

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ \*)

Дж. У. Митчелл

## СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение . . . . .	293
§ 2. Физические свойства кристаллов галогенидов серебра . . . . .	295
§ 3. Экспериментальные исследования фотографической чувствительности . . . . .	303
§ 4. Первичная светочувствительность кристаллов галогенидов серебра . . . . .	306
§ 5. Химическая сенсibilизация . . . . .	311
§ 6. Оптическая сенсibilизация красителями . . . . .	318
§ 7. Образование и свойства скрытого изображения . . . . .	322
§ 8. Отклонения от закона взаимозаместимости. § 9. Фотографические эффекты. § 10. Соляризация и фотолиз. § 11. Проявление. § 12. Общие выводы.	

Цитированная литература.

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени опубликования в «Reports on Progress in Physics» последнего обзора по фотографической чувствительности прошло 10 лет \*\*). В этот период интенсивная исследовательская работа стимулировалась рядом коллоквиумов и конференций, труды которых демонстрируют значительные успехи в рассматриваемой области <sup>472-478</sup>.

В 1947 г. можно было считать, что результаты экспериментальных работ, выполненных главным образом в Исследовательских лабораториях фирмы Кодак (Рочестер и Харроу), надежно подтверждают теорию образования скрытого изображения Герни-Мотта. Шеппард <sup>351</sup> пришел к выводу, что в процессе химической сенсibilизации по поверхностям эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра распределяются дискретные центры (spcsc) сульфида серебра. Он предположил, что роль этих центров состоит в концентрировании атомов серебра, выделяющихся в результате поглощения энергии в кристалле <sup>355</sup>. Герни и Мотт <sup>147</sup> высказали предположение, что электроны, освобождающиеся при поглощении энергии в кристалле, захватываются центрами сульфида серебра или металлического серебра, сообщая им отрицательный заряд. Далее отрицательный заряд нейтрализуется подвижными ионами серебра, которые при этом превращаются в атомы серебра на этих центрах. Сначала такой механизм был предложен для объяснения образования дискретных частиц серебра при фотолизе, а затем был распространен и на случай образования поверхностного скрытого изображения, когда кристаллом поглощается значительно меньшая энергия. Берг <sup>24</sup> подробно рассмотрел приложения теории Герни-Мотта к объяснению различных фотографических эффектов скрытого изображения.

\*) J. W. Mitchell, Reports on Progress in Physics, 20, 433 (1957). Перевод А. С. Хейнмана.

\*\*) См. <sup>24</sup>. (Прим. пер.)

Две другие стороны явления фотографической чувствительности детально не рассматривались ни Шеппардом, ни Герни и Моттом, а именно:

- 1) возможная роль структурных несовершенств \*) 363, 382, 384, 418, 419;
- 2) возможная реакция между химическим сенсibilизатором или частицей серебра и свободным галлоидом 176.

Берг<sup>24</sup> не ссылается на перечисленные работы, что указывает на незначительное внимание, уделявшееся этим вопросам в то время.

В теории центров концентрирования Шеппарда с сотрудниками<sup>352</sup> и в теории Герни-Мотта<sup>289</sup> в их оригинальной форме рассматривалось главным образом образование поверхностного скрытого изображения. Ни в одной из этих теорий структурным несовершенствам кристалла не приписывалась какая-либо особая роль, и обычно принималось, что галлоид просто выделяется на поверхности кристалла, где он реагирует с желатиной.

Начиная с 1947 г. оба этих вопроса усиленно изучались в Бристольском университете. Было показано, что во время освещения внутреннее скрытое изображение образуется путем выделения атомов серебра вдоль линий дислокаций<sup>170, 171, 107, 79</sup> и что сульфид серебра преимущественно образуется в местах выхода дислокаций на поверхность кристалла<sup>276, 277, 281, 282</sup>. Оказалось, что продукты химической сенсibilизации выполняют целый ряд функций:

- 1) Они вызывают длинноволновое расширение области оптического поглощения и светочувствительности кристаллов<sup>96-101</sup>.
- 2) Они захватывают положительные дырки или реагируют с галлоидом<sup>62, 176, 280-282, 284</sup>.
- 3) Они служат центрами, на которых ионы серебра присоединяют электроны, образуя атомы серебра.
- 4) Они препятствуют диффузии атомов серебра с поверхности в объем кристалла.

Работы бристольской группы привели к созданию теории фотографической чувствительности, которая будет сейчас вкратце рассмотрена с тем, чтобы можно было полностью оценить значение различных разделов этого обзора. При поглощении энергии в кристалле галогенида серебра освобождаются дырки и электроны. Дырки далее захватываются поверхностными ионами галлоида или адсорбированными молекулами сульфида серебра, в результате чего их положительный заряд появляется в виде эквивалентного заряда избыточных ионов серебра, который компенсируется отрицательным зарядом электронов проводимости. За время между своим освобождением и соединением с ионами серебра электроны могут быть смещены в электрическом поле, что позволяет наблюдать фотопроводимость<sup>413, 453</sup>, перемещение скрытого изображения<sup>107, 171, 149</sup> и перемещение фотолитического серебра<sup>167, 168, 448</sup>.

