

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Об экситонной фотохимии светочувствительных кристаллов

Б.У. Барщевский

*В светочувствительных материалах центры поглощения света, центры скрытого и проявленного фотографического изображения обладают водородоподобными свойствами. Зависимость светочувствительности, фототока от температуры описывается выражениями, сходными с правилом Урбаха.*

PACS numbers: 07.68.+m, 71.35.Cc, 82.50.-m

## Содержание

1. Введение (415).
  2. О водородоподобных свойствах фотохимических и примесных центров окрашивания в галогенидах металлов (415).
  3. Зависимость светочувствительности несенсибилизированных фотоматериалов и фотоматериалов с примесями соединений тяжелых металлов от температуры (425).
  4. Заключение (432).
- Список литературы (432).

## 1. Введение

В настоящем обзоре показано, что спектры поглощения, люминесценции фототока, фотохимической (фотографической) чувствительности ряда светочувствительных веществ с фотохимическими и примесными центрами окрашивания (включая галогениды серебра) являются водородоподобными. Доказательства получены на основе выводов экситонной теории, включая видоизмененные уравнения Ванье–Мотта (для экситонов большого радиуса).

Энергетические уровни экситонов Ванье–Мотта в светочувствительных кристаллах являются границами серий спектральных линий. По линиям и полосам в спектрах, определенным для одного кристалла, можно найти аналогичные величины для других кристаллов, используя корректирующий фактор  $\epsilon_2^2/\epsilon_1^2$ , где  $\epsilon$  — динамическая диэлектрическая проницаемость соответствующих кристаллов.

В обзоре также исследована зависимость светочувствительности фотографических материалов от температуры в момент экспонирования и влияние соединений металлов разной валентности на светочувствительность фотоматериалов на разных подложках при комнатных и

повышенных температурах. Показана возможность значительного снижения содержания серебра в галогенсеребряных фотографических материалах при сохранении их свойств за счет введения в фотоэмульсию вольфрамата натрия. Применение этого метода позволяет на некоторых фотоматериалах при сохранении чувствительности экономить более 20–30 % серебра. Установлено, что фольфрагат натрия оказывает воздействие на фотоматериалы только на стадии экспонирования при образовании скрытого фотографического изображения.

## 2. О водородоподобных свойствах фотохимических и примесных центров окрашивания в галогенидах металлов

В данном разделе обсуждаются фотохимические свойства галогенидов серебра, золота, таллия, свинца и щелочно-галогидных кристаллов. Из перечисленных химических соединений-полупроводников наиболее распространенными в промышленности являются галогениды серебра; их потребление достигает тысяч тонн. При отсутствии освещения они представляют собой изоляторы. Темновая проводимость в них носит ионно-электронный характер. Под действием фотохимически активного излучения в кристаллах галогенидов серебра происходит разложение на галоид и серебро. В основе этого процесса лежит фотоэлектрический акт, приводящий к превращению ионов галоида в галоид, а ионов серебра в нейтральное серебро. Переход фотоэлектрона от иона галоида к иону серебра происходит как через зону проводимости, так и через образование экситонов, которые диссоциируют на поверхности кристаллов, фононах, нарушениях структуры, точечных дефектах и примесях.

В светочувствительных материалах галогениды серебра находятся в виде микрокристаллов разных размеров (от сотых долей микрона и выше) в зависимости от назначения фотоматериалов и составляют их основную часть. Дальнейший прогресс современной фотографии и кинематографии неразрывно связан с применением галогенидов серебра.

Развитие теоретических основ фотографического процесса, начиная с теории образования скрытого изоб-

Б.У. Барщевский. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 117907 Москва, Ленинский просп. 31, Российская Федерация  
Тел. (095) 952-07-87

Статья поступила 27 декабря 2000 г.

ражения, отставало от развития практических основ фотографии, успехи которых очень велики. Заметный вклад в понимание связи разных процессов, протекающих при образовании центров скрытого изображения, внесло применение теории экситонов Ванье–Мотта [1–4]. Основное уравнение теории Ванье–Мотта описывает образование в кристалле водородоподобного спектра поглощения и излучения света. Уровни энергии в нем описываются уравнением

$$\hbar\omega_n = E_g - \frac{e^4\mu}{2\hbar^2\varepsilon^2n^2}, \quad (1)$$

где  $\hbar\omega_n$  — энергии фотонов, соответствующие линиям экситонного поглощения для разных значений квантового числа  $n$ ;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $e^4\mu/2\hbar^2\varepsilon^2n^2$  при  $n=1$  — энергия связи экситона в основном состоянии, равная  $R'hc$ , где  $R'$  — константа Ридберга для экситона,  $\mu$  — приведенная масса экситона.

Чтобы применить выражение (1) к светочувствительным кристаллам, воспользуемся полученными нами экспериментальными значениями  $\hbar\omega_n$ ,  $E_g$ ,  $\varepsilon$ . Для этой цели, как будет показано далее в этом разделе, можно пользоваться экспериментальными данными не только о положении максимумов поглощения света, но и о положении максимумов фототока, обусловленного диссоциацией экситонов Ванье–Мотта, а также данными по люминесценции, обусловленной их аннигиляцией. Возможность использования данных по люминесценции продемонстрирована в [5].

Для определения  $R'hc$  для галогенидов серебра мы использовали значения  $\varepsilon = \bar{n}^2$ , где  $\bar{n}$  — показатель преломления, определяемый по спектру отражения с применением формулы Френеля. Например, при комнатной температуре для света с  $\lambda = 430$  нм для AgBr  $\varepsilon = 5,3$ ; такое же значение получается для AgCl при  $\lambda = 390$ –400 нм. При этих значениях  $\varepsilon$  для AgBr и AgCl  $R'hc = 0,24$  эВ. Согласно фотоэлектрическим измерениям [4], при комнатной температуре для AgBr  $E_g = 3,05$  эВ. Тогда энергия фотона, равная 2,81 эВ, соответствующая линии поглощения для  $n=1$ , совпадает со значением, полученным при исследовании спектров поглощения. При поглощении такого фотона электрон переводится почти ко дну зоны проводимости (со стороны запрещенной зоны), что позволяет считать такие экситоны Ванье–Мотта диссоциирующими при комнатных и более низких температурах. Для экситона с  $n=2$   $\hbar\omega_2 = 2,99$  эВ. При комнатной температуре такое состояние маловероятно [6].

Для AgCl при  $n=1$  получается аналогичная картина: по экспериментальным данным по фототоку при комнатной температуре  $E_g = 3,25$  эВ, а  $R'hc = 0,24$  эВ. Тогда  $\hbar\omega_1 = E_g - R'hc = 3,01$  эВ приходится почти на самое дно зоны проводимости. Поэтому максимум фототока, соответствующий экситону с  $n=1$ , сливается с максимумом фототока, соответствующего  $\lambda = 365$  нм, осуществляемого переходами "зона–зона". Снижение температуры до  $-53^\circ\text{C}$  позволяет наблюдать указанные максимумы фототока раздельно [7, 8].

Авторы [5] обнаружили линейчатые спектры краевой люминесценции в AgBr при 4,2 К; они наблюдали сходящуюся серию из четырех линий (20631, 21141, 21321, 21404  $\text{см}^{-1}$ ), описываемую формулой  $\nu_n = \nu_\infty - R'/n^2$ , где  $n$  соответственно равно 2, ..., 5;

$\nu_n = 1/\lambda_n$  — волновое число,  $\nu_\infty = 21155 \text{ см}^{-1}$ , а по нашим подсчетам  $R' = 3686 \text{ см}^{-1}$ . Полагая, что указанные линии соответствуют экситону Ванье–Мотта, получим  $R'hc = 0,46$  эВ, что отличается от значения этой величины 0,24 эВ, определенного по фотоэлектрическим данным при комнатной температуре. Это отличие устраняется учетом зависимости  $\varepsilon$  и  $E_g$  от температуры. Для AgBr температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^{-1} d\varepsilon/dT = 8,9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [9]. Температурному интервалу от 297 до 4 К соответствует уменьшение  $\varepsilon$  на 27 %. Тогда значению  $\varepsilon = 3,9$  соответствует величина  $R'hc = 0,455$  эВ, почти совпадающая с рассчитанной по указанным данным о краевой люминесценции.

Таким образом, выражение (1) пригодно для описания положения не только пиков поглощения, но и максимумов фототока и линейчатого спектра краевой люминесценции. Учитывая увеличение  $E_g$  в AgBr с понижением температуры ( $E_g = E_0 - \alpha T$ , где  $\alpha = 10^{-4} \text{ эВ K}^{-1}$  получено по экспериментальным данным [10], экстраполированным на интервал 300–77 К),  $\Delta E_g = 0,03$  эВ. Тогда основному состоянию экситона при 4,2 К соответствует линия  $\hbar\omega_1 = 3,08 - 0,46 = 2,62$  эВ ( $\lambda = 472,5$  нм). Для  $n=2$   $\hbar\omega_2 = 2,965$  эВ ( $\lambda = 417,5$  нм). Согласно [5], обе эти линии наблюдаются в спектре краевой люминесценции. Энергетическое отстояние их равно 0,345 эВ.

Из формулы (1) следует, что

$$0,345 = \frac{13,6\mu}{\varepsilon^2 m_e} \left[ \left( \frac{1}{1} \right)^2 - \left( \frac{1}{2} \right)^2 \right],$$

и приведенная масса экситона, выраженная в долях массы электрона,  $\mu/m_e = 0,5$ .

Кроме этого известно, что в AgBr при комнатной температуре обнаруживаются максимумы фототока, которым соответствуют  $\lambda$ , равные 430 и 460 нм [9]. Энергетическое отстояние этих максимумов равно 0,18 эВ. Тогда по формуле (1) также получается, что  $\mu = 0,5m_e$ . Этот результат свидетельствует о том, что  $\mu$  не меняется с температурой. Линию  $\lambda = 461$  нм, соответствующую границе серии  $\nu_\infty$ , при 4,2 К не наблюдали. Следует отметить, что и в [10] на спектральной характеристике фототока, полученной при 2 К, вместо максимума, соответствующего  $\lambda = 461$  нм, имеется только ступенька, а максимум фототока при 430 нм выражен отчетливо, и соответствующую ему линию в спектре люминесценции наблюдали в [5] при 4,2 К.

На краю собственного поглощения положение пиков поглощения, максимумов фототока и сходящаяся серия в линейчатых спектрах люминесценции в AgBr описываются формулой экситона Ванье–Мотта (1). Известно также, что фототоки, фотографическая чувствительность AgBr, AgCl и AgI сильно уменьшаются для света из области экситонного поглощения при соответствующем понижении температуры и становятся очень малыми при температурах, близких к 0 К [11]. Основной причиной этого явления следует считать малую вероятность диссоциации экситонов на фонах и уменьшение диффузии образующихся фотоэлектронов при понижении температуры.

Более подробные результаты получены при изучении краевого излучения кристаллов AgI. Было показано, что большую часть линий в спектре краевой люминесценции можно получить расчетом на основе применения видоизмененного нами уравнения теории экситонов Ванье–Мотта в предположении, что каждый уровень энергии

экситона является границей серии линий. Это уравнение записывается в виде

$$hv' = (E_g - iR'hc) - \frac{R'hc}{n^2}, \quad (2)$$

где  $hv'$  — энергии фотонов, соответствующих линиям экситонного поглощения и резонансного излучения,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны с учетом температуры, при которой находится кристалл,  $E_g - iR'hc$  — граница серии,  $i$  — число, характеризующее энергетический уровень экситона.

Аннигиляция экситонов при низких температурах (например, гелиевых) является основным процессом, приводящим к краевой люминесценции, так как почти полное отсутствие тепловых колебаний решетки исключает диссоциацию экситонов.

Уравнение (2) позволяет рассчитать линии поглощения и резонансного излучения в  $\gamma$ -AgI, наблюдавшиеся Перни [12] при 4,2 К и Лидером и Новиковым [7] при 4,2 и 77 К. В [7] приводится таблица, содержащая более 30 линий люминесценции в интервале длин волн 419,9–460,1 нм (соответственно 23816–21734  $\text{см}^{-1}$ ), и описывается положение нескольких линий и полос с меньшей длиной волны.

При расчете волновых чисел  $v_n = 1/\lambda_n$  использовано значение  $E_g = 3,023$  эВ ( $E_g/hc = 24289 \text{ см}^{-1}$ ), почти совпа-

дающее с полученным ранее по фотоэлектрическим данным  $E_g = 3,02$  эВ, и  $R' = 1790 \text{ см}^{-1}$  ( $R'hc = 0,222$  эВ) по экспериментальным данным работы [12].

Приводим результаты наших расчетов по уравнению (2), переписанному для волновых чисел ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$v_{in} = \left( \frac{E_g}{hc} - iR' \right) - \frac{R'}{n^2},$$

и их сравнение с экспериментом [12] и частично [7].

1. Для  $i = 0$  значения  $v_{in} = E_g/hc - R'/n^2 = 24289 - 1790/n^2$  приведены в табл. 1.

2. Для  $i = (1/2)^2$  в табл. 2 приводятся значения  $v_{in} = (E_g/hc - R'/2^2) - R'/n^2$ .

3. Для  $i = (1/3)^2$  получается серия Перни–Новикова–Лидера (линии, соответствующие  $n = 3, 4, 5, \infty$  наблюдал Перни [12], а линии, соответствующие  $n = 2, 6, 7, 8$ , обнаружены Новиковым и Лидером [7])  $v_{in} = (E_g/hc - R'/3^2) - R'/n^2$  (табл. 3).

4. Для  $i = (1/4)^2$   $v_{in} = (E_g/hc - R'/4^2) - R'/n^2$  (табл. 4).

5. Для  $i = 1 - (1/3)^2$   $v_{in} = (E_g/hc - 8/9R') - R'/n^2$  (табл. 5).

