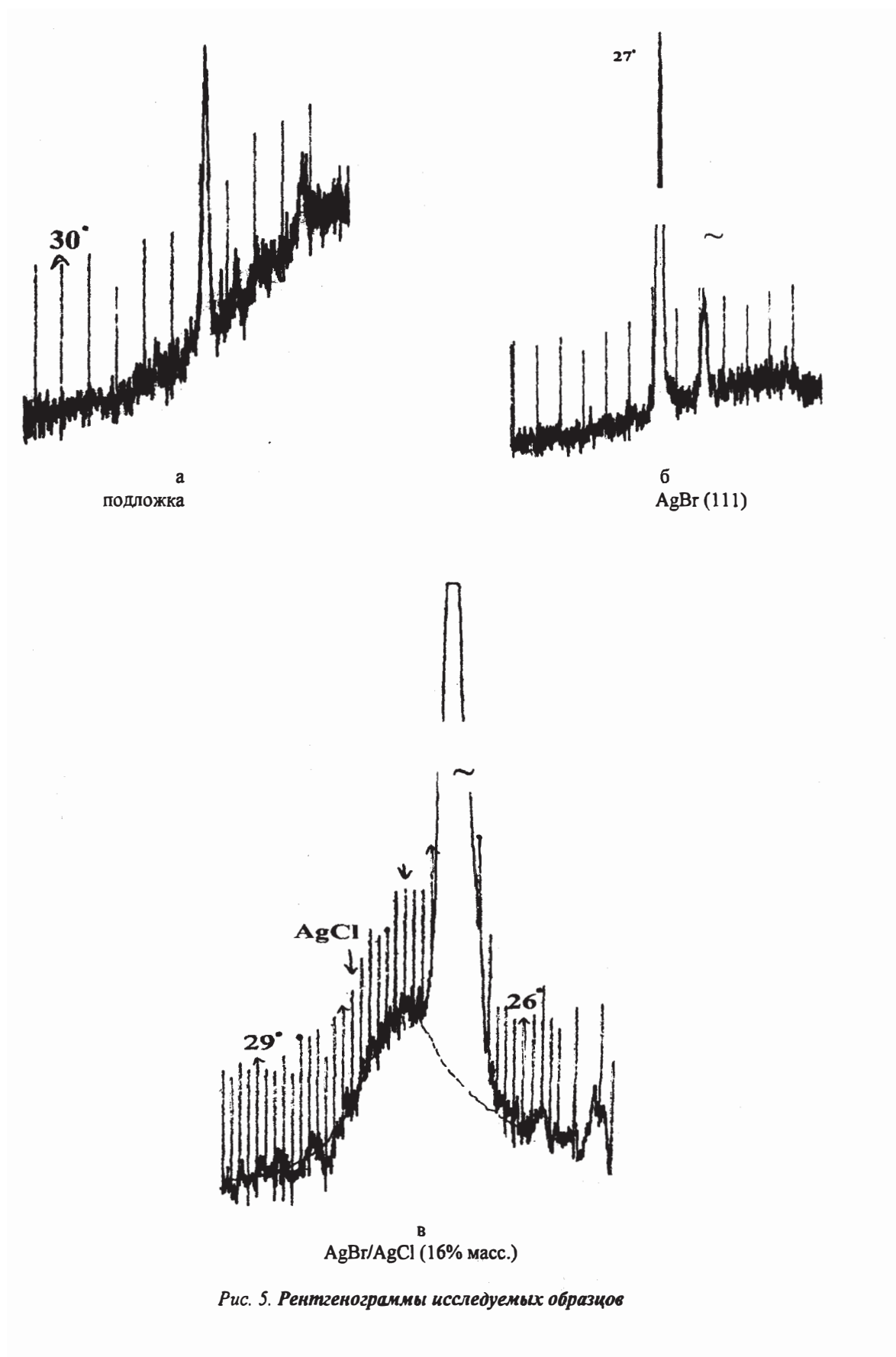


Рис. 5. Рентгенограммы исследуемых образцов