Центры скрытого изображения образуются в результате соединения ионов серебра и электронов проводимости—процесса, протекающего в несколько промежуточных стадий. На первой стадии соединение междоузельных ионов серебра с электронами по соседству с поверхностными ионами\*\*) серебра приводит к образованию предцентров (pre-image spresk) скрытого изображения<sup>281, 282</sup>. Предцентры представляют собой атомы серебра, адсорбированные на внешних или внутренних поверхностях кристалла; они имеют короткое время жизни при всех температурах, когда междоузельные ионы серебра обладают заметной подвижно-

\*) Под несовершенствами Митчелл понимал линейные (одномерные) и двумерные дефекты решетки. (Прим. пер.)

\*\*) См. § 7.3.

стью. За время своей жизни предцентр может присоединить следующий междоузельный ион серебра и еще один электрон проводимости, образуя более устойчивый субцентр (sub-image spesk) скрытого изображения. Субцентры представляют собой, таким образом, пары атомов серебра, адсорбированные по соседству с поверхностными ионами серебра; они не являются эффективными ловушками для электронов проводимости при комнатной температуре, но захватывают дырки и поэтому могут регрессировать\*). Субцентры скрытого изображения превращаются в устойчивые центры скрытого изображения минимальных размеров путем присоединения еще одного междоузельного иона серебра и электрона проводимости. На этой стадии происходит критическое изменение механизма процесса: группа из трех атомов серебра, образовавшаяся по описанному только что механизму из междоузельных ионов серебра и электронов, адсорбирует ион серебра с поверхности кристалла галогенида серебра и превращается в положительно заряженную частицу, устойчивую при комнатной температуре. Заряд частицы компенсируется соседним отрицательно заряженным вакантным узлом иона серебра. Эта и более крупные группы атомов серебра, имеющие положительный заряд, отталкивают дырки и поэтому защищены от регрессии. Они нейтрализуются, захватывая электроны проводимости, но их положительный заряд немедленно восстанавливается в результате адсорбции следующего иона серебра с поверхности кристалла и образования вакантного узла иона серебра. Градиенты потенциала, возникающие в результате захвата дырок и электронов в пространственно разделенных местах решетки, устраняются путем перемещения ионов серебра. Повторение этих процессов ведет к росту серебряных центров и их превращение в крупные частицы фотолитического серебра.

Таким образом, фотолитическое серебро образуется в виде дискретных частиц по двустадийному механизму, как это было постулировано Герни и Моттом<sup>147</sup>. Однако принципиальная и существенная особенность описанного выше механизма состоит в том, что адсорбция иона серебра на частице предшествует захвату электрона. В результате экспериментальных исследований бристольской группы стало очевидным, что теория светочувствительности в том виде, какой она имела в 1947 г.<sup>24</sup>, требует существенного пересмотра. В этом обзоре новая теория<sup>276, 277, 280, 281</sup> впервые рассматривается в ее связи с работами других авторов в разных странах за этот же период времени.

## § 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

### 2.1. Несовершенства в кристаллах

Структурные несовершенства кристаллов играют важную роль в фотографическом процессе<sup>274, 277, 281, 282</sup>. На это впервые указал Смекал<sup>363</sup>, основываясь на наблюдениях Рексера<sup>320-322</sup> над несовершенствами в кристаллах хлорида натрия. Первые прямые наблюдения четко выраженных несовершенств в кристаллах бромиде серебра были выполнены Хеджесом и Митчеллом<sup>275</sup>, которые разработали метод визуального наблюдения субструктур путем осаждения фотолитического серебра вдоль отдельных линий дислокаций.

В дальнейшем были исследованы субструктуры в кристаллах хлорида серебра и смешанных кристаллах хлорид-бромид серебра и бромид—

\*\*) То есть превращаться в галоидное серебро, поскольку дырка в валентной зоне эквивалентна атому галоида в узле решетки. (Прим. пер.)

йодид серебра. Было исследовано также перемещение дислокаций при пластической деформации и выполнены многочисленные наблюдения, имеющие значение для фотографических проблем, например, получения цветных изображений на трехслойных пленках. Удалось установить повышенную реакционную способность областей, окружающих точки выхода дислокаций на внешние поверхности кристаллов, и использовать это свойство для определения локализации этих областей. Так, в результате облучения длинноволновыми ультрафиолетовыми лучами кристаллов, погруженных в растворы различных акцепторов галоида (например, 1-фенил-3-пиразолидинона), в этих точках образуются частицы серебра, а при обработке кристаллов растворителями галогенида серебра в этих же точках образуются фигуры травления<sup>108,183</sup>.

## 2.2. Точечные дефекты решетки и ионная проводимость

В интервале температур, удобном для измерения ионной проводимости, число переноса катиона в кристаллах галогенидов серебра равно единице<sup>423</sup>. Катионная подрешетка этих кристаллов разупорядочена, а дефекты решетки являются дефектами по Френкелю<sup>206,207,443</sup>. В чистых (беспримесных) кристаллах этот дефект состоит из междоузельного иона серебра и вакантного узла иона серебра\*).