Линии с  $n = 2, 3$ , согласно работе [12], входят в группу из семи эквидистантных линий с разностью волновых чисел между соседними членами группы  $128 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ . Авторы [7] полагали, что эту группу линий наблюдал

Таблица 1

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (расч.)	22499	23840	24090	24177	24218	24239	24253	24262	24289
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (эксп.)	22502	23832	24090	24189	Полоса с центром $24242 \pm 48$				24289
$\lambda_n, \text{нм}$	444,4	419,7	413,4	412,4					411,8

Таблица 2

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (расч.)	22051	23393	23642	23728	23770	23791	23805	23814	23840
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (эксп.)	22045	Не обнаружено	23650	23722	23775	23797	Не обнаружено	23816	23832
$\lambda_n, \text{нм}$	450	Не обнаружено	422,7	421,5	420,8	420,2	Не обнаружено	419,9	419,5
	Широкая полоса								

Таблица 3

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (расч.)	22300	23642	23891	23978	24018	24040	24054	24062	24090
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (эксп.)	22286	23630	23891	23975	24021	24040	24054	24062	24090
$\lambda_n, \text{нм}$	447,8	427,0	418,5	419,2	416,2	415,9	415,7	415,5	415,1

Таблица 4

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (расч.)	22387	23729	23978	24065	24106	24127	24141	24150	24177
$v_{in}, \text{см}^{-1}$ (эксп.)	22372	23722	23975	Полоса с центром 24056		(415,7 нм)	Полоса с центром 24242		(412,4 нм)
$\lambda_n, \text{нм}$	446,9	421,5	417,1	Полуширина $\sim 1,2$			Полуширина $\sim 1$		

Таблица 5

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu_{in}, \text{см}^{-1}$ (расч.)	20907	22249	22498	22585	22619	22647	22661	22670
$\nu_{in}, \text{см}^{-1}$ (эксп.)	Не обнаружено	22242	22502	22600		22650	Не обнаружено	
$\lambda_n, \text{нм}$	478,2	449,6	444,4	442,5		441,5	441,2	441

Таблица 6

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
$\nu_{in}, \text{см}^{-1}$ (расч.)	20709	22051	22300	22387	22428	22463	22472	22472	22499
$\nu_{in}, \text{см}^{-1}$ (эксп.)	Не обнаружено	22045	22286	22372	Не обнаружено				22502
$\lambda_n, \text{нм}$		450 Широкая полоса	448,7	446,9					444,4

также Перни [12], но только для частотной разности им было получено значение  $135 \text{ см}^{-1}$ , и линии эти смещены на 2,5 нм. Согласно нашим данным, линии, приведенные в [12], входят в серии с разными значениями  $i$ ; помимо данной серии с  $i = 1 - (1/3)^2$ , три линии входят в серию с  $i = 1 - (1/6)^2$ :  $22115 \text{ см}^{-1}$  (452,2 нм),  $22372 \text{ см}^{-1}$  (446,9 нм),  $22502 \text{ см}^{-1}$  (444,4 нм). Эквидистантная группа линий, приводимая в [10], нами не была получена, за исключением линии с  $448,7 \text{ нм}$  ( $22286 \text{ см}^{-1}$ ) с расхождением  $14 \text{ см}^{-1}$ .

6. Для  $i = 1$   $\nu_{in} = (E_g/hc - R') - R'/n^2$  (табл. 6).

Результаты расчетов для  $i = (1/5)^2$  показывают при  $n = 2$  совпадение расчета с экспериментом (соответственно  $23770$  и  $23765 \text{ см}^{-1}$ ), остальные линии попадают в широкие полосы.

Для  $i = (1/6)^2$  при  $n > 3$  все линии попадают в широкие полосы с центрами  $24056 \text{ см}^{-1}$  (415,7 нм) и  $24242 \text{ см}^{-1}$  (412,4 нм) с полушириной  $\sim 1,2\text{--}1 \text{ нм}$ .

С нашей точки зрения широкая полоса с центром  $24242 \text{ см}^{-1}$  состоит из очень большого числа слаборазрешимых линий, принадлежащих концам нескольких серий с малыми значениями  $i$  и с  $n = 5, 6, \dots$ . Границей этой полосы является  $h\nu' = E_g = 3,023 \text{ эВ}$  ( $24289 \text{ см}^{-1}$ ).

Проведенный нами расчет показал, что такое же явление должно наблюдаться и для кристаллов AgBr и AgCl. Из работы [5] известно, что в этих кристаллах наблюдались такие широкие полосы.

Таким образом, исследование спектров в AgI, AgBr и AgCl на основе уравнений (1) и (2) показывает, что линейчатые спектры краевой люминесценции этих кристаллов различаются количественно величинами  $E_g$ ,  $R'$  и  $i$ .

Совпадение результатов расчета спектров краевой люминесценции с экспериментом для AgI дало основание полагать, что обнаружение [5] в кристаллах AgBr с примесью 1 мол. % AgI многочисленной группы относительно слабых линий, свойственных чистому AgI, имеет своей причиной частичное и полное разделение структур кристаллов AgBr и AgI.

Галогениды серебра AgHal в виде мелкозернистых слоев и монокристаллов являются наиболее универсальными индикаторами и детекторами электромагнитных и корпускулярных излучений. Введение примесей некоторых металлов в кристаллы AgHal приводило к появлению дополнительных полос поглощения, фотоэффекта,

люминесценции в видимой и красной частях спектра и даже улучшало их фотографические свойства [13]. В AgHal были обнаружены при гелиевых температурах спектры поглощения, вызванные введением примесей как положительных ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), так и отрицательных ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ионов. В [14] описывается поглощение света в кристаллах AgCl с примесью ионов меди при 4,2 К. Такое поглощение в очень широкой области было индуцировано фотонами с энергией меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Ион меди, введенный в AgCl (рис. 1), представляет, по мнению авторов [15], локализованную дырку, которая, оседая возле иона серебра решетки, превращается в ион, связанный в виде молекулярного комплекса  $(\text{AgCl}_6)^{4-}$ .

При повышении температуры до комнатной эти комплексы превращаются в  $(\text{CuCl}_6)^{4-}$ . К такому выводу авторы [14] пришли, используя результаты работы [15], в которой методом электронного парамагнитного резонанса было показано, что при введении в кристалл халькогенов (S, Se, Te) образуются  $\text{Ag}^{2+}$ -центры. Этим

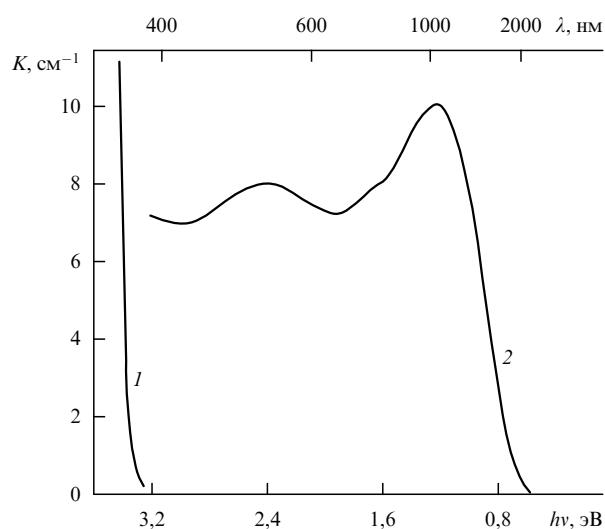


Рис. 1. Индуцированное поглощение в кристалле AgCl– $\text{Cu}^{2+}$ . Облучение и измерение при 4,2 К. 1 — поглощение в чистом AgCl, 2 — поглощение в AgCl– $\text{Cu}^{2+}$  после 10-минутного освещения светом из области 400–500 нм; концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  составляет  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ; толщина кристалла — 3 мм (из работы [15]).

центрам соответствовала широкая полоса поглощения с максимумом около 1,1 эВ ( $\lambda = 1120$  нм). Особенностью комплексов  $(\text{AgCl}_6)^{4-}$ , согласно [15], является также поглощение света, образующее полосу в пределах 2,5–0,6 эВ, в частности с максимумом 1,1–1,2 эВ.

В [14] в кристаллах  $\text{AgCl}$ , очищенных зонной плавкой, при облучении светом  $\lambda = 325\text{--}400$  нм, соответствующим основному и экситонному поглощению, обнаружили широкую полосу поглощения, совпадающую с длинноволновой частью кривой на рис. 1. Введение ионов кадмия ( $\text{Cd}^{2+}$ ) в эти кристаллы также приводит к образованию полосы поглощения, мало отличающейся от длинноволновой полосы, индуцированной в чистом  $\text{AgCl}$ .

Сравнивая длинноволновые полосы поглощения, приведенные в работах [14–16], можно увидеть, что независимо от рода ионов, вводимых в кристалл, положение полос поглощения и их максимумов на спектральных характеристиках меняется мало.

Проводя подобное сравнение с экспериментальными данными и для кристаллов  $\text{AgCl}\text{--}\text{Cu}^{2+}$ , видим, что широкой части индуцированной полосы поглощения в интервале 3,0–2,0 эВ (410–620 нм) с максимумом 2,5 эВ (496 нм) (см. рис. 1) соответствует полоса люминесценции, наблюдавшаяся в рафинированном чистом  $\text{AgCl}$  при 2 К [14]. Подобная полоса люминесценции наблюдалась ранее Мейдингером [17] при 90 К в чистом  $\text{AgCl}$  при возбуждающем излучении с энергией 3,38 эВ (366 нм) и авторами [18, 19] в отожженном кристалле  $\text{AgCl}$ .

На рисунке 1 видно, что третья часть кривой индуцированного поглощения простирается от 2,9 эВ до самого края собственной полосы ( $\sim 3,3$  эВ). Наблюдалась полоса люминесценции, простирающаяся и в эту часть спектра.

Полагаем, что приведенные экспериментальные факты могут быть описаны закономерностями, свойственными тяжелым водородоподобным центрам — "локализованным" экситонам.

Ранее было сказано, что положение максимумов фотографической (фотохимической) чувствительности, фототока, поглощения света на краю собственного поглощения  $\text{AgCl}$  при комнатных температурах описывается уравнением (1). Для низких температур применением видоизмененного уравнения Ванье–Мотта нами была вычислена значительная часть наблюдавшихся линий люминесценции и поглощения [20, 21].

Как уже упоминалось, для определения  $R' = 2\pi\mu e^4/\varepsilon^2\hbar^2$  нами использованы высокочастотные значения  $\varepsilon = \bar{n}^2$ .

Примеси тяжелых металлов в виде  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  и других можно рассматривать как однозарядные примеси по отношению к решетке кристалла с  $Z = 1$ . При поглощении света в кристалле такие ионы могут превратиться в водородоподобные системы, для которых  $m_e^*$  (эффективная масса электрона) несравненно меньше  $m_h^*$ . Приведенная масса такой системы  $\mu = m_e^*$ , а следовательно, постоянная Ридберга  $R'' = 2R'$ . Для кристаллов  $\text{AgCl}$   $R'hc = 0,4970$  эВ ( $4010\text{ см}^{-1}$ );  $R''hc = 0,994$  эВ,  $E_g = 3,382$  эВ ( $27280\text{ см}^{-1}$ ) [19, 20].

Приводим результаты расчетов для водородоподобных примесей в  $\text{AgCl}$  (эВ, нм).

В серии  $hv_{in} = E_g - R''hc/n^2 = 3,382 - 0,994/n^2$  получаются линии с  $hv_1 = 2,39$  (520),  $hv_2 = 3,13$  (396),  $hv_3 = 3,27$  (378),  $hv_4 = 3,32$  (373),  $hv_5 = 3,34$  (371),

$hv_6 = 3,35$  (370),  $hv_\infty = 3,382$  (366). Все вычисленные линии попадают в полосы поглощения на рис. 1, а линия  $hv_1$  — в полосы люминесценции, описанные в [17, 18]. Кроме того, они попадают в полосу поглощения  $\text{AgCl}:\text{I}$  [23].

В серии  $hv_{in} = (E_g - R''hc) - R''hc/n^2 = 2,39 - 0,994/n^2$  получаются линии:  $hv_1 = 1,38$  (899),  $hv_2 = 2,14$  (580),  $hv_3 = 2,28$  (542),  $hv_4 = 2,33$  (531),  $hv_5 = 2,35$  (527),  $hv_6 = 2,36$  (524). Перечисленные линии попадают в полосы поглощения на рис. 1 и в полосы люминесценции [14–19, 22].

Для серии  $hv_{in} = (E_g - R''hc/2^2) - R''hc/n^2$  получаются линии:  $hv_1 = 2,14$  (580),  $hv_2 = 2,88$  (430),  $hv_3 = 3,02$  (412),  $hv_4 = 3,07$  (410),  $hv_5 = 3,09$  (408),  $hv_6 = 3,10$  (406), попадающие в полосу поглощения на рис. 1 и полосу люминесценции, описанную в работе [17].

Для серии  $hv_{in} = (E_g - R''hc/3^2) - R''hc/n^2$  получаются линии:  $hv_1 = 3,27 - 0,994 = 2,28$  (542),  $hv_2 = 3,02$  (411),  $hv_3 = 3,16$  (391),  $hv_4 = 3,21$  (386),  $hv_5 = 3,23$  (385),  $hv_6 = 3,24$  (382). Эти линии попадают в области поглощения, указанные на рис. 1, а первые две линии попадают в области люминесценции [17].

Для серии  $hv_{in} = (E_g - R''hc/4^2) - R''hc/n^2$  получаются линии:  $hv_1 = 2,326$  (533),  $hv_2 = 3,07$  (405),  $hv_3 = 3,26$  (331) и т.д. Для других серий с малыми значениями  $R''hc/n^2$  ( $n = 5, 6, 7, \dots$ ) получаются линии, часть которых попадает в голубую полосу люминесценции, а остальные группируются у границы серий с  $hv_\infty = E_g$ .

Для группы серий  $hv_{in} = (E_g - iR''hc) - R''hc/n^2$ , где  $i = 1, 1 - (1/2)^2, 1 - (1/3)^2, 1 - (1/4)^2, \dots$ , первые линии  $hv_{i1}$  попадают в инфракрасную полосу, а все остальные — в полосы, лежащие в интервале 440–560 нм. Границы этой группы серий совпадают с максимумом  $\sim 2,4$  эВ (515 нм), что видно на рис. 1. Этой полосе поглощения соответствует полоса люминесценции [14, 17].

Вся серия  $(E_g - 2R''hc) - R''hc/n^2 = 1,39 - 0,994/n^2$ , за исключением первой линии ( $hv_1 = 0,38$  эВ), попадает в ИК полосу. Линия  $hv_\infty = 1,39$  эВ расположена близко от максимума этой полосы (см. рис. 1).

Указанным выше сериям и линиям соответствуют полосы люминесценции, вызванные наличием изоэлектронных примесей — таких, как хлор и др. Точно такое же описание спектров, как для кристаллов  $\text{AgCl}$ , мы провели для кристаллов  $\text{AgBr}$ , приняв  $E_g = 3,0775$  эВ ( $24823\text{ см}^{-1}$ ),  $R'hc = 0,4564$  эВ ( $3681\text{ см}^{-1}$ ) [9]. Полагаем, как и выше, что поглощение света происходит с образованием водородоподобных систем, для которых  $\mu \cong m_e^*$  и  $R'' = 2R'$ .

Для серии с  $i = 0$   $hv_{in} = E_g - R''hc/n^2$  получаются линии:  $hv_1 = 2,15$  (572),  $hv_2 = 2,85$  (435),  $hv_3 = 2,98$  (415),  $hv_4 = 3,02$  (410),  $hv_5 = 3,09$  (408),  $hv_6 = 3,0775$  (403), попадающие в голубоватую широкую полосу свечения [17, 19].

Для серии с  $i = 1$   $hv_n = (E_g - R''hc) - R''hc/n^2$  линии (кроме первой с  $hv_1 = 1,255$  (890)),  $hv_2 = 1,94$  (638),  $hv_3 = 2,07$  (590),  $hv_4 = 2,11$  (585),  $hv_5 = 2,13$  (580),  $hv_6 = 2,165$  (571) попадают в полосы люминесценции, наблюдавшиеся авторами работ [5, 9]. Несмотря на то, что Канзаки и Сакураги [15] исследовали кристаллы  $\text{AgBr}:\text{I}$ , а Козырева [24] — очищенный кристалл  $\text{AgBr}$ , спектры, наблюдавшиеся в них для 2 и 4 К, почти совпадают.

Для серии с  $i = (1/2)^2$   $hv_n = (E_g - R''hc/2^2) - R''hc/n^2$   $hv_1 = 1,94$  (638),  $hv_2 = 2,62$  (473),  $hv_3 = 2,75$  (450),  $hv_4 = 2,9$  (445),  $hv_5 = 2,81$  (440),  $hv_\infty = 2,847$  (456).

Линия для  $h\nu_1$  попадает в полосы, приведенные в работе [17],  $h\nu_2$  — в полосы, приведенные в [9, 15], остальные линии — в слабую широкую полосу, приведенную в [6]. Мы получили серии и для  $i = (1/3)^2, \dots, (1/6)^2, \dots, 1 - (1/2)^2, \dots, 1 - (1/5)^2, \dots$ , значительная часть линий которых попадает в полосы поглощения и люминесценции кристаллов AgBr с примесями ионов металла ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), или с изоэлектронными примесями ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Рассчитанные нами линии, попадающие в ИК часть спектра, находятся вне экспериментально исследованного интервала. В яркие полосы люминесценции [17, 18, 23–25] с учетом температурного изменения  $\varepsilon$  [18] попадают серии линий с  $i = (1/2)^2, (1/3)^2, 1 - (1/2)^2, 1 - (1/4)^2$  независимо от сорта примесей, как и в случае AgCl. Краевое излучение вызывается рекомбинацией электрона с локализованной или захваченной дыркой или рекомбинацией подвижной дырки с захваченным электроном. Рассмотренная здесь возможность образования спектров поглощения и люминесценции применением модели водородоподобной примеси сводит различие между спектрами экситонов и водородоподобных примесей к различию, выраженному через значение  $R''$  и числа  $i$  в уравнении (2). Введение положительных ионов в кристаллы AgHal ведет к тому, что образованные излучением  $h\nu < E_g$  экситоны диссоциируют в поле примесного положительного иона, что приводит к образованию водородоподобной системы электрон–"локализованный" положительный ион. При поглощении излучения с  $h\nu < E_g$  введенными изоэлектронными примесями в виде  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др. также образуются водородоподобные системы, отличающиеся от первой отсутствием свободной дырки.

Следовательно, спектры краевого поглощения и люминесценции, индуцированные фотонами разных энергий, включают серии линий, которые описываются приводимым ниже уравнением (3) как для кристаллов с примесными центрами, так и для чистых кристаллов, когда в них образуется излучение, вызванное, главным образом, аннигиляцией экситонов. В этом случае при расчетах используется  $R'$ .

Можно добавить, что анализ уравнения (3) при  $i = 4$  для кристаллов AgHal показывает возможность образования и водородоподобных центров с  $Z = 2$ , для которых первое состояние отсутствует, а линии для фотонов с  $h\nu_2, \dots, h\nu_\infty$  попадают в видимую область спектра. Наиболее вероятным представляется появление таких дополнительных спектров в микрокристаллических слоях (тонкие порошки, фотографические материалы), в которых облучение активным излучением приводит к относительно большому фотохимическому разложению веществ. Опыт не противоречит такому предположению, так как спектры люминесценции тонких пленок и порошков более размыты, чем спектры монокристаллов. Следует отметить, что нами описано возникновение широкой полосы поглощения в интервале 365–900 нм в тонких мелкокристаллических и монокристаллических пленках AgBr и AgCl, индуцированной светом с  $h\nu < E_g$ , при комнатных температурах. В области 600–900 нм в кристаллах AgHal центрами поглощения света и фотоэффекта являются субчастицы серебра, размеры которых зависят от интенсивности света и длительности экспозиции.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  в кристаллах при низких температурах должна быть порогом сплошного

спектра оптического поглощения. Вместе с тем в кристаллах AgHal максимумы фототока, фотохимической (фотографической) чувствительности, линии краевой люминесценции наблюдаются для фотонов с энергией  $h\nu < E_g$ . Появление этих максимумов и линий объяснено в предположении, что при поглощении света  $h\nu < E_g$  образуются экситоны Ванье–Мотта и "локализованные" экситоны [20, 21], для которых энергия связи вдвое больше, чем для экситона Ванье–Мотта ( $R''hc = 2R'hc$ ). Так как энергия связи экситона зависит от диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , устанавливается корреляция между величинами  $E_g$ ,  $R'$ ,  $\varepsilon$  для кристаллов AgHal. В [15, 20, 21] приводятся значения  $E_g$  для кристаллов AgBr (3,05 эВ), AgCl (3,25) и AgI (3,02) при комнатной температуре и для 4,2 К (соответственно равные 3,077, 3,38, 3,023 эВ). Значения  $E_g$  для названных кристаллов при 293 К были получены по расположению максимумов фототоков, а для 4,2 К полученные значения уточнены по линиям спектра люминесценции, для которых энергии фотонов  $h\nu$  были меньше  $E_g$ .

Выше были приведены полученные нами значения энергии связи экситонных состояний Ванье–Мотта для 293 К (для AgBr — 0,242 эВ, для AgCl — 0,261 эВ) в предположении, что  $m_e = m_h$ , а значения  $\varepsilon$ , определенные экспериментально, были равными 5,3 для AgBr и 5,2 для AgCl. Для 4,2 К по спектрам люминесценции, приведенным в работе [5], нами были найдены значения  $R'hc = 0,456$  эВ для AgBr и 0,497 для AgCl. По фотоэлектрическим данным для AgBr, экстраполированным от 293 до 4,2 К, при учете изменения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от 5,3 до 3,87 было получено значение  $R'hc = 0,455$  эВ [4].

При 4,2 К  $E_{g1}/E_{g2} = 3,387/3,077 = 1,1$ ;  $R'_1hc/R'_2hc = 0,497/0,457 = 1,09$ . Учитывая, что  $R'hc = \mu e^4/2\hbar^2 \varepsilon^2$ , где  $\mu$  — приведенная масса экситона, выраженная через массу электрона, получаем два следствия:

1. При изменении температуры  $\mu$  не меняется. Этот результат мы получили [20, 21], исходя из сравнения энергетического расстояния между максимумами фототока при 293 К и соответствующими линиями люминесценции при 4,2 К.

2. Произведение  $E_g \varepsilon^2$  для кристаллов AgBr и AgCl — величина, принимающая определенное значение при данной температуре и частоте света, так как  $E_g$  в небольшой степени, но зависит от температуры, а  $\varepsilon$  зависит от температуры и частоты света.

Используя наши данные для  $E_g$  и  $\varepsilon$ , имеем при 293 К для AgBr  $E_{g1} \varepsilon_1^2 = 3,05 \times (5,3)^2 = 85,2$ , а для AgCl  $E_{g2} \varepsilon_2^2 = 3,25 \times (5,1)^2 = 84,5$ ; при 4,2 К для AgBr  $E_{g1} \varepsilon_1^2 = 3,077 \times (3,87)^2 = 46,2$ . Не имея соответствующего, независимо найденного значения  $\varepsilon$  для AgCl, мы предположили, исходя из равенства  $E_g \varepsilon^2$  для AgBr и AgCl при 293 К, что оно имеет место также при 4,2 К. Тогда из значения  $3,38 \varepsilon_2^2 = 46,2$  определяется  $\varepsilon_2 = 3,71$ . Оно используется ниже и, как мы увидим, совпадает с таким же значением, полученным из другого выражения. Ранее Мосс [26] предположил, что оптическая ширина запрещенной зоны должна меняться как  $\bar{n}^{-4}$ , или  $E_g \bar{n}^4 = \text{const}$ , причем  $\varepsilon = \bar{n}^2$ , что имеет место для длинноволновой части полосы поглощения. Для восемнадцати полупроводников и диэлектриков Мосс привел среднее значение  $E_g \varepsilon^2 \approx 77$  эВ с колебаниями в интервале 66–170 эВ. Причина такого разброса кроется, по-видимому, в том, что были использованы значения  $\bar{n}^2$  для излучения из

разных частей спектра и, возможно, при неодинаковых температурах, в то время как приводимые нами значения  $\varepsilon$  получены по отражению для частоты света, соответствующей экситонному максимуму. Для разных веществ температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $d\varepsilon/dT$  может быть как положительным, так и отрицательным. У Мосса также не указано, учитывалась ли им зависимость  $E_g$  от температуры. Примером учета указанных факторов может служить использование низкочастотных значений  $\varepsilon_0$  для AgBr (13,1) и AgCl (12,3) при 293 К: для AgBr  $E_g\varepsilon_0^2 = 3,05 \times (13,1)^2 = 552$ ; для AgCl  $3,25 \times (12,3)^2 = 492$ . По этим данным отклонение от среднего составляет  $\sim 3\%$ .

В кристаллах AgHal с увеличением толщины слоя исследуемого образца (начиная с  $10^{-5}$  см и более) появляются максимумы фототока и поглощения, вызываемых светом с энергией  $h\nu < E_g$ , которых нет в очень тонких слоях. В AgHal при 4,2 К  $E_g$  лежит в пределах 3,023–3,38 эВ, край поглощения находится в более длинноволновой части спектра, и ему соответствует энергия  $h\nu = E_g - R'hc$  или  $h\nu = E_g - R'hc/n^2$ , т.е. наблюдаемый край широкой полосы оптического поглощения, соответствующий экситонному поглощению, отличается от  $E_g$  на  $R'hc$  или на  $R'hc/n^2$ . Для таких кристаллов как германий и алмаз, для которых  $\varepsilon$  соответственно равно 16 и 5,7, разность между  $E_g$  и  $h\nu = E_g - R'hc$  мала; для германия она составляет 0,0015, а для алмаза — 0,075 эВ. Учитывая, что для германия  $E_g = 0,7$  эВ, а для алмаза — 5,5 эВ, можно считать край оптического поглощения соответствующим  $E_g$ , но для галогенидов серебра и подобных им кристаллов эта разность составляет  $0,08E_g$  при комнатных температурах и до  $0,15E_g$  при 4,2 К. Если край поглощения в AgHal формируется "локализованными" экситонами, то указанная разность возрастает вдвое.

Возвращаясь к отношению  $R'hc/R_2hc$  и учитывая зависимость энергии связи экситона от  $\varepsilon$  и  $\mu$ , можно записать, что по экспериментальным данным для этих кристаллов  $(R_1hc)\varepsilon_1^2/\mu_1 = (R_2hc)\varepsilon_2^2/\mu_2 = 13,6$  эВ.

Так как  $\mu_1 = \mu_2 = 0,5$  при всех температурах, то, по нашим экспериментальным данным, при 293 К для AgBr  $R'hc\varepsilon_1^2 = 0,242 \times (5,3)^2 = 6,75$  эВ; для AgCl  $R'hc\varepsilon_2^2 = 0,261 \times (5,1)^2 = 6,8$  эВ. При 4,2 К для AgBr  $R'hc\varepsilon_1^2 = 0,456 \times (3,87)^2 = 6,8$  эВ. Для AgCl, используя полученное выше значение  $\varepsilon = 3,71$ , имеем  $(R_2hc)\varepsilon_2^2 = 0,497 \times (3,71)^2 = 6,8$  эВ. В отличие от  $E_g\varepsilon^2$  произведение  $(R'hc)\varepsilon^2$  не зависит от температуры. Естественным образом получается, что для светочувствительных кристаллов в соотношениях  $E_{g1}\varepsilon_1^2 = E_{g2}\varepsilon_2^2$  и  $R_1hc\varepsilon_1^2 = R_2hc\varepsilon_2^2$  можно значения  $\varepsilon$  одного кристалла использовать для определения  $\varepsilon$  другого кристалла.

Применение полученного соотношения к кристаллам AgI приводит к несколько иному следствию. По нашим экспериментальным данным, отражение от тонких поликристаллических слоев AgI при 293 К на доли процента больше отражения от AgBr в области первого экситонного максимума ( $\lambda = 420$  нм). Применяя соотношение

Таблица 7

$n$	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
$v_n, \text{см}^{-1}, \text{AgBr}$	20631	21142	21321	21404	21449	21476	21494	21551
$v_n, \text{см}^{-1}, \text{AgCl (эксп.)}$	22714	22272	Не обнаружено	Не обнаружено	23602	23634	23653	23719
$v_n, \text{см}^{-1}, \text{AgCl (расч.)}$	22708	23271	23468	23559	23608	23638	23658	23721

$E_g\varepsilon^2 = 85,2$ , находим, что  $\varepsilon = 5,35$  в согласии с экспериментом, а  $R'hc = 13,6/\varepsilon^2 = 0,23$  эВ. Помимо этого, согласно расчетам, проведенным в [1],  $R'hc$  для AgHal равно половине энергетического расстояния между пиком фотоэффекта, соответствующим переходу "зона–зона" и первым экситонным пиком, соответствующим  $h\nu = E_g - R'hc$ .

Для первого пика  $h\nu = 3,39$  эВ ( $\lambda = 365$  нм), для второго — 2,95 (420 нм). По этим данным для AgI значение  $R'hc = 0,222$  эВ, что было определено по линиям спектра люминесценции [20]. Так как произведение  $R'hc\varepsilon^2 = 6,8$  эВ не зависит от температуры,  $\varepsilon$  для AgI при понижении температуры остается почти неизменным. Из полученных нами для AgHal соотношений следует, что

$$\frac{E_{g1}}{E_{g2}} = \frac{R_1'hc}{R_2'hc} = \frac{\varepsilon_2^2 \mu_2}{\varepsilon_1^2 \mu_1}.$$

С учетом сказанного можно записать уравнение, определяющее линии поглощения и люминесценции, обусловленные экситонами Ванье–Мотта, в виде, позволяющем переходить от экситонного спектра AgBr к экситонному спектру AgCl и обратно, включая серии, для которых границей является один из уровней экситона Ванье–Мотта или уровень "локализованного" экситона:

$$\text{для AgBr } hv_{in} = \left[ (E_{g2} - iR_2'hc) - \frac{R_2'hc}{n^2} \right] \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}; \quad (3)$$

$$\text{для AgCl } hv_{in} = \left[ (E_{g1} - iR_1'hc) - \frac{R_1'hc}{n^2} \right] \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}.$$

Чтобы получилось совпадение линий соответствующих серий, яркости соответствующих линий должны быть достаточными для их наблюдения. То же самое относится к кристаллам, содержащим возбужденные примеси ("локализованные" экситоны), к которым, следовательно, можно применять приведенные выше выражения.

Изложенное выше подтверждается следующими экспериментальными данными по люминесценции, фототоку и фотолизу галогенидов серебра.

Для AgBr была получена в нашем расчете [20] серия линий ( $\text{см}^{-1}$ ) при  $i = 8/9$

$$v_{in} = \left( \frac{E_g}{hc} - \frac{8}{9} R' \right) - \frac{R'}{n^2},$$

часть которой до этого наблюдалась экспериментально [5], и была рассчитана такая же серия для хлорида серебра. Из восьми рассчитанных для каждой серии линий наблюдались пять. Совпадение результатов расчета с экспериментом для AgBr было полным, а для AgCl расхождение составляло  $1-3 \text{ см}^{-1}$  для четырех линий и  $13 \text{ см}^{-1}$  для одной линии. Если волновые числа указанной серии для AgBr умножить на  $\varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2 \cong 1,1$ , то получится соответствующая серия для AgCl, линии которой приводятся в работе [5] (табл. 7).

Отсюда следует, что расчеты по формулам вида (3) справедливы для любой из серий, приведенных нами в [20, 27].