Работа Коха и Вагнера<sup>221</sup> по влиянию двухвалентных катионов (ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ ) на ионную проводимость крупных кристаллов галогенида серебра была продолжена и расширена Тельтовым<sup>405,406</sup> и Эбертом и Тельтовым<sup>94</sup>. Эти авторы нашли, что при замещении ионов серебра в узлах решетки на двухвалентные катионы ионная проводимость сначала падает до некоторого минимального значения, меньшего, чем проводимость чистого кристалла, а затем, при больших концентрациях примесных катионов, очень сильно возрастает. Начальное падение обусловлено уменьшением концентрации междоузельных ионов серебра, а последующее возрастание — увеличением концентрации вакантных узлов ионов серебра, компенсирующих избыточный положительный заряд двухзарядных катионов. Эберт и Тельтов<sup>94</sup> определили энергию образования дефектов по Френкелю (т. е. пары: междоузельный ион — вакантный узел) и энергию активации диффузии индивидуальных дефектов (небольшая поправка, учитывающая ассоциацию двухвалентных катионов и вакантных катионных узлов, в приведенные ниже данные не вводилась). Результаты определения приведены в таблице I.

Таблица I

Энергии дефектов решетки

Кристалл	Энергия образования дефекта по Френкелю (эв)	Энергия активации для диффузии (эв)	
		междоузельный ион серебра	вакантный узел иона серебра
Хлорид серебра . .	1,69	0,15	0,33
Бромид серебра . . .	1,27	0,15	0,36

\*) Необходимо, чтобы междоузельный ион и вакантный узел находились на таком расстоянии друг от друга, чтобы их взаимодействием можно было пренебречь. (Прим. пер.)

Все известные экспериментальные данные показывают, что энергия активации для диффузии ионов серебра по междоузлиям меньше, чем для любого другого механизма диффузии. Установленная в этих опытах высокая подвижность междоузельных ионов серебра представляет большой интерес для теории фотографических процессов. В работе Тельтова показано, что при комнатной температуре в чистом кристалле бромида серебра содержится около  $10^{12}$  дефектов по Френкелю в  $1 \text{ см}^3$ . Тельтов<sup>407</sup> изучил также влияние одновалентных ионов ( $\text{Cu}^+$  и  $\text{I}^-$ ) и растворенных в кристалле сульфидов серебра, кадмия и свинца<sup>408</sup> на ионную проводимость кристаллов бромида серебра. Он пришел к выводу, что бромид меди ( $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ) растворяется в бромиде серебра преимущественно в виде междоузельных ионов  $\text{Cu}^+$  и вакантных узлов ионов серебра и что сульфид серебра растворяется в виде двухвалентных ионов серы ( $\text{S}^{2-}$ ), ассоциированных с междоузельными ионами серебра. К таким же выводам пришли Эберт и Тельтов<sup>94</sup> в результате исследования соответствующих смешанных кристаллов хлорида серебра.

Поляризационные эффекты при измерениях ионной проводимости кристаллов бромида серебра были описаны Фрайауфом<sup>133</sup>. Исследования Йоста и Нелепа<sup>210</sup> по влиянию давления на ионную проводимость кристаллов галогенида серебра были в последние годы продолжены рядом авторов<sup>208, 209, 268</sup>. Результаты этих работ согласуются с выводами о френкелевском типе разупорядочения.

Сделанное Митчеллом предположение<sup>269-273</sup> (см. также работу Анастасевича и Френкеля<sup>8</sup>) о том, что дефекты по Шоттки, состоящие из пар вакантных узлов ионов серебра и ионов брома, могут участвовать в образовании внутреннего скрытого изображения и в химической сенсibilизации при комнатной температуре, не подтвердилось дальнейшими исследованиями<sup>32, 33, 218, 284</sup> и было отброшено. Необходимость в этой гипотезе отпала, когда было показано, что внутреннее скрытое изображение образуется путем выделения атомов серебра вдоль линий дислокаций. Стасив<sup>370-373, 375</sup> утверждал, что вакантные галоидные узлы образуют комплексы с двухвалентными примесными анионами в кристаллах галогенида серебра, быстро охлажденных («замороженных») от температур, близких к точке плавления. Этот вопрос будет рассмотрен в § 5.4 и 10.2.3 (б). Дефекты по Шоттки присутствуют также в чистых кристаллах бромида серебра при температурах, близких к точке плавления<sup>214, 215, 232</sup>, и их конденсация при понижении температуры может создавать сетку дислокаций по механизму, предложенному Зейтцем<sup>311</sup>. Зейтц<sup>339, 340, 342</sup> рассмотрел влияние дефектов решетки, возникающих при пластической деформации, на электрические и фотохимические свойства щелочногалоидных кристаллов. Влияние пластической деформации на электропроводность кристаллов бромида серебра исследовано Джонстоном<sup>205</sup>.