В работе [14] даны характеристики полосы люминесценции неочищенного кристалла AgBr при 4,2 К. Коротковолновая граница этой полосы — 500 нм (2,47 эВ), длинноволновая — 595 (2,08), а максимуму соответствует 536 (2,31). В [24] приводятся данные о полосе люминесценции, возникающей в AgCl при 2 К. Коротковолновой границе этой полосы соответствует 444,4 нм (2,78 эВ), длинноволновой — 550 (2,25), максимуму — 495 (2,5). Такие характеристики полосы люминесценции в AgCl получаются, если указанные выше данные для полосы в AgBr умножить на отношение  $\varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2 = 1,1$ . Действительно,  $2,47 \times 1,1 = 2,72$ ;  $2,08 \times 1,1 = 2,29$  и  $2,31 \times 1,1 = 2,54$ , что почти совпадает с соответствующими величинами для AgCl. При этом следует учитывать, что данные для полос люминесценции были взяты нами по небольшим графикам; кроме того, температура AgBr отличается от температуры для AgCl. Полагаем, что каждой линии из полосы AgBr соответствует линия в полосе AgCl, которая может быть получена умножением на  $\varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2$ . Итак, это еще один довод в пользу высказанной нами точки зрения о том, что образование этих полос люминесценции вызвано водородоподобными системами.

Из вышесказанного видно, что от уровней, соответствующих большим  $n$ , до уровня с  $n = 2$  экситоны описываются водородоподобными формулами. Характерный радиус экситона в AgBr при  $n = 2$   $r_2 = (\varepsilon_1/\mu_1)n^2r_B = 22 \text{ \AA} \cong 7d$  ( $r_B$  — боровский радиус атома водорода в основном состоянии,  $d$  — постоянная решетки). Следовательно, для такого радиуса экситона заметных отклонений от закономерностей водородоподобных систем не наблюдается.

Если сравнить положение коротковолновых максимумов фототока на соответствующих спектральных характеристиках для AgBr и AgCl (см. рис. 51 и 55 из [4]), которым соответствуют длины волн 430 и 393 нм (или соответственно 2,87 и 3,14 эВ), то получается, что  $3,14/2,87 = \varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2 = 1,1$ . Если сравнить положение более длинноволновых максимумов фототока на спектральных характеристиках, измеренных для AgBr и AgCl Кирилловым и Фоменко (см. рис. 53 и 57 из [4]), то получается, что  $3,05/2,7 = 1,13$ .

Сравнение положения максимумов на спектральных характеристиках фотографической чувствительности мелкокристаллических фотослоев AgBr и AgCl, полученных Брейдо и Гороховским (см. рис. 72 из [4]), дает значение  $3,5/3,1 = \varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2 = 1,14$ .

Согласно сообщению Силуковой [28], при исследовании явлений, основанных на электронных возбуждениях в бромиде и хлориде золота, было найдено, что максимумам люминесценции в кристаллических пленках этих веществ соответствуют энергии фотонов 2,57 и 2,89 эВ. Величины ширины запрещенной зоны  $E_g$  соответственно равны 2,7 и  $\sim 3$  эВ. Соотношение этих величин составляет 1,1, как и для описанных выше AgHal. Отношение для  $E_g$  в AuHal было нами определено по графикам, приводимым в указанной работе.

Галогениды таллия (рис. 2 и 3) являются фотохимически активными веществами для излучения с энергией фотонов большей, чем для галогенидов серебра, длинноволновый край поглощения которых приходится на видимую часть спектра.

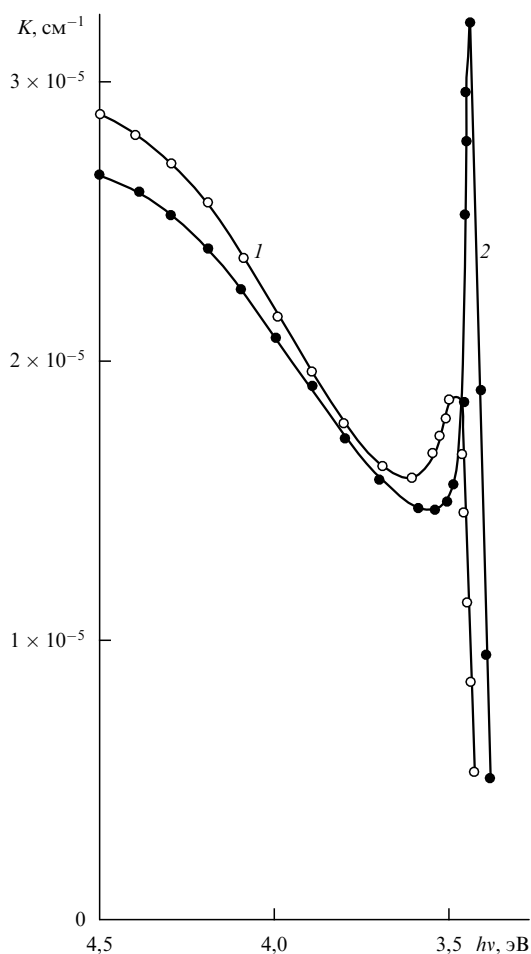


Рис. 2. Край собственного поглощения TlCl. Слой получен на монокристалле KCl при комнатной температуре. Кривая 1 соответствует температуре 26 °C, 2 — температуре -185 °C (из работы [29]).

Выше было показано, что

$$\frac{E_{g2}}{E_{g1}} = \frac{R_2'hc}{R_1'hc} = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2} = 1,1,$$

где индексы 1, 2 относятся к AgBr и AgCl соответственно,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $R'hc$  — энергия связи водородоподобной системы электрон-дырка в невозбужденном состоянии (экситон Ванье-Мотта или "локализованный" экситон — возбужденные примеси или дефекты в кристаллах AgBr и AgCl),  $\varepsilon$  — динамическая диэлектрическая проницаемость кристалла для значений  $h\nu_i$  из интервала  $(E_g, E_g - R'hc)$ .

Сказанное относится не только к линиям, но и к полосам поглощения и люминесценции, возбуждаемым в этих кристаллах. Каждой линии в этих полосах соответствует линия в полосе поглощения или люминесценции другого кристалла, и отношение энергий фотонов, соответствующих линиям в этих полосах, равно отношению квадратов значений соответствующих диэлектрических проницаемостей:  $h\nu_1/h\nu_2 = \varepsilon_2^2/\varepsilon_1^2$ . Положение максимумов фотографической чувствительности, длинноволновых максимумов фототока на их спектральных характеристиках при одинаковой температуре и структуре кристаллических слоев также находится в отношении  $\varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2 = 1,1$ .



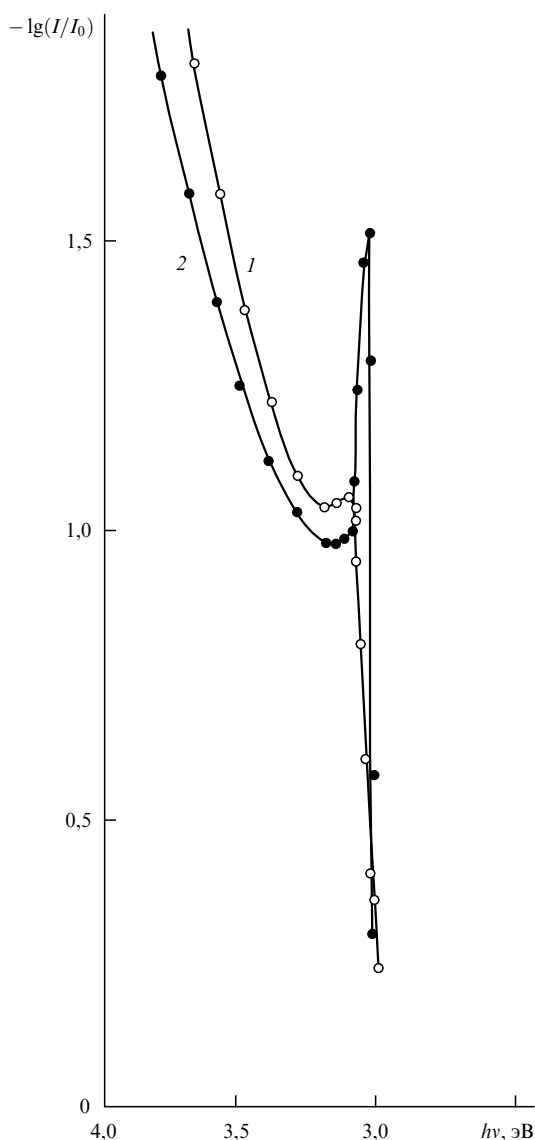


Рис. 3. Край собственного поглощения TlBr. Слой получен на кварцевой подложке при комнатной температуре. Кривая 1 соответствует комнатной температуре, 2 — температуре жидкого воздуха (из работы [29]).

Перечисленные закономерности являются следствием существования систем с водородоподобными свойствами, образование и диссоциация которых обуславливают протекание фотохимических процессов в светочувствительных кристаллах.

Сказанное относится и к галогенидам таллия.

Когда мы говорим о сходстве спектральных характеристик оптического поглощения TlHal с аналогичными характеристиками AgHal, то имеем в виду, что на этих характеристиках, согласно [29] и рис. 2 и 3, при 88 К присутствуют острые пики на краю поглощения каждого вещества. В TlCl этому пику соответствует 3,44, а в TlBr — 3,1 эВ. Отношение этих величин составляет 1,1, как и для галогенидов серебра; оно не меняется с температурой. Можно считать, подобно тому, как это принято нами для AgHal, что эти пики соответствуют энергии образования экситонов в основном состоянии с  $n = 1$ , т.е.  $3,44 = E_{g1} - E_{g1(1)}$ ;  $3,1 = E_{g2} - E_{g1(2)}$ .

Приближенно определяя ширину запрещенной зоны в TlHal для 88 К по указанным выше характеристикам и применяя критерий Мосса [26] так же, как это сделано для AgHal, по спектральным характеристикам фотоэлектрической чувствительности (в  $\lambda_{1/2}$ -точке — длине волны, при которой fotocувствительность достигает значения вдвое меньше максимального) получим, что для TlCl  $E_g = 3,76$ , а для TlBr  $E_g = 3,385$  эВ. Тогда при 88 К для TlCl значение энергии связи экситона в основном состоянии  $R'_2hc = E_{g2} - E_{g1(2)} = 3,76 - 3,44 = 0,32$ , а для TlBr  $R'_1hc = 3,385 - 3,1 = 0,285$ . И в этом случае отношение  $E_{g2}/E_{g1} = R'_2hc/R'_1hc = 1,1$ , как и для AgHal. Во всех приведенных примерах значения величин определялись по графикам в цитированных работах.

Основываясь на приведенных выше результатах, мы предположили, что это отношение имеет место для квадрата диэлектрических проницаемостей TlBr и TlCl. Тогда для этих соединений произведение  $E_g \epsilon^2$  одинаково для одинаковых комнатных температур, т.е. при 293 К  $E_g \epsilon^2 = 85,2$ . Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости TlHal приблизительно в 3,2 раза меньше, чем для AgHal. Определяя по графикам на рис. 2 и 3 значения  $E_g$  для TlBr (3,31 эВ) и TlCl (3,72 эВ), получим, что  $\epsilon_1^2 = 25,8$ , а  $\epsilon_2^2 = 23,1$ . По положению пиков поглощения определяем  $R'hc = E_g - E_{g1}$ : для TlBr  $R'hc = 0,25$ , для TlCl — 0,285. В отличие от  $E_g \epsilon^2$  произведение  $R'hc \epsilon^2$  не зависит от температуры и должно составлять 6,8 эВ при неизменной приведенной массе  $\mu = 0,5m_e^*$ . Используя приведенные выше значения  $R'hc$  и  $\epsilon^2$  для TlBr и TlCl, получаем соответственно 6,45 и 6,58 эВ<sup>1</sup>. Естественно, что более точные значения  $E$  и  $R'hc$  для этих веществ можно определить по тонкой структуре спектра поглощения или люминесценции.

Сравнение спектральных характеристик оптического поглощения TlHal и AgHal показывает смещение максимумов на краю поглощения TlHal в УФ область спектра и увеличение  $E_g$  по сравнению с AgHal. Такие изменения следует считать возникающими в основном за счет различия свойств иона  $Pi^+$  по сравнению с  $Ag^+$  в образуемых ими с ионами галоида кристаллических решетках. Как показано ниже, изменение этих свойств может быть учтено.

Полученные результаты подтверждают, что рассмотренные спектры поглощения света и люминесценции в светочувствительных кристаллах AgHal, TlHal вызваны образованием в них водородоподобных систем, а закономерности описывают фотоэлектрические и фотохимические процессы, приводящие к образованию скрытого фотографического изображения. Огромная практика фотографии и кино выделила из указанных веществ AgBr с примесью AgI в первую очередь благодаря ширине запрещенной зоны  $E_g$ , наименьшей для этой группы веществ, и значениям диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , позволяющим образующимся водородоподобным системам иметь энергетические уровни в видимой области спектра, соответствующей таким источникам света, как Солнце и сильно нагретые (раскаленные) тела.

Другими существенными факторами являются способность к коагуляции мельчайших частиц металла и

<sup>1</sup> Учитывая, что температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{-1} d\epsilon/dT = 2,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , получим такие же значения  $(R'hc)\epsilon^2$  для  $T = 88 \text{ K}$ .

топoхимический характер фотолиза указанных галогенидов [30].

Многосторонние исследования экситонных состояний в галогенидах свинца были выполнены в Институте физики Академии наук Эстонии (г. Тарту). При сравнении полос поглощения света и люминесценции галогенидов свинца [31–35] с соответствующими полосами галогенидов серебра и таллия на рис. 2 и 3 видно их определенное сходство, если учесть относительное смещение максимумов полос и их низкочастотных краев.

В работе [31] представлены спектры поглощения  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbBr}_2$  при 295 и 100 К. Сравнивая имеющиеся на их спектральных характеристиках максимумы, видим, что соответствующие им энергии фотонов относятся как 4,5/3,7 (295 К) и 4,6/3,8 (100 К); это отношение как для 295, так и для 100 К равно 1,2. Для приводимых в [31] энергий переходов "зона–зона" для  $\text{PbCl}_2$  (5,0) и  $\text{PbBr}_2$  (4,2 эВ) указанное отношение равно 1,19. Эти отношения почти не меняются и для максимумов полос поглощения  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbBr}_2$  при 4,2 К [32], которым соответствуют энергии фотонов 4,69 и 3,99 эВ (4,69/3,99 = 1,18).

Отношение энергии переходов "зона–зона" в  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbBr}_2$ , по данным работы [31], полученным по ступенькам в спектрах люминесценции при 4,2 К, равно 5,38/4,38 = 1,2.

В [34] приводится спектр отражения  $\text{PbBr}_2$  (в интервале 3,9–4,6 эВ) и  $\text{PbCl}_2$  (в интервале 4,6–5,0 эВ). В работах [32, 36] этот спектр продлен в УФ область до значений энергии 5,75 эВ. По этим спектрам нами по формуле Френеля с учетом того, что  $\bar{n} = \sqrt{\epsilon}$ , подсчитаны значения  $\epsilon$  для фотонов с энергией, соответствующей ширине запрещенной зоны в  $\text{PbCl}_2$  ( $E_g = 5,38$  эВ) и  $\text{PbBr}_2$  (4,38); они оказались равными соответственно  $\epsilon_2 = 4,3$  и  $\epsilon_1 = 4,7$ . Отношение  $\epsilon_1^2/\epsilon_2^2 = (4,7)^2/(4,3)^2 \approx 1,2$ . Произведение энергий переходов "зона–зона" (5,0 для  $\text{PbCl}_2$  и 4,2 для  $\text{PbBr}_2$ ) на указанные значения  $\epsilon_1^2$  и  $\epsilon_2^2$  почти одинаково:  $E_g \epsilon^2 = 5,0 \times (4,3)^2 \approx 4,2 \times (4,7)^2 \approx 92,5$ . Для другого перехода "зона–зона" (5,38 эВ для  $\text{PbCl}_2$  и 4,38 для  $\text{PbBr}_2$ ) произведения  $E_g \epsilon^2$  различаются на 2,5 %.

Приведенное соотношение наблюдается при сравнении спектров люминесценции неактивированных кристаллов  $\text{PbHal}$ , полученных Плехановым и Лийдья [35]; эти спектры авторы относят к свечению, обусловленному катионными экситонами. Сравнение спектров люминесценции показывает, что отношение энергий фотонов, соответствующих максимумам этих полос (4,8, 4,5 в  $\text{PbCl}_2$ ), к энергии фотонов для максимумов соответствующей полосы в  $\text{PbBr}_2$  (4,1, 3,85) составляет 1,18. Для поляризационных спектров свечения  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbBr}_2$  отношение максимумов с  $h\nu = 2,15$  и 1,8 эВ также равно 1,18. Произведенное здесь сравнение экспериментальных данных, учитывающее структуру кристаллических слоев, позволяет распространить закономерности, обнаруженные для  $\text{AgHal}$ , и на  $\text{PbHal}_2$ .

Следует отметить, что и в [37, 38] авторы описывают явления, связанные с возбужденными состояниями в  $\text{AgHal}$ , поведение "локализованных" экситонов разного происхождения, особенности их взаимодействия с окружающей средой в разных кристаллах при разных условиях и приводят большое число использованных работ.

Если для кристаллов простых соединений металлов с бромом облучение их фотонами с энергией  $h\nu \leq E_g$  вызывает фотохимическое действие или люминесценцию, то для соединений тех же металлов с хлором

облучение их фотонами с энергией  $h\nu \leq E_{g1}$  вызывает такое же действие тогда, когда отношение энергий фотонов  $h\nu_1/h\nu = \epsilon^2/\epsilon_1^2 = 1,1$ .

Для  $\text{AgHal}$  и  $\text{TlHal}$  отношение  $\epsilon^2/\epsilon_1^2 = 1,1$  не зависит от температуры. Частным случаем выполнения этого соотношения является  $E_{g1}/E_g = \epsilon^2/\epsilon_1^2$ .

На основании приведенных выше экспериментальных данных для  $\text{AgHal}$  и  $\text{TlHal}$  при комнатной температуре  $E_g \epsilon^2 = E_{g1} \epsilon_1^2 = \text{const} = 85,2$ .

Ниже мы используем вместо  $E_g$  значения энергий фотонов, соответствующих краю оптического поглощения ( $E_{\text{opt}}$ ) при той же температуре.  $E_{\text{opt}}$  отличается от  $E_g$  на величину  $R'hc/n^2$ . Полагая, что это соотношение имеет место и в случае других простых ионных кристаллов, используем его для определения  $\epsilon^2$  щелочно-галогидных кристаллов. Согласно рис. 23 работы [4], в которой приведены классические результаты измерения поглощения в U- и F-полосах при 293 К, краю полосы поглощения соответствуют значения  $E_{\text{opt}} = 6,85$  эВ для кристалла KCl, 6,35 для KBr и 7,4 для NaCl.

Принимая  $E_g \epsilon^2 = 85,2$ , получаем, что для KCl, KBr и NaCl значения  $\epsilon^2$  соответственно равны: 12,4, 13,4 и 11,5. Применим их для определения энергии связи  $R'hc$  "локализованного" экситона, для которого приведенная масса  $\mu/m_e = 1$ . Величину  $R'hc$  находят из соотношения  $R'hc \epsilon^2 = 13,6$  эВ, имеющего место при всех температурах. Исходя из определенных выше значений  $\epsilon^2$ , зависящих от температуры, при 293 К получим:  $R'hc = 1,1$  эВ для KCl, 1,0 для KBr и 1,2 для NaCl.

Значения  $R'hc$  для KCl и KBr совпадают с экспериментально найденной разностью между значениями оптической ширины запрещенной зоны  $E_{\text{opt}}$  и первым максимумом у края поглощения, приводимыми в работе [39]. Экспериментально определенным максимумам U-полосы в указанных кристаллах соответствуют следующие энергии фотонов: для KCl 5,76 эВ (214 нм), для KBr 5,42 эВ (228 нм), для NaCl 6,42 эВ (192 нм). Ширина U-полосы — 1,1 эВ. Положение указанных максимумов U-полосы находим из выражения:  $h\nu_n = E_{\text{opt}} - R'hc/n^2$ .

У KCl для уровня с  $n = 1$  значение  $h\nu_1 = 6,85 - 1,1 = 5,75$  эВ (расхождение с экспериментом на 0,01 эВ); для KBr  $h\nu_1 = 6,35 - 1,0 = 5,35$  (расхождение 0,07), для NaCl  $h\nu_1 = 7,4 - 1,2 = 6,2$  (расхождение 0,22). Для указанных солей все вычисленные значения  $h\nu_2, h\nu_3, \dots, h\nu_n$  попадают в экспериментальный интервал между максимумом U-полосы и краем оптического поглощения  $E_{\text{opt}}$ .

Максимумам F-полос в KCl, KBr и NaCl соответствуют энергии фотонов 1,96 (630), 2,19 (563), 2,65 эВ (465,9 нм). Отношение их для KCl и KBr составляет 2,19/1,96 = 1,1. Для этих кристаллов

$$\frac{E_{\text{opt},1}}{E_{\text{opt}}} = \frac{h\nu_{U1}}{h\nu_U} = \frac{h\nu_{F1}}{h\nu_F} = \frac{\epsilon^2}{\epsilon_1^2} = 1,1$$

при всех температурах. Сказанное относится и к другим полосам, наблюдаемым в щелочно-галогидных кристаллах. Согласно [40], для KBr и KCl положения максимумов таких полос поглощения, как  $R_1^-$ ,  $R_2^-$ ,  $M_1^-$  (которые приписываются коллоидным частицам), относятся как 735/658, 790/727, 892/820 и 920/825 (длины волн даны в нм). Это отношение также равно 1,1. Для этих полос и F-полосы такое же отношение между положениями их максимумов наблюдается у кристаллов RbBr и RbCl.

Положения максимумов V-полос ( $V_1, V_2, V_3$  и  $V_4$ ) в KBr и KCl также дают отношение 1,1 с отклонениями в пределах 2–4 %.

Для кристаллов KBr и KCl шесть полос поглощения света в спектральной области между F- и M-полосами, описанных в работе [41] и обозначаемых как  $R_\alpha, R_\beta, R_\gamma, R_\delta, R_\epsilon, R_\xi$ , характеризуются отношением положений их максимумов  $847/782 = 795/738 = 780/700 = 741/671 = 704/635 = 669/608 = 1,1$ . Этому же соотношению подчиняется положение H-полос. Из изложенного следует вывод, что в энергетическом отношении указанные центры обладают свойствами водородоподобных систем, радиус которых больше постоянной решетки кристаллов, в которых они находятся ( $r > d$ ).

Учитывая это обстоятельство, можно сказать, что поглощение света коллоидными частицами, образующими M-полосу, происходит на границе металл–диэлектрик. При освещении кристалла светом из M-полосы наблюдается относительно небольшая фотопроводимость, спектральная характеристика которой близка к характеристике фотоэлектронной эмиссии с поверхности металла [40]. Это явление наблюдалось для частиц серебра в AgHal и описано в работах [42, 43] как фотоэлектронная эмиссия с коллоидных частиц серебра в окружающий их диэлектрик. Отношение максимумов полос фототока с коллоидных частиц серебра в AgCl и AgBr также равно  $\epsilon^2/\epsilon_1^2 = 1,1$ .

Для кристаллов, образующихся в результате соединения Li, Na, K, Rb, Ag с бромом и хлором, отношение квадратов их постоянной решетки тоже равно 1,1. Например, для пар LiBr/LiCl, RbBr/RbCl, AgBr/AgCl отношение  $d^2/d_1^2 = 2,74^2/2,56^2 = 3,43^2/3,27^2 = 2,88^2/2,77^2 = 1,1$ , соответственно, с отклонением от среднего в пределах 1–2 % (значения  $d$  приводятся в [39] в Å). Тогда  $h\nu_1/h\nu = d^2/d_1^2 = 1,1$  и  $E_{g1}/E_g = d^2/d_1^2 = 1,1$ . Или  $h\nu d^2 = h\nu_1 d_1^2 = \text{const}$ ,  $E_g d^2 = E_{g1} d_1^2 = \text{const}$ . Последние выражения совпадают с формулой Мольво [44] ( $\nu d^2 = \text{const}$ ), записанной в свое время для F-полосы хлоридов щелочных металлов.

Согласно приведенным данным, соотношение  $\nu d^2 = \text{const}$  осуществляется для любой линии в спектрах поглощения, фотопроводимости или люминесценции в рассматриваемых кристаллах, различаясь значением постоянной. Например, для максимумов U-полосы в KBr и KCl, по приведенным выше данным, взяв  $h\nu$  (в эВ) вместо  $\nu$ , получим, что  $h\nu d^2 = 57,8 \text{ эВ Å}^2$ , с отклонением от этого значения на 1–1,5 %. Для максимумов F-полосы в этих же кристаллах, по приведенным выше данным,  $h\nu d^2 = 22,5 \text{ эВ Å}^2$  (в среднем) с отклонением от среднего в пределах 4,5 % для NaCl [17]. Для максимумов R<sub>1</sub>-полосы в KCl и KBr — 658 и 735 нм [45], величина  $h\nu d^2 = 18,7 \text{ эВ Å}^2$  (в среднем) при отклонении от среднего 0,5 %. Таких примеров можно привести сколько угодно. Отношение постоянных величин в них для  $h\nu \leq E_{\text{opt}}$  при переходе к фотонам меньших энергий становятся все меньше и меньше единицы.

Следует указать на закономерную связь между постоянной решетки  $d$  щелочно-галогидных кристаллов и радиусами ионов, образующих ее. Для кристалла AgBr  $d = 2,88 \text{ Å}$ , для AgCl —  $2,77 \text{ Å}$ , для RbBr —  $3,43 \text{ Å}$ , для RbCl —  $3,27 \text{ Å}$ . Ионные радиусы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ag}^+$  соответственно равны 1,95, 1,81 и 1,13 Å [46].

Для AgBr и AgCl отношение квадратов суммы ионных радиусов  $r$  равно отношению квадратов постоянных

решетки  $(1,13 + 1,95)^2/(1,13 + 1,81)^2 = 2,88^2/2,77^2 = 1,1$ . Для  $\text{Rb}^+$  ионный радиус  $1,49 \text{ Å}$ , а отношение квадратов ионных радиусов RbBr и RbCl равно  $(1,49 + 1,95)^2/(1,49 + 1,81)^2 = 1,09$ . Для NaBr и NaCl это отношение  $(0,98 + 1,95)^2/(0,98 + 1,81)^2 = 1,1$ . Для  $\text{Li}^+$   $r = 0,68 \text{ Å}$ ; для LiBr и LiCl отношение  $(0,68 + 1,95)^2/(0,68 + 1,81)^2 = 1,1$ .

Следовательно, обсуждаемое выражение может быть записано в виде

$$\frac{h\nu_1}{h\nu} = \frac{\epsilon^2}{\epsilon_1^2} = \frac{d^2}{d_1^2} = \frac{(r_{\text{Me}^+} + r_{\text{Br}^-})^2}{(r_{\text{Me}^+} + r_{\text{Cl}^-})^2}$$

или, для простых соединений металлов с галогенами,

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_1} = \frac{r_{\text{Me}^+} + r_{\text{Br}^-}}{r_{\text{Me}^+} + r_{\text{Cl}^-}} = \frac{d}{d_1}.$$

Видно, что для щелочно-галогидных кристаллов, как и для AgHal, положение линий люминесценции, максимумов фототока, фотохимической чувствительности при одинаковой температуре кристаллов описывается приведенными выше соотношениями для  $\epsilon$ ,  $r$  и  $d$ . Естественно, что из этих отношений можно определять величины, относящиеся к одним кристаллам, когда известны величины, относящиеся к другим кристаллам.

Нужно заметить, что для фотонов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны,  $E_g < h\nu < 2E_g$ , наблюдаются иные закономерности, описывающие поведение фотоэлектронов при переходах "зона–зона". Температурная зависимость светопоглощения, фототока, светочувствительности веществ на основе галогенидов серебра является почти пропорциональной абсолютной температуре [47, 48].

### 3. Зависимость светочувствительности несенсibilизированных фотоматериалов и фотоматериалов с примесями соединений тяжелых металлов от температуры

В этом разделе обобщены результаты выполненных на протяжении ряда лет исследований зависимости светочувствительности галогенсеребряных фотографических материалов от температуры в момент экспонирования светочувствительных слоев и влияния соединений металлов на светочувствительные свойства фотоматериалов. Соединения металлов вводились в фотографические эмульсии на стадии подготовки их к поливу на разные подложки (стеклянные, фарфоровые и др.). Эти материалы также подвергались кратковременному ( $\approx 5$  мин) нагреванию до различных температур в момент экспонирования.

Основная экспериментальная часть выполнялась на особо мелкозернистых бромидсеребряных фотопластинах с толщиной слоя 10–12 мкм и на бесподложечных слоях толщиной 25, 50, 75 мкм, не сенсibilизированных оптическими красителями. Средний диаметр микрокристаллов составлял 30 нм. Содержание AgBr в слое  $\approx 75\%$ , AgI — около 1 %. Исходные фотоматериалы имели следующие сенситометрические характеристики:  $S_{0,85} = 10^{-2}$  ед. ГОСТ,  $\gamma > 5$ ,  $D_0 = 0,01$ ,  $D_{\text{max}} > 3$ ; разрешающую способность, измеренную методом голографической резольвотрии, около  $2000 \text{ мм}^{-1}$ .

Источником монохроматического излучения служил монохроматор спектрофотометра СР-4А, входная щель которого освещалась водородной лампой (в области

200–350 нм) или лампой накаливания (в области 350–1100 нм).

Исследуемый фотографический материал вместе с держателем образца устанавливался на пути светового луча, выходящего из монохроматора. Интенсивность света была постоянной во всех экспериментах.