Дрейф ионов серебра по поверхности частиц слабо спрессованных порошков бромида серебра наблюдали Шапиро и Кольтгоф<sup>346</sup>, которые получили следующее выражение для поверхностной ионной проводимости:

$$\sigma = \text{const } S \exp(-0,36/kT),$$

где  $S$  — поверхность на единицу массы порошка, а  $0,36 \text{ эв}$  — энергия активации. В опытах по переносу Годдард и Урбах<sup>140</sup> показали, что дрейф ионов серебра вдоль границ зерен происходит с большой скоростью, чем в объеме кристалла. С точки зрения существующих представлений о свойствах дислокаций было бы удивительным, если бы ионы серебра не диффундировали вдоль краевых дислокаций.

До сих пор мы рассматривали свойства крупных кристаллов галогенидов серебра и сухих спрессованных порошков. Свойства микрокристаллов, взвешенных в водных растворах, также представляют интерес для исследования светочувствительности. Изменение концентрации дефектов решетки вблизи поверхности раздела между кристаллами галогенидов серебра и водными растворами было исследовано Гримли и Моттом<sup>146</sup> (см. также работы<sup>143-145</sup>). Холлидей и Дейвис<sup>83,84,181</sup> наблюдали влияние концентрации ионов серебра на электрофоретическую подвижность коллоидных частиц бромида серебра. Они задавали концентрацию ионов серебра с помощью фторида серебра вместо ранее использовавшегося нитрата. Цимен<sup>470,471</sup> изучал изотопный обмен ионов серебра и брома между частицами бромида серебра и раствором и нашел, что ионы серебра обмениваются быстро, в соответствии с известными из других опытов подвижностями дефектов по Френкелю, тогда как скорость обмена ионов брома весьма мала. Это подтверждает сделанный другими авторами вывод, что вакантные бромные узлы не могут играть какую-либо значительную роль в химических или фотохимических процессах в чистых кристаллах бромида серебра при комнатной температуре. Теоретическое исследование ионного изотопного обмена выполнено Питтсом<sup>314</sup>.

### 2.3. Оптическое поглощение

Старые работы Слейда и Тойя<sup>362</sup> и Гильша и Поля<sup>177</sup> были продолжены Мозером и Урбахом<sup>287</sup>, измерившими оптическое поглощение кристаллов галогенидов серебра вблизи края собственного поглощения. Объяснение температурной зависимости края поглощения рассмотрено Урбахом<sup>427</sup>. Окамото<sup>305</sup>, пользуясь тонкими пленками бромида серебра, сублимированными в высоком вакууме, расширил область измерений до значительно более низких температур и более коротких длин волн. Он обнаружил несколько экситонных полос с коротковолновой стороны края поглощения. Рейно и Пурадье<sup>319</sup> исследовали спектры отражения осадков смешанного бромида и йодида серебра и подтвердили расширение поглощения в сторону длинных волн от края поглощения осадков чистого бромида серебра, обнаруженное ранее<sup>182</sup> путем измерения спектральной зависимости светочувствительности бромо-йодосеребряных эмульсий.

Теория ультрафиолетового поглощения кристаллов бромида серебра была рассмотрена Зейтцем<sup>343,345</sup> и Алленом<sup>5</sup>. Гипотеза Зейтца, согласно которой характеристики полосы поглощения вблизи длинноволнового края определяются оптическими переходами на несовершенствах кристалла, не подтвердилась результатами дальнейших экспериментальных работ.

### 2.4. Люминесценция

Галогениды серебра люминесцируют при низких температурах. Это явление представляет значительный интерес, поскольку оно позволяет оценить квантовый выход образования скрытого изображения при низких температурах<sup>39,118</sup>.

Люминесценция галогенидов серебра была обнаружена Рэндаллом<sup>317</sup> и исследована рядом авторов<sup>119,120,262,263</sup> на осадках и фотографических эмульсиях.

### 2.5. Электронная проводимость

Фотопроводимость кристаллов бромида серебра при низких температурах впервые была количественно исследована Гехтом<sup>169</sup> и Лефельдтом<sup>235</sup>, которые не обнаружили дырочной проводимости. При комнатной

температуре электропроводность может как уменьшаться, так и возрастать при освещении<sup>413,453</sup>, и поведение кристаллов усложняется относительно высокой темновой ионной проводимостью. Уэст приписал падение проводимости соединению подвижных ионов серебра с электронами с образованием неподвижных атомов серебра. Однако Ямада и Ока<sup>466</sup> показали, что после обработки кристаллов окислителями этот эффект исчезает и наблюдается только нормальное повышение проводимости при освещении. По-видимому, подвижные ионы серебра соединяются с электронами только в присутствии некоторых центров, разрушаемых окислителями. Гренишин и Минков<sup>141</sup> показали, что при комнатной температуре примесь 0,1—0,5 молярного % бромид кадмия вызывает увеличение фотопроводимости до некоторого максимального значения.

Наиболее плодотворные исследования свойств электронов проводимости в кристаллах галогенидов серебра при комнатной температуре выполнены Хейнсом и Шокли<sup>167,168</sup> при помощи импульсной техники: электроны освобождались узкими световыми импульсами и смещались синхронизованными импульсами напряжения. Результаты этих измерений приведены в таблице II.