Для экспонирования эмульсионного слоя при повышенной температуре применялось устройство, представляющее собой камеру из дюраля, к одной стороне которой была прикреплена медная пластина толщиной 1 см. Для подогрева камеры в нее вливалась разогретая жидкость (вода, масло, глицерин в зависимости от того, до какой температуры необходимо было нагреть камеру). Пластина с фотоматериалом прижималась к медной пластине стальными пружинами. Когда фотоматериал нагревался до требуемой температуры (температура измерялась термопарой), он экспонировался монохроматическим излучением. Экспонирование осуществлялось при температурах: 20 (комнатная), 90 и 150 °С в области 250–500 нм. Экспонированные образцы проявлялись 3 мин в фенидон-гидрохиновом проявителе, оптические плотности измерялись на денситометре ДП-1.

В таблице 8 приведены значения оптической плотности проявленного изображения для эмульсионного слоя лабораторной эмульсии, экспонированного при комнатной температуре (контрольный образец) и нагретого в момент экспонирования до 90 и 150 °С, для  $\lambda$  от 350 до 500 нм. Из таблицы 8 видно, что повышение температуры эмульсионного слоя в момент экспонирования приводит к значительному повышению оптической плотности проявленного изображения.

**Таблица 8.** Зависимость оптической плотности проявленного эмульсионного слоя от температуры в момент экспонирования при разных длинах волн экспонирующего излучения

Длина волны, нм	Оптическая плотность $D$			
	Температура экспонируемого слоя, °С			$D_{150}/D_{20}$
	20	90	150	
350	0,10	0,22	0,73	7,3
375	0,30	0,58	2,4	8
400	0,50	0,97	2,5	5
425	0,46	0,97	3,8	8,5
450	0,33	0,60	2,4	7,5
475	0,07	0,18	0,70	10
500	0,02	0,04	0,07	3,5

В таблице 9 приведены плотности проявленного изображения для бесподложечных эмульсионных слоев толщиной 15, 25 и 75 мкм, экспонированных при тех же температурах излучением с  $\lambda = 302$  нм. Из этой таблицы видно, что и для таких слоев повышение температуры слоя в момент экспонирования от комнатной до 150 °С увеличивает плотность проявленного изображения пропорционально росту абсолютной температуры.

Для выяснения влияния кратковременного прогрева на увеличение плотности почернения эмульсионных слоев (тех же, что в табл. 8) их выдерживали при температуре 150 °С в таких же условиях, что и во время экспонирования, в течение 5 мин (время, за которое происходит нагревание слоя и экспонирование), охлаждали, экспонировали монохроматическим излучением и

**Таблица 9.** Зависимость оптической плотности проявленных бесподложечных эмульсионных слоев (при  $\lambda = 302$  нм) от температуры

Толщина эмульсионного слоя $d$ , мкм	Оптическая плотность $D$		
	Температура экспонируемого слоя, °С		
	20	90	150
15	0,58	0,71	0,84
25	0,72	0,88	1,01
75	0,94	1,16	1,35

**Таблица 10.** Оптическая плотность проявленных эмульсионных слоев, экспонированных при комнатной температуре обычным способом и после предварительного прогрева в течение 5 мин

Длина волны, нм	Оптическая плотность $D$	
	Контрольный образец	Экспонирование после прогрева и охлаждения
350	0,10	0,12
375	0,30	0,37
400	0,50	0,54
425	0,46	0,57
450	0,33	0,39
475	0,07	0,13
500	0,02	0,03

проявляли. В таблице 10 приведены плотности почернения для контрольных слоев и для слоев, прогретых в течение 5 мин при 150 °С, а затем экспонированных при комнатной температуре.

Как видно из сравнения таблиц 8–10, при экспонировании фотослоев в нагретом состоянии оптическая плотность выше, чем в случае экспонирования слоев при комнатной температуре после их нагревания в течение такого же времени и охлаждения.

Из приведенных экспериментальных результатов следует, что зависимость светочувствительности несенситизированных фотографических материалов от температуры неодинакова для фотонов с энергией  $E_g < hv < 2E_g$  ( $E_g = 3,05$  эВ — ширина запрещенной зоны кристалла AgBr при комнатной температуре) и для фотонов с энергией  $hv < E_g$  [49–53].

Ранее в работах [54, 55] нами было показано, что температурная зависимость светочувствительности несенситизированных оптическими красителями фотографических слоев для фотонов с энергией меньше энергии, соответствующей первому (длинноволновому) экситонному максимуму на краю собственного поглощения ( $hv < hv_0 = E_g - R'hc$ , где  $R'hc$  — энергия связи экситона в состоянии с  $n = 1$ ), описывается закономерностью

$$\lg S_v = \lg S_0 \exp \left( -\sigma \frac{hv_0 - hv}{kT} \right),$$

где  $S_v$  — светочувствительность фотографического слоя для фотонов с  $hv < hv_0$ ;  $S_0$  — для фотонов с энергией  $hv_0$  (постоянная при данной температуре);  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\sigma$  — параметр, характеризующий взаимодействие экситонов с тепловым полем кристалла (фононами). Величина светочувствительности  $S$  фотографического слоя определялась оптической плотностью  $D$  при постоянной экспозиции.

Эта закономерность представляет собой частотно-температурную характеристику для несенсибилизированных светочувствительных материалов в интервале частот, соответствующих краю поглощения, обусловленного образованием экситонов в микрокристаллах при поглощении света в процессе их взаимодействия с фононами. Она подтверждается экспериментальными данными [54–56], полученными при одной и той же температуре.

Повышение оптической плотности при изменении температуры с 293 до 393 К ( $\lambda = 440$  нм) равно  $D_{393}/D_{293} = 0,36/0,19 = 1,9$ . Если исходить из того, что частотно-температурная характеристика для  $D$ , как и для коэффициента поглощения  $K$ , может описываться правилом Урбаха [57], записанным для полосы поглощения света, вызванного образованием экситонов и их взаимодействием с фононами:

$$Kd = D = D' \exp \left( -\sigma \frac{h\nu_0 - h\nu}{kT} \right),$$

где  $D'$  — оптическая плотность фотослоя при поглощении им фотонов с энергией  $h\nu_0$  (край поглощения),  $d$  — толщина слоя, то при изменении от  $T_1 = 293$  до  $T_2 = 393$  К при значении  $-\sigma(h\nu_0 - h\nu) = 0,07 \times 0,22$  эВ, отношение

$$\frac{\exp \left[ -\sigma (h\nu_0 - h\nu)/kT_1 \right]}{\exp \left[ -\sigma (h\nu_0 - h\nu)/kT_2 \right]} = 1,34.$$

Из этого следует, что изменение  $D'$  для указанных точек 293 и 393 К составляет 0,15 и 0,21.

Полученное по данным работ [54, 55] значение коэффициента взаимодействия экситонов с фононами  $\sigma = 0,07$  почти совпадает со значениями  $\sigma \sim 0,06$ , подсчитанными по нашим экспериментальным данным, взятым для фотографической чувствительности и фототока из работы [55]. Кроме этого, для коэффициентов поглощения света галогенидами ртути Дэбом [58] для температур 77 и 300 К получены значения  $\sigma$  между 0,02 и 0,06.

Согласно нашим ранним экспериментальным данным [59, 60] для света с  $\lambda = 475, 450, 425$  нм ( $h\nu < E_g$ ), отношение оптических плотностей, полученных при одинаковых условиях освещения и проявления, для экспозиций при температурах 423 и 363 К составило соответственно 3,9, 4,0 и 3,9. Для  $\lambda = 400$  нм ( $h\nu = E_g$ ) это отношение составило 2,6. Отношение плотностей при температурах 423 и 293 К для вышеуказанных длин волн составило 10, 7,5 и 8,5. Плотность вуали во всех случаях изменялась незначительно [59].

Повышение температуры в момент экспонирования не исключает возможности повышения интегральной чувствительности фотоматериалов, сенсибилизированных оптическими красителями. Например, интегральная светочувствительность ( $S_{0,85}$ ) пленки с панхроматической сенсибилизацией цианиновым красителем при нагреве от 20 до 80 °С увеличилась в 2,6 раза, однако плотность вуали при этом заметно выросла [59, 60].

Необходимо подчеркнуть, что существует и другая причина увеличения чувствительности фотоматериалов при повышении температуры непосредственно перед экспозицией, проявляющаяся, главным образом, у высокочувствительных фотоматериалов. Дело в том, что центры скрытого изображения состоят из многих тесно

расположенных атомов серебра. У малочувствительных фотоматериалов лимитирующим фактором является разложение галогенида серебра, обеспечивающее появление этих атомов, а у высокочувствительных фотоэмульсий они уже созданы на поверхности кристаллов в результате термического разложения галогенида серебра во время приготовления фотоэмульсии. Согласно [61], роль фотоэлектронов здесь сводится к собиранию этих атомов в тесные группировки вокруг центра фоточувствительности, на котором локализован этот электрон. Его электрическое поле поляризует окружающие атомы серебра, придавая им дипольный момент, а диполь, как известно, втягивается в область более сильного поля, т.е. в данном случае приближается к локализованному электрону. Скорость дрейфа пропорциональна подвижности атомов серебра, которая возрастает при повышении температуры. Это увеличивает эффективность образования центров скрытого изображения. Но одновременно ускоряется и спонтанное образование подобных групп атомов серебра, т.е. вуалирование, о чем упоминалось выше.

Исследовались также фотоматериалы, содержащие соединения металлов различной валентности ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ) [62–65]. Доля примесей металлов, вводимых в эмульсии, составляла 0,01 моль на 1 моль серебра фотоэмульсии. Экспонирование осуществлялось при  $T = 100$  °С. Контрольными служили фотоматериалы (пластинки), экспонированные при 20 °С.

Полученные результаты (рис. 4) показывают, что введение на поверхность кристаллов  $\text{AgI}$  примесей в виде соединений металлов разной валентности увеличивает интегральную чувствительность слоя при повышении температуры в первом приближении пропорционально валентности металла в используемых химических соединениях. Наблюдаемое повышение чувствительности несравненно больше полученного в работе [59] для светочувствительных слоев, не содержащих примесей. Сравнительно большой рост чувствительности под влиянием повышения температуры в момент экспонирования позволяет предполагать небольшую энергию связи валентных электронов в возбужденной светом примеси. Последнее возможно в том случае, когда примеси под действием света превращаются в водородоподобные системы, в которых энергия связи уменьшается в  $\epsilon^2$  раз по сравнению с невозбужденными примесями ( $\epsilon$  — динамическая диэлектрическая проницаемость  $\text{AgBr}$ ). Спектральная чувствительность исследованных фотоматериалов увеличивается с повышением температуры при введении примесей, содержащих металлы повышенной валентности [60]. Максимумы на кривых 3 (см. рис. 4) дают представление о тех фотонах, энергии которых оказываются наиболее эффективными при одновременной сенсибилизации светочувствительных материалов путем повышения температуры и введения примесей. Максимум, соответствующий  $\lambda \sim 350$  нм, указывает на освобождение фотонами электронов с ионов галогена основного вещества, так как энергия этих фотонов почти совпадает с электронным сродством атома Br ( $\sim 3,4$ – $3,6$  эВ). Максимум, соответствующий  $\lambda = 400$  нм, указывает на существование перехода "зона–зона", энергия которого  $E_g = 3,05$  эВ при комнатной температуре.

Таким образом, одновременное воздействие примесей и температуры на мелкие микрокристаллы фото-

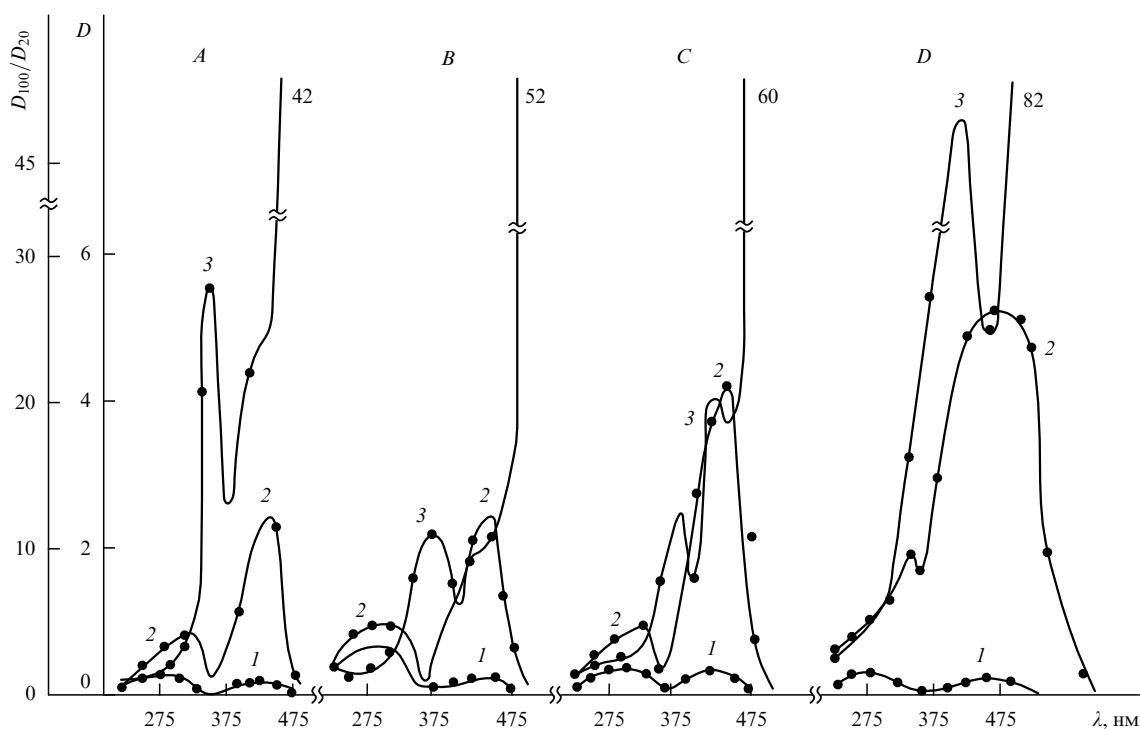


Рис. 4. Зависимость оптической плотности проявленных светочувствительных материалов с примесями  $\text{AgNO}_3$  (A),  $\text{CsCl}$  (B),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (C),  $\text{HAuCl}_4$  (D) от длины световой волны при 20 (1) и 100 °C (2) в момент экспонирования; кривые 3 показывают относительное изменение оптической плотности проявленного слоя.

химических индикаторов света на основе галогенидов серебра можно рассматривать как эффективный метод повышения их светочувствительности.

При работе с соединениями тяжелых металлов было замечено, что при введении в эмульсию некоторых из них повышение чувствительности фотоэмульсии (увеличение проявленной плотности изображения) наблюдается уже при комнатной температуре. Это увеличение происходит при введении достаточно больших количеств соединений металлов по отношению к серебру фотоматериала. Из ряда исследованных соединений тяжелых металлов следует выделить воздействие вольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  на процесс образования изображения в галогенсеребряных фотоматериалах [65–67].

Из таблицы 11, в которой представлены результаты испытаний двух типов промышленных фотоэмульсий, следует, что для испытуемых эмульсий, содержащих соединения вольфрамата натрия, при снижении содержания серебра в слое с  $4,7 \text{ г м}^{-2}$  на контрольных образцах до  $3,03 \text{ г м}^{-2}$  в диапозитивных и с  $5,43$  до  $3,56 \text{ г м}^{-2}$  в репродуктивных материалах фотографические свойства значительно улучшились: на 50 % возросла светочувствительность, одновременно от 20 % на диапозитивных до 50 % на репродукционных материалах увеличилась кроющая способность; вуаль и разрешающая способность остались неизменными.