Таблица II  
Свойства электронов в кристаллах хлорида серебра  
при комнатной температуре

Дрейфовая подвижность $\mu_D$ . . . .	$49,5 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$
Холловская подвижность $\mu_H$ . . . .	$51 \pm 3 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$
Среднее свободное время жизни . .	$10^{-5} \text{ сек}$

Близость значений подвижностей, определенных из измерений проводимости и эффекта Холла, показывает, что при комнатной температуре электроны проводят в мелких ловушках лишь ничтожную долю своего времени жизни. Зюпиттц<sup>399</sup> выполнил аналогичные измерения на крупных кристаллах бромида серебра. Подвижность дырок в кристаллах галогенидов серебра при комнатной температуре пока еще не была определена таким методом.

Диффузию дырок в кристаллах галогенидов серебра при комнатной температуре обнаружили Стасив и Тельтов<sup>378</sup>, Тельтов<sup>409,410</sup> и другие авторы<sup>212</sup>, наблюдавшие обесцвечивание коричневой окраски кристаллов хлорида и бромида серебра с примесью сульфида серебра при обработке парами галогенидов. Более прямое доказательство подвижности дырок в кристаллах чистого бромида серебра при комнатной температуре было недавно дано Лакки и Уэстом<sup>253</sup>, наблюдавшими быстрый рост проводимости кристаллов в парах брома и быстрое падение проводимости при откачке брома. Из этих опытов следует, что подвижность дырок больше подвижности междоузельных ионов серебра и что дырки не захватываются вакантными узлами ионов серебра при комнатной температуре.

## 2.6. Кристаллические счетчики

Наблюдение импульсов тока, вызываемых  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучами и ядерными частицами в кристаллах бромида серебра, представляет интерес как для исследования механизма образования скрытого изображения в ядерных эмульсиях, так и для определения подвижности и времени жизни электро-

нов и дырок. Ван Хеерден<sup>172,173</sup> первый обнаружил импульсы тока при прохождении одиночных ионизирующих частиц через кристаллы хлорида серебра, помещенные в электрическое поле порядка  $1000 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$  при температуре жидкого азота. В случае  $\beta$ -частиц на образование одной электронно-дырочной пары затрачивается энергия  $7,6 \text{ эв}$ <sup>174</sup>. Ямакава<sup>467</sup> исследовал кристаллические счетчики из бромида серебра и нашел, что на образование пары электрон — дырка затрачивается  $5,8 \text{ эв}$ . Он же определил подвижность электронов ( $210 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ) и их средний свободный пробег ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ в}^{-1}$ ) при  $77^\circ \text{ К}$ . Аналогичные измерения в интервале  $77\text{—}200^\circ \text{ К}$  были проведены Аллмандом и Росселем<sup>3,4</sup> на кристаллах хлорида и бромида серебра. Их результаты суммированы в таблице III.

Таблица III  
Свойства электронов в кристаллах галогенидов  
серебра при  $77^\circ \text{ К}$

	Бромид серебра	Хлорид серебра*)
Дрейфовая подвижность (в $\text{см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ) . . . . .	$240 \pm 20$	$72 \pm 8$ $62 \pm 10$
Среднее свободное время жизни (сек) . . . . .	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$ $1,2 \cdot 10^{-6}$
Концентрация ловушек (в $\text{см}^{-3}$ )	$3,0 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{14}$ $5,3 \cdot 10^{13}$

\*) Результаты для двух кристаллов.

По данным Броуна<sup>60</sup> холловская подвижность электронов в кристаллах хлорида серебра при  $89 \pm 6^\circ \text{ К}$  равна  $370 \pm 70 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ . В дальнейшем он нашел<sup>61</sup>, что дрейфовая подвижность электронов при  $86^\circ \text{ К}$  равна  $274 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ . Во всех этих исследованиях импульсов тока, вызванных прохождением  $\beta$ -частиц через кристаллы галогенидов серебра при низких температурах, не были обнаружены импульсы, которые можно было бы приписать перемещению дырок.

Мур<sup>343, 364</sup> и Яманака и Суита<sup>468</sup> исследовали проводимость, наведенную электронными импульсами с энергиями до  $10\,000 \text{ эв}$  в кристаллах хлорида серебра. Они наблюдали импульсы тока, обусловленные перемещением дырок.

## 2.7. Перемещение скрытого изображения и фотолитического серебра в электрическом поле

Перемещение поверхностного и внутреннего скрытого изображения в сторону от освещенной зоны крупных кристаллов бромида серебра, помещенных в электрическое поле, впервые наблюдали Хеджес и Митчелл<sup>171</sup> и Эванс и др.<sup>107</sup>. Перемещение скрытого изображения в эмульсионных микрокристаллах наблюдали Гамильтон и др.<sup>149</sup>; результаты этой работы указывают также на перемещение дырок. Во всех этих опытах кристаллы освещались кратковременными световыми импульсами,



а смещение вызывалось наложением синхронизированных с первыми импульсов напряжения, как в описанных выше (§ 2.5) опытах Хейнса и Шокли.