В таблице 12 представлены фотографические свойства диапозитивных и репродукционных фотопластинок — контрольных и с содержанием соединений вольфрама — после ускоренного (до 9 сут) старения при 50 °C и влажности 65 %. Эти результаты показывают, что старение фотоматериалов, содержащих соединения вольфрамата натрия, и контрольных фотоматериалов протекает одинаково, без аномалий.

На рисунке 5 показаны результаты исследований на лабораторных высокоразрешающих фотоэмульсиях — контрольных и эмульсиях, в которые вводили вольфрамат натрия. Из кривых следует, что при уменьшении содержания серебра в фотоэмульсии в 3 раза плотность почернения возросла в 1,5 (кривые 1, 3), а при одинаковом содержании серебра — в 3 раза на эмульсиях, содержащих соединения вольфрама (кривые 2, 3).

В таблице 13 приведены основные характеристики высокоразрешающего материала (контрольного) и мате-

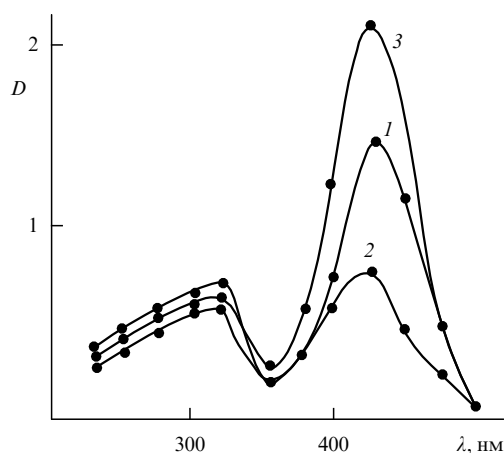


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от длины волны экспонирующего излучения для высокоразрешающей фотоэмульсии: 1 — контрольная эмульсия с содержанием серебра  $12 \text{ г м}^{-2}$ ; 2 — эмульсия, разбавленная водой до содержания серебра  $4 \text{ г м}^{-2}$ ; 3 — та же эмульсия, содержащая вольфрамат натрия, содержание серебра  $4 \text{ г м}^{-2}$ .

**Таблица 11.** Сравнительная характеристика свойств светочувствительных материалов — контрольных и с добавкой вольфрамата натрия (проявитель № 1)

Показатель	Диапозитивные пластинки							
	Контрольные				С вольфрамом натрия			
	Время проявления, мин							
	3	4	5	6	3	4	5	6
$S_{0,2}$ , ед. ГОСТ	0,65	0,70	0,70	0,73	1,0	1,1	1,1	1,1
$S_{0,85}$ , ед. ГОСТ	3,2	3,7	3,7	3,8	4,5	5,0	5,5	5,5
$\gamma$	3,7	4,0	4,0	4,0	3,6	4,0	4,0	4,0
$D_0$	0,07	0,05	0,05	0,5	0,05	0,05	0,05	0,06
$D_{\max}$	2,12	2,50	2,7	2,7	2,67	2,82	2,86	2,92
$R$ , мм <sup>-1</sup>	240				240			
Нанос Ag, г м <sup>-2</sup>	4,70				3,03			
Кроющая способность	1,10				1,36			

Показатель	Диапозитивные пластинки							
	Контрольные				С вольфрамом натрия			
	Время проявления, мин							
	4	6	8	10	4	6	8	10
$S_{0,2}$ , ед. ГОСТ	0,95	1,6	1,7	1,6	1,3	1,5	1,8	1,8
$S_{0,85}$ , ед. ГОСТ	5,0	8,7	9,5	9,5	8,5	10,0	11,0	11,0
$\gamma$	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
$D_0$	0,06	0,06	0,07	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05
$D_{\max}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$R$ , мм <sup>-1</sup>	260				260			
Нанос Ag, г м <sup>-2</sup>	5,43				3,56			
Кроющая способность	0,98				1,49			

**Таблица 13.** Сравнительные характеристики свойств фотографического материала для голографии — контрольного и с добавлением вольфрамата натрия

Показатель	Контрольный образец	При замене 80 % серебра вольфрамом натрия
$S_{0,85}$ , ед. ГОСТ	0,10	0,15
$\gamma$	6	6
$D_{\max}$	3,0	3,0
$D_0$	0,06	0,06
$R$ , мм <sup>-1</sup>	3000	3000
Нанос Ag, г м <sup>-2</sup>	9	1,5

риала, в котором галоидное серебро на 80 % заменено на вольфрамат натрия. Из этой таблицы следует, что при снижении содержания серебра с 9 до 1,5 г м<sup>-2</sup> фотографические свойства фотоматериала даже улучшились (возросла фотографическая чувствительность, остальные параметры остались без изменения).

В таблице 14 представлено изменение фотографических свойств ряда фотоэмульсий, изготовленных на Московском заводе технических фотопластинок (МЗТФ) и политых с вольфрамом натрия в лаборатории РНЦ "Курчатовский институт", а в табл. 15 — свойства ядерного фотоматериала типа МР, в котором 80 % галогенида серебра заменено на вольфрамат натрия. Фотоэмульсия была полита на стекла слоем толщиной 50 мкм. Чувствительность определялась по суммарному почернению от экспонирования излучением Ti<sup>204</sup> ( $\beta$ ). Как видно из таблицы, при снижении содержания серебра в слое в 2,5 раза свойства фотоматериала не ухудшились. Аналогичные результаты получены также при регистрации электронов с энергией порядка 15–30 кэВ. При регистрации корпускулярных излучений существуют определенные ограничения в замене галогенида серебра на вольфрамат натрия, связанные с характером и энергией регистрируемых частиц.

Галогенсеребряные фотоматериалы, содержащие вольфрамат натрия, при повышении их температуры в момент экспонирования показывают значительное увеличение проявленной оптической плотности во всем

**Таблица 12.** Характеристики фотографических свойств фотопластинок после ускоренного старения при 50 °С и влажности 65 %\*

Показатель	Контрольные образцы			Образцы с вольфрамом натрия		
	Продолжительность хранения, сут					
	1	3	9	1	3	9
Диапозитивные пластинки						
$S_{0,2}$ , ед. ГОСТ	0,65	0,70	0,75	1,0	1,1	1,0
$S_{0,85}$ , ед. ГОСТ	3,3	3,4	2,4	4,8	5,0	4,5
$\gamma$	3,2	3,6	2,4	3,1	2,9	2,8
$D_0$	0,05	0,05	0,07	0,07	0,06	0,07
Репродукционные пластинки						
$S_{0,2}$ , ед. ГОСТ	1,7	1,8	1,4	2,5	2,9	3,1
$S_{0,85}$ , ед. ГОСТ	9,5	8,5	7,0	11	14	14
$\gamma$	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
$D_0$	0,07	0,09	0,09	0,06	0,09	0,10

\* Взят проявитель № 1; диапозитивные пластинки проявлены в течение 5 мин, репродукционные — 8 мин.

\* Взят проявитель № 1; диапозитивные пластинки проявлены в течение 5 мин, репродукционные — 8 мин.

**Таблица 14.** Характеристики фотографических свойств эмульсий "Микрат НК", "Микро", ЭС и негативных производства МЗТФ с обычным содержанием серебра (а) и уменьшенным на 50 % (б) с добавлением вольфрамата натрия \*

Показатель	Тип фотографической эмульсии							
	Микрат НК		Микро		Негатив		ЭС**	
	а	б	а	б	а	б	а	б
$S_{0,1}$ , ед. ГОСТ	1,0	1,8	30	38	90	112	2,8	4,2
$\gamma$	5,3	8,5	2,3	2,3	0,8	0,9	2,2	2,1
$D_{\max}$	1,88	> 3	> 3	> 3	1,62	1,66	2,5	2,5
$D_0$	0,10	0,10	0,06	0,06	0,08	0,08	0,06	0,08
Нанос Ag, г м <sup>-2</sup>	8,0	4,0	11,0	5,5	9,0	4,5	5,5	2,75

\* Все образцы проявлены в стандартном проявителе № 1; микрат и микро — 5 мин, остальные — 4 мин.  
 \*\* Светочувствительность по критерию  $D_{0+0,9}$

**Таблица 15.** Сравнительная характеристика свойств фотографического материала типа МР для регистрации корпускулярных излучений — контрольного и с добавлением вольфрамата натрия

Показатель	Контрольный образец	При замене 60 % серебра на вольфра-мат натрия
Чувствительность (плотность почернения) к излучению $Ti^{204}$	0,40	0,45
$D_0$	0,06	0,06
$R$ , мм <sup>-1</sup>	240	240
Нанос Ag, г м <sup>-2</sup>	30	12

интервале световых волн от 225 до 525 нм [62]. Такое явление было обнаружено нами ранее как на фотоматериалах без добавления солей металлов, так и на светочувствительных материалах с введенными в них соединениями свинца и кадмия.

При экспонировании светочувствительного слоя, содержащего вольфраматы натрия и нагретого до  $T = 115^\circ\text{C}$ , оптическая плотность возрастала по сравнению с тем же материалом при температуре  $20^\circ\text{C}$  для излучений с разной длиной волны  $\lambda = 325, 350, 375, 400, 475$  нм в отношении  $D_{115}/D_{20}$ , равном 50, 11, 15,5, 15, 20, соответственно.

В фотоматериалах, содержащих вольфраматы натрия, и в контрольных образцах без него величина вуали  $D_0$  оставалась одинаковой (табл. 13–15).

При длительном естественном хранении в течение 6–12 месяцев и более в отсутствие антиуалентов вуаль в слоях, содержащих вольфраматы натрия, увеличивается по отношению к содержанию серебра в слоях. По-видимому, вольфраматы натрия в этом случае может служить катализатором процесса разложения соединения серебра.

При длительном хранении при пониженных температурах либо с применением антиуалентов светочувствительные слои с вольфрамом натрия показывают относительно небольшое изменение величины вуали.

Фотографический процесс получения изображения на галогенсеребряных фотоматериалах состоит из трех стадий (приготовления эмульсии, экспонирования и химико-фотографической обработки). Изучено влияние вольфрамата натрия на каждую из них. Ряд проведенных экспериментов показал, что присутствие вольфрамата натрия существенно только на одной стадии — стадии

экспонирования фотоматериала. В первой серии экспериментов вольфраматы натрия вводили на стадии подготовки эмульсии к поливу на подложку, затем вымывали его и экспонировали. Во второй серии фотопластинок с вольфрамом натрия экспонировали и затем вольфраматы натрия вымывали. В третьей серии контрольные пластинки экспонировали и только после этого подвергали обработке раствором вольфрамата натрия. Все три серии образцов проявляли одинаково. Оказалось, что воздействие вольфрамата натрия наблюдалось только для образцов второй серии, когда вольфраматы натрия присутствовал в фотоматериалах на стадии экспонирования.

Ниже обобщены основные экспериментальные факты, полученные в процессе исследования воздействия вольфрамата натрия на галогенсеребряные фотоматериалы [66, 68].

1. Фотолиз фотоматериалов, содержащих вольфраматы натрия, идет значительно быстрее фотолиза контрольных фотоматериалов, не содержащих вольфраматы натрия.

2. Индукционный период в процессе проявления короче для материалов, содержащих вольфраматы натрия.

3. Оптическая плотность проявленного светочувствительного слоя, содержащего вольфраматы натрия и бромид серебра, выше оптической плотности светочувствительного слоя с таким же содержанием бромида серебра, но без вольфрамата натрия.

4. Количество проявленного серебра в материалах, содержащих вольфраматы натрия, приблизительно в 2 раза больше, чем в контрольных образцах, т.е. наличие вольфрамата натрия на поверхности микрокристаллов галогенида серебра способствует проявлению большего их числа, что свидетельствует о более эффективном использовании серебра в присутствии вольфрамата натрия.

5. Увеличение оптической плотности проявленного изображения светочувствительного слоя, содержащего вольфраматы натрия, по сравнению со слоем без вольфрамата натрия происходит во всем исследованном интервале спектральной чувствительности (250–500 нм).

6. Избирательной спектральной сенсibilизации фотоэмульсии в области длин волн 250–1000 нм при введении вольфрамата натрия не наблюдается.

7. Водный раствор вольфрамата натрия имеет щелочную реакцию, поэтому при введении его в эмульсию ее



pH повышается. Однако вклад в увеличение чувствительности в результате повышения pH невелик. Сравнительные исследования свойств эмульсий, приобретающих одинаковое значение pH при добавлении раствора вольфрамата натрия или щелочи (NaOH, KOH), показали, что с раствором вольфрамата натрия наблюдается несравненно больший эффект для всех случаев, перечисленных в пп. 1–5.

8. При введении вольфрамата натрия в фотографические эмульсии наблюдается сохранение либо улучшение их свойств при значительном уменьшении содержания серебра (рис. 5, 6).

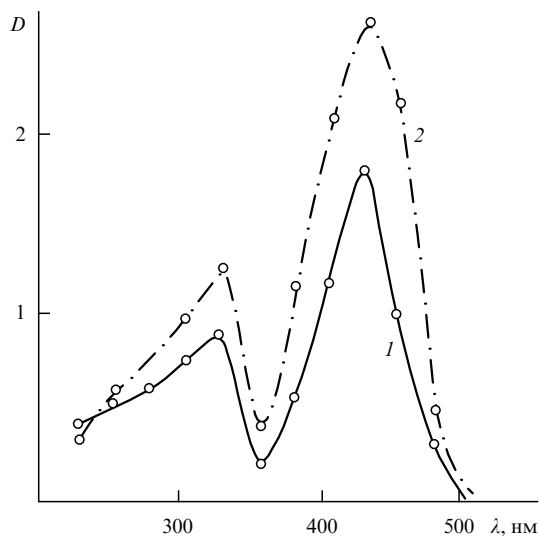


Рис. 6. Зависимость оптической плотности от длины волны экспонирующего излучения: 1 — контрольная эмульсия (содержание серебра  $9 \text{ г м}^{-2}$ ); 2 — та же эмульсия, разбавленная раствором вольфрамата натрия до содержания серебра  $2,25 \text{ г м}^{-2}$ .

9. Электронно-микроскопические исследования эмульсий, содержащих вольфрамат натрия, показали, что никаких видимых изменений микрокристаллов галогенида серебра по сравнению с контрольной эмульсией не происходит (рис. 7), за исключением более быстрого разваливания кристаллов галогенида серебра с вольфраматом натрия под действием пучка электронов. Не наблюдается каких-либо изменений и в проявленных кристаллах.

10. При исследовании под электронным микроскопом не наблюдается дополнительной дифракции электронов на микрокристаллах галогенида серебра эмульсии, содержащей вольфрамат натрия, что свидетельствует об отсутствии кристаллов последнего.