В особенно изящной форме этот метод был использован Уэббом<sup>448</sup> для демонстрации перемещения фотолитического серебра в крупных кристаллах бромида серебра и в микрокристаллах, выделенных из эмульсии. Уэбб нашел, что подвижность электронов равна  $50 \text{ см}^2 \text{с}^{-1}$ , а время жизни  $10^{-5} \text{ сек.}$

Все эти эксперименты показывают, что выделение серебра в кристаллах галогенидов серебра происходит в результате освобождения, перемещения и захвата электронов проводимости. Захват электронов и дырок в пространственно разделенных местах решетки создает разность потенциалов. Галогениды серебра при комнатной температуре являются ионными проводниками и объемные заряды нейтрализуются ионами серебра, дрейфующими в электрическом поле. Таким образом, эти результаты подтверждают принцип Герни—Мотта, согласно которому для образования скрытого изображения и фотолитического серебра в кристаллах галогенидов серебра необходимо перемещение электронов и ионов серебра, а не только электронов, как это принималось ранее<sup>147</sup>.

## 2.8. Д и ф ф у з и я с е р е б р а и з о л о т а

Эванс, Хеджес и Митчелл<sup>107</sup> показали, что серебро способно диффундировать по внешним поверхностям и внутрь кристаллов бромида серебра при комнатной температуре. Эти авторы осаждали резко ограниченные слои серебра методом испарения в вакууме через щели и наблюдали поверхностную диффузию путем обработки кристаллов физическим проявителем до и после хранения в течение определенного времени. Диффузия вдоль линий дислокаций по границам субструктуры была установлена с помощью физического или химического проявления после удаления поверхностных слоев разбавленным раствором цианида калия и окисления остаточного поверхностного серебра. В аналогичных опытах с тонкими пленками золота диффузия последнего не обнаружена.

## 2.9. О п т и ч е с к о е п о г л о щ е н и е п р о д у к т о в ф о т о х и м и ч е с к о й р е а к ц и и

Поглощение энергии в кристаллах галогенидов серебра при комнатной температуре приводит к освобождению галоида и выделению серебра на внутренних несовершенствах кристалла. В облученных кристаллах чистых галогенидов серебра никогда не удавалось наблюдать поглощение, которое можно было бы приписать изолированным атомам серебра<sup>177,178</sup>. Изолированные атомы серебра должны иметь весьма короткое время жизни при всех температурах, когда возможно образование серебра, поэтому ионы серебра и электроны соединяются в более крупные агрегаты. Полосу поглощения образующегося при этом «скрытого изображения» изучали Гильш и Поль<sup>177</sup>. Избирательное разрушение этой полосы при освещении кристаллов монохроматическим светом указывает на наличие поглощающих центров различных размеров. Позже Кайзер<sup>213</sup> конденсировал атомы серебра и молекулы хлорида или бромида серебра на прозрачные подложки, охлажденные до низких температур, и обнаружил в спектре таких слоев полосу поглощения, которую можно было приписать изолированным атомам серебра, адсорбированным на внутренних поверхностях. Эта полоса исчезает при нагревании слоев до комнатной темпе-

ратуры и вместо нее появляется широкая полоса «скрытого изображения». Стасив с сотрудниками обнаружили изменение оптического поглощения, обусловленное продуктами фотохимической реакции при низких температурах в кристаллах галогенидов серебра, содержащих примеси сульфида или селенида серебра. Полученные ими результаты рассмотрены в § 10.2.3 (б).

Изменение оптического поглощения, сопровождающее образование скрытого изображения, впервые наблюдали ван Кревельд и Журриенс<sup>228</sup>. Эти измерения были повторены Нейлом, Мозером и Урбахом<sup>296</sup>, которые использовали длину волны 6000 Å для измерения оптических плотностей скрытого изображения в фотографических эмульсиях. Некоторые авторы<sup>17</sup> определяли серебро в фотографическом изображении при помощи радиоизотопа йода.

#### 2.10. Фотопроводимость, связанная с примесными полосами поглощения

Мейкляр и Пуцейко<sup>287</sup> наблюдали в экспонированных кристаллах хлорида и бромида серебра несколько полос сенсibilизированной фотопроводимости, лежащих вне длинноволнового края собственного поглощения решетки. Аналогичные наблюдения сделал Гиллео<sup>138,139</sup>, обнаруживший при 90° К полосы сенсibilизированной фотопроводимости для кристаллов хлорида серебра, покрытых в вакууме тонкими пленками серебра. Максимумы этих полос лежали при 4400, 5000, 5700, 6600 и 7500 Å. Судзуки<sup>403</sup> наблюдал сенсibilизированную фотопроводимость в кристаллах бромида серебра с примесями сульфида серебра после облучения инфракрасными лучами. Все эти наблюдения показывают, что примеси — группы атомов серебра или молекулы сульфида серебра — создают занятые энергетические уровни в запрещенной зоне кристаллов галогенида серебра, с которых электроны могут переходить в зону проводимости в результате поглощения кванта света. Из этого следует, что те же самые примеси должны служить эффективными ловушками для дырок из заполненной зоны.