Тот факт, что присутствие вольфрамата натрия сказывается только в процессе экспонирования, можно было бы связать с обычным сенсibiliзирующим воздействием  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  на галогенид серебра, но дополнительные эксперименты показали, что сенсibiliзационный механизм в наших условиях не реализуется. Во-первых, при введении  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в фотоэмульсию в количествах, соизмеримых с количествами обычных химических или оптических сенсibiliзаторов (роданистое золото, сернистые сенсibiliзаторы, красители и т.д.), какой-либо положительный эффект отсутствует. Для получения положительного эффекта необходимо вводить в фотоэмульсию  $0,3\text{--}0,5 \text{ г Na}_2\text{WO}_4$  на  $1 \text{ г}$

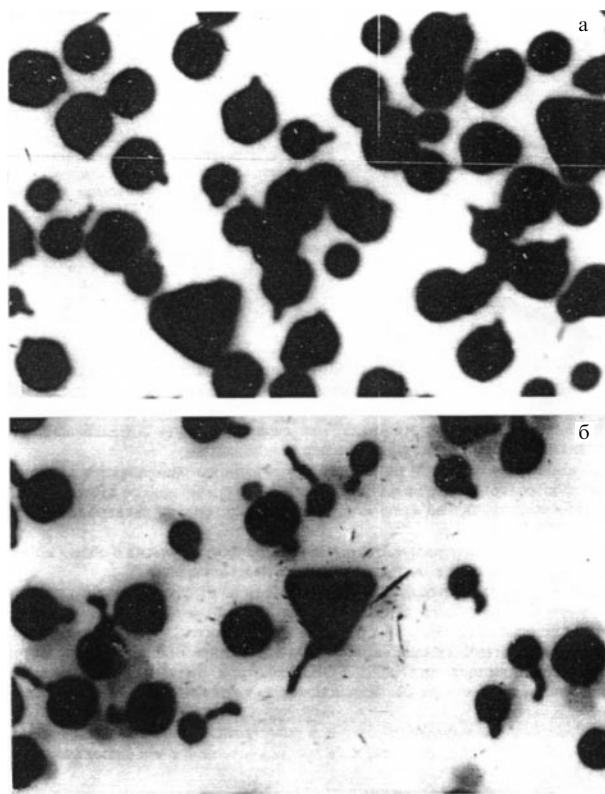


Рис. 7. Электронно-микроскопические фотографии микрокристаллов AgHal контрольной позитивной эмульсии (а) и той же эмульсии, содержащей вольфрамат натрия (б).

металлического серебра. Во-вторых, что самое главное, поглощение света раствором вольфрамата натрия в исследуемом спектральном диапазоне длин волн ( $250\text{--}1000 \text{ нм}$ ) практически отсутствует, а для того чтобы механизм сенсibiliзации работал, необходимо существование спектра поглощения сенсibiliзатора с достаточно интенсивными пиками.

Из проведенных исследований следует, что воздействие вольфрамата натрия на процесс образования центров проявления галогенсеребряных фотоматериалов является по своему физическому механизму новым. Этот эффект не находит обоснования в рамках общепринятой схемы физико-химических механизмов в процессах оптической или химической сенсibiliзации. Как указывалось выше, необходимое условие для процесса оптической сенсibiliзации — наличие в спектре поглощения сенсibiliзатора полос или пиков, а для раствора вольфрамата натрия поглощение света во всем видимом диапазоне длин волн практически равно нулю. В то же время, для процессов химической сенсibiliзации характерно (например, в случае золотой сенсibiliзации) наличие изоформизма между металлическими Au и Ag и практическое совпадение атомных и ионных радиусов серебра и сенсibiliзатора. В нашем случае эти условия не выполняются.

В фотоматериалах, обработанных вольфраматом натрия, при уменьшении содержания галогенида серебра сохраняется достаточно высокая светочувствительность. Это обстоятельство подтверждается тем, что для получения одинаковых плотностей при наличии в эмульсии вольфрамата натрия необходимо затрачивать значи-

тельно меньше энергии такого же спектрального состава. Следовательно, квантовый выход всего процесса образования скрытого изображения, равный отношению числа фотоэлектронов  $N_{\text{фотоэл}}$ , идущих на образование серебра скрытого изображения, к числу поглощенных фотонов  $N_{\text{погл}}$ , где  $N_{\text{погл}} = N_{\text{пад}} - (N_{\text{отр}} + N_{\text{прош}})$ , значительно больше в случае, когда под действием света на поверхности микрокристаллов AgHal, содержащих вольфрамат натрия, образовалось заметное количество фотолитического серебра, т.е.

$$\eta = \frac{N_{\text{фотоэл}}}{N_{\text{погл}}} > \eta_{\text{контр}} = \frac{N_{\text{контр. фотоэл}}}{N_{\text{контр. погл}}}.$$

Нами принимается, что при одинаковых условиях проведения эксперимента оптическая плотность пропорциональна  $\eta$ , тогда  $D/D_{\text{контр}} = \eta/\eta_{\text{контр}}$ .

Кривые на рис. 8 подобны приведенным выше данным по выявлению воздействия соединений тяжелых металлов при повышенных температурах на чувствительность галогенсеребряных фотоматериалов (см. табл. 8).

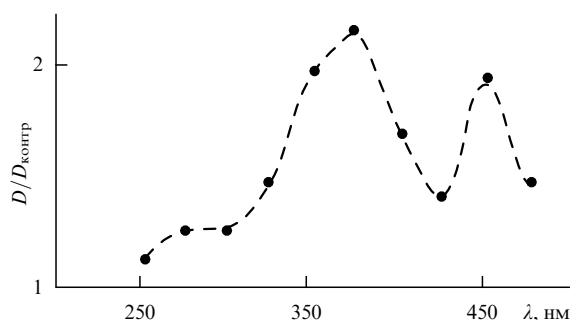


Рис. 8. Зависимость отношения оптических плотностей проявленной высокоразрешающей эмульсии, разбавленной раствором вольфрамата натрия (до содержания серебра на фотопластинках  $2,25 \text{ г м}^{-2}$ ), и контрольной эмульсии (содержание серебра  $9 \text{ г м}^{-2}$ ) для различных волн экспонирующего излучения.

По-видимому, мы имеем дело с каталитическим воздействием вольфрамата натрия на микрокристаллы AgHal, а именно, в результате взаимодействия комплекса  $(\text{WO}_4)^{2-}$  с ионами серебра на поверхности AgHal под действием света или заряженных частиц происходит интенсивное образование атомов серебра с последующим образованием центров проявления.

Из сказанного вытекает, что повышение температуры исследованных фотоматериалов в момент экспонирования увеличивает их чувствительность.

Показана возможность значительного снижения содержания серебра в галогенсеребряных фотографических материалах при сохранении их свойств за счет введения в фотоземлю вольфрамата натрия. Применение этого метода позволит на некоторых фотоматериалах при сохранении чувствительности экономить более 30 % серебра.

#### 4. Заключение

Спектры поглощения света, люминесценции, фотографической (фотохимической) и фотоэлектрической чувствительности, энергии связи экситона в светочувствитель-

ных кристаллах AgHal, AuHal, TlHal, PbHal<sub>2</sub> объединены закономерностями, свойственными водородоподобным системам в этих кристаллах.

Величины, определенные для одного из кристаллов, можно применять к другому кристаллу, используя корректирующий фактор  $\epsilon_2^2/\epsilon_1^2$ .

Положение максимумов полос и линий поглощения, фототока, светочувствительности, линий люминесценции на их спектральных характеристиках описывается видоизмененным уравнением теории экситонов большого радиуса (Ванье – Мотта).

Каждый энергетический уровень экситона Ванье – Мотта является границей серии линий.

Автор выражает благодарность Р.В. Рябовой, в соавторстве с которой был выполнен ряд экспериментов, описанных в разделе 3.

#### Список литературы

1. Рыжанов С Г *ЖЭТФ* **15** 108 (1945)
2. Рыжанов С Г *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии* **3** (1) 3 (1958); **12** (1) 61 (1967)
3. Барщевский Б У *ФТТ* **10** 3689 (1968); **11** 2745 (1969)
4. Барщевский Б У *Фотоэлектрические и оптические свойства галогенидов серебра* (М.: Изд-во ВЗИИТа, 1967) 192 с.
5. Козырева Е Б, Мейкляр П В *Опт. и спектроск.* **23** 421 (1967)
6. Рыжанов С Г *Опт. и спектроск.* **17** 294 (1964)
7. Лидер К Ф, Новиков Б В *Вестн. ЛГУ* (10) 46 (1963)
8. Aline P G *Phys. Rev.* **105** 406 (1957)
9. Кириллов Е А, Фоменко А С *Тр. ОГУ. Сб. физ.-мат. ф-та и НИИ физики* **3** 7 (1951)
10. Brown F C, Masumi T, Tippins H H *J. Phys. Chem. Solids.* **22** 101 (1961)
11. Барщевский Б У *ФТТ* **12** 906 (1970)
12. Perny G J. *Chem. Phys.* **55** 651 (1958); **57** 17 (1960)
13. Барщевский Б У, Рябова Р В *Докл. РАН* **332** (5) 585 (1993)
14. Kanzaki H, Sakuragi S, Sakamoto K *Solid State Commun.* **9** 999 (1971); **9** 1667 (1971)
15. Moser F, Van Heyningen R S, Lyu S *Solid State Commun.* **7** 1609 (1969)
16. Hähne M, Stasiw M *Phys. Status Solidi* **28** 247 (1968)
17. Мейдингер В, в сб. *Химия фотографических процессов* (Под ред. Б У Барщевского) (М.: ИИЛ, 1951) с. 58
18. Голуб С Н *Успехи науч. фотографии* **1** 205 (1951)
19. Белоус В М, Голуб С И *Изв. вузов. Физика* (1) 89 (1963)
20. Барщевский Б У и др. *ДАН СССР* **213** 627 (1973)
21. Барщевский Б У, Сафронов Г М *ДАН СССР* **218** 1124 (1974)
22. Барщевский Б У *ДАН СССР* **208** 627 (1973)
23. Kanzaki H, Sakuragi S *J. Phys. Soc. Jpn.* **27** 109 (1969)
24. Козырева Е Б *Опт. и спектроск.* **25** 526 (1968)
25. Голуб С И, Орловская Н А *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **25** 388 (1961)
26. Мосс Т *Оптические свойства полупроводников* (М.: ИИЛ, 1961) с. 62
27. Барщевский Б У, Батог Б Н, Сафронов Г М *ДАН СССР* **208** 608 (1973); **197** 1100 (1971)
28. Силукова Т Н, в сб. *Тр. Латв. ГУ НИИФТТ* (1980) с. 168
29. Tutihasi S J. *Phys. Chem. Sol.* **12** 344 (1960)
30. Болдырев В В *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии* **19** (2) 91 (1974)
31. Эльмас Р Э, Кинк Р А *Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР* **26** 112 (1964)
32. Лийдья Г Г, Плеханов В Г, Малышева А А *Изв. АН ЭССР* **19** (3) 328 (1970)
33. Lidja G, Plekhanov V G, Preprint FAJ-17 (Tartu: Inst. of Phys. and Astronom. Akad. Sci. Est. SSR, 1972)
34. Лийдья Г Г, Добжанский Г Ф, Плеханов В Г *Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР* **39** 63 (1972)
35. Плеханов В Г, Лийдья Г Г *Изв. АН СССР* **38** (6) 1304 (1974)
36. Лийдья Г Г, Плеханов В Г *Изв. АН ЭССР* **21** (2) 193 (1972)

37. Кинк Р А и др. *Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР* **36** (1969)
38. Белоус В М и др. *Журн. науч. прикл. фото- и кинематографии* **23** (6) 460 (1978)
39. Fowler W B *Phys. Rev.* **151** 657 (1966)
40. Saint-James D J. *Phys. Et. Rad.* **18** 260 (1957)
41. Яги Х, в сб. *Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах* (М.: ИИЛ, 1958) с. 125
42. Барщевский Б У, Гуревич Ю А *ДАН СССР* **191** 115 (1970)
43. Барщевский Б У, Гуревич Ю А *ФТТ* **12** 3380 (1970)
44. Савостьянова М В *УФН* **22** 168 (1939)
45. Miyata T J. *Phys. Soc. Jpn.* **31** 529 (1971)
46. Алмазов А Б "Ионные радиусы", в кн. *Физический энциклопедический словарь* Т. 2 (М.: Сов. энциклопедия, 1962) с. 232
47. Барщевский Б У *ДАН СССР* **65** 125 (1949)
48. Лейбзон С А и др. *Журн. науч. прикл. фото- и кинематографии* **18** 469 (1973)
49. Барщевский Б У *Тр. ВЗИИТа* **62** 42 (1972)
50. Барщевский Б У, Трехов Е С *Коллоид. журн.* **36** (1) 9 (1974)
51. Рябова Р В, Барщевский Б У, Мятёж О В *ДАН СССР* **349** 493 (1996)
52. Барщевский Б У, Лейбзон С А, Уварова В М, Шеберстов В И, Шпольский М Р, Ларин Г М и др. *Журн. физ. химии* **49** 348 (1975)
53. Саблин-Яворский А Д, Вигант В В, Фридкин В М *Журн. науч. прикл. фото- и кинематографии* **18** 389 (1973)
54. Барщевский Б У *ФТТ* **11** 2745 (1969); **12** 906 (1970)
55. Барщевский Б У *ДАН СССР* **19** 1100 (1971)
56. Коротав Н Н, Мейкляр П В, в сб. *Доклады Междунар. конгр. по фотогр. науке* Секц. АВ (М.: ВТИ, 1970) с. 102
57. *Теория фотографического процесса* (Под ред. К Миза, Т Джеймса) (Л.: Химия, 1973) с. 34
58. Deb S K *Phys. Rev. B* **2** 5003 (1970)
59. Барщевский Б У, Кондрашина А А, Рябова Р В *Журн. физ. химии* **52** 2406 (1978)
60. Барщевский Б У, Громова Б П, Кондрашина А А, Рябова Р В *Журн. физ. химии* **51** 2336 (1977)
61. Галашин Е А, Фок М В *Журн. науч. прикл. фото- и кинематографии* **17** 559 (1972)
62. Барщевский Б У, Кондрашина А А, Рябова Р В, Авт. свид. СССР № 697957; *Бюлл. изобретений* № 42 (М.: ВИНТИ, 1979)
63. Барщевский Б У, Кондрашина А А *ДАН СССР* **242** 1375 (1978)
64. Рябова Р В, Барщевский Б У, Кондрашина А А *ДАН СССР* **306** 142 (1989)
65. Барщевский Б У, Кондрашина А А, Рябова Р В, Авт. свид. СССР № 1192512; *Бюлл. изобретений* № 2 (М.: ВИНТИ, 1985)
66. Рябова Р В, Барщевский Б У, Кондрашина А А, Ломоносов В В *ДАН СССР* **315** 409 (1990)
67. Барщевский Б У *Успехи науч. фотографии* **1** 191 (1951)
68. Барщевский Б У, Рябова Р В *Журн. науч. прикл. фото- и кинематографии* **45** 44 (1998)

## On the exciton photochemistry of light sensitive crystals

B.U. Barshchevskii

M.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
Leninskiĭ prosp. 31, 117907 Moscow, Russian Federation  
Tel. (7-095) 952-0787

It is shown that in photosensitive materials light absorption centres and centres of latent and developed photographic images are of a hydrogen-like nature and the light sensitivity and the photoelectric current have an Urbach-rule-type temperature dependence.

PASC numbers: **07.68. + m**, 71.35.Cc, **82.50. – m**

Bibliography — 68 references

Received 27 December 2000