#### 2.11. Фотовольтаический эффект

Освобождение и диффузия электронов во время освещения поверхности бромида серебра при комнатной температуре убедительно демонстрируются фотовольтаическим эффектом, исследованным рядом авторов<sup>357,358,435</sup> на электродах серебро — бромид серебра. Амслер<sup>7</sup> описал изготовление и свойства бромосеребряных фотоэлементов, состоящих из серебряной пластинки, покрытой слоем бромида серебра, на который напылялась тонкая прозрачная пленка металлического серебра. Эта работа представляет особый интерес вследствие обнаруженной Амслером близкой аналогии между спектральным распределением фототоков в бромосеребряных фотоэлементах, сенсibilизированных серебром, спектром поглощения химически сенсibilизированных фотографических эмульсий и светочувствительностью последних (§ 5.6). Эти результаты показывают, что поглощение света в примесной полосе, связанной с избытком серебра, создает электроны проводимости. Фотоэлементы можно сенсibilизировать путем адсорбции слоя красителя на поверхности бромида серебра до напыления прозрачной серебряной пленки. В результате фототоки наблюдаются при освещении в полосе поглощения красителя (§ 6.1).

### § 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

#### 3.1. Общие замечания

Фабричная бромйодосеребряная фотографическая эмульсия представляет собой исключительно сложную систему, в которой микрокристаллы, сильно различающиеся по форме, размерам и составу, взвешены в желатине или синтетической среде типа поливинилового спирта. Свойства индивидуальных кристаллов определяются степенью их несовершенства и природой веществ, участвующих в образовании поверхностных адсорбционных слоев в процессе сенсibilизации. Статистические свойства всей совокупности микрокристаллов могут быть исследованы обычными методами фотографической сенситометрии, которые дают весьма ценные результаты.

Однако эти методы недостаточны и поэтому возникла необходимость в более детальном изучении системы. В этом отношении подход физика к исследованию механизма химических и фотохимических процессов отличается от подхода химика. Физик, следуя навыкам и естественной склонности, сосредоточивает свое внимание на свойствах индивидуальных эмульсионных микрокристаллов, которые могут быть изучены с помощью оптического и электронного микроскопов, дополняя эти наблюдения измерениями физических свойств крупных кристаллов галогенида серебра, рассмотренных в § 2. Химик обычно больше интересуется поверхностными явлениями, связанными с химической и оптической сенсibilизацией и экспонированием, а также применением химических и физических методов анализа к их исследованию.

Независимо от подхода к рассматриваемой проблеме, фабричная фотографическая эмульсия не является пригодной для исследования системой.

Хотя за последние годы благодаря применению электронного микроскопа достигнуты большие успехи<sup>55,156</sup>, размер микрокристалла обычной эмульсии все же слишком мал для исследования свойств индивидуальных кристаллов физическими методами и в то же время слишком велик для применения обычных методов аналитической химии к изучению химических и фотохимических процессов на поверхностях раздела, поскольку малая удельная поверхность кристаллов дает недостаточное количество продуктов реакции.

В связи с указанными трудностями в последние годы наблюдается быстрый рост числа работ, выполненных на модельных фотографических системах, более пригодных для детального исследования, чем сама фотографическая эмульсия.

#### 3.2. Системы галогенидов серебра, используемые для исследования светочувствительности

В настоящее время для исследования природы светочувствительности используют весьма разнообразные системы галогенидов серебра, начиная от гидрозолей, мельчайшие частицы которых можно наблюдать под ультрамикроскопом в виде дифракционных колец, находящихся в интенсивном броуновском движении, и до крупных монокристаллов, медленно выращенных из расплава и далее нарезанных на слои и отполированных. От этих двух предельных случаев можно приблизиться к нормальной фотографической эмульсии с помощью ряда промежуточных моделей, с большим или меньшим размером кристалла и с желатином в каче-

стве защитного коллоида. Можно предложить следующую классификацию неиспользуемых систем:

1. Гидрозоли галогенидов серебра.
2. Ультрамелкозернистые эмульсии, полученные путем добавления желатины к гидрозолям и затем экспонированные и проявленные в жидком состоянии.
3. Мелкозернистые галогеносеребряные эмульсии, экспонированные и проявленные в жидком состоянии.
4. Малочувствительные мелкозернистые фабричные позитивные фотографические материалы.
5. Высокочувствительные фабричные негативные фотографические материалы.
6. Крупнозернистые чистые бромосеребряные эмульсии, содержащие пластинчатые микрокристаллы диаметром от 1 до 10 $\mu$ , ограниченные гранями (111). Такие кристаллы образуются при медленном приливании раствора нитрата серебра к растворам бромидов щелочных металлов в желатине.
7. Пластинчатые микрокристаллы диаметром от 1 до 60 $\mu$ , выращенные изотермическим разбавлением из свободных от коллоида водных растворов галогенидов серебра в бромиде калия, бромистом водороде, гидроксиде аммония или других подходящих растворителях.
8. Крупные тонкие монокристалльные пластинки плавленого галогенида серебра толщиной от 1 до 100  $\mu$ , ограниченные гранями (001) или (111), нарезанные на квадраты со стороной 6 мм и смонтированные на предметных стеклах размером 7,5 $\times$ 2,5 см.
9. Полированные бруски, отрезанные от крупных монокристаллов.

После работ Лоттермозера<sup>248</sup> гидрозоли были впервые использованы Фаансом с сотрудниками<sup>109-111</sup> для исследования влияния различных факторов, особенно концентрации ионов серебра и гидроксидов, на фотолитическую чувствительность галогенидов серебра. Эти опыты были продолжены Урбахом<sup>426,428</sup>, наблюдавшим регрессию (разрушение) фотолитического серебра в гидрозолях бромида серебра и заметившим, что этот эффект устраняется при добавлении желатины, но не акценторов галоида. Образование и проявление скрытого изображения в гидрозолях галогенида серебра впервые исследовал Ленинг в Исследовательской лаборатории фирмы Кодак в Харроу. Ленинг разработал надежную и воспроизводимую технику приготовления, экспонирования и фотографической обработки гидрозолей, с помощью которой он исследовал многие свойства фотографической системы. Путем добавления желатины к гидрозолю была получена исключительно высокодисперсная фотографическая эмульсия, которую можно экспонировать и обрабатывать либо в жидком, либо в политом состоянии. Добавка желатины стабилизирует поверхностное скрытое изображение, которое иначе быстро разрушается при хранении. Внутреннее скрытое изображение не разрушается как в присутствии, так и в отсутствие желатины<sup>241,242</sup>. Ленинг изучил также химическую сенсибилизацию гидрозолей бромида серебра путем поддержания определенной концентрации ионов серебра<sup>243</sup> и добавления растворимых сульфидов<sup>244</sup>. На основе опытов с гидрозолями Бурн и Ленинг<sup>54</sup> рассмотрели влияние адсорбции гидроксильных ионов на фотографические свойства.

Гидрозоли галогенида серебра и высокодисперсные жидкие эмульсии особенно подходят для изучения влияния различных физико-химических факторов на свойства частиц галогенидов серебра сенситометрическими или химическими методами. Золи могут быть равномерно засвечены и обработаны, что недостижимо для политых эмульсий, и, кроме того, обладают весьма большой удельной поверхностью, допускающей применение аналитических методов к исследованию поверхностных реак-

ций<sup>401,402</sup>. Основной недостаток гидрозоля при его использовании для изучения образования и свойств скрытого изображения состоит в том, что механизм реакции и поведение скрытого изображения в жидкой среде могут быть иными, чем в сухой системе. Кроме того, из гидрозоля трудно удалять нежелательные побочные продукты химической сенсibilизации и обработки. Частицы зольей даже при исследовании в электронном микроскопе не обнаруживают четких кристаллографических форм, и микроскопическое наблюдение за их поведением едва ли возможно.

Фортмиллер и Джеймс<sup>122-124</sup> экспонировали и обрабатывали фабричные мелкозернистые позитивные эмульсии в жидком состоянии. Политые мелкозернистые позитивные эмульсии использовались для изучения первичной светочувствительности<sup>247</sup> (см. § 4) и кинетики фотографического проявления (см. § 11). Крупнозернистые чистые бромосеребряные эмульсии, изготовленные по методам Тривелли и Смита<sup>421,422</sup>, были использованы Эвансом и Митчеллом<sup>108</sup> для изучения дислокаций в микрокристаллах (§ 4.4), Уэббом<sup>448</sup> для экспериментального исследования перемещения фотолитического серебра в электрических полях и Гамильтоном, Хэммом и Брейди<sup>149</sup> для исследования перемещения скрытого изображения (§ 2.7). Несовершенства в кристаллах<sup>108</sup>, светочувствительность<sup>403</sup> и химическое проявление<sup>136</sup> изучались на крупных микрокристаллах галогенидов серебра.

Монокристаллы в виде крупных плоскопараллельных пластинок с оптическими поверхностями впервые были детально исследованы Митчеллом с сотрудниками в опытах по фотографической чувствительности. Подробности их изготовления описаны в статье Кларка и Митчелла<sup>79</sup>. Такие же кристаллы использовали Лакки<sup>250,252</sup> для количественного исследования вакуумного фотолиза (см. § 10.2.3 (а)), Лакки и Уэст<sup>253</sup> в опытах по диффузии дырок при комнатной температуре (см. § 2.5) и Уэст и Саундерс<sup>460</sup> в опытах по образованию внутреннего скрытого изображения и адсорбции сенсibilизирующих красителей (§ 6.1). Исследования химического проявления проводились на полированных поверхностях крупных монокристалльных брусков и сфер<sup>53-53, 236, 440-442</sup> (см. § 11.3). Наконец, большая часть физических исследований, описанных в предыдущем параграфе, выполнена на крупных монокристаллах, максимально очищенных от примесей.

Свойства поверхности раздела между галогенидом серебра и окружающей средой, весьма существенны для светочувствительности. Хотя механизм и природа химических реакций, протекающих на поверхности раздела, могут изучаться аналитическими методами на гидрозолях, микроскопическое исследование таких объектов невозможно. Для этой цели идеальными системами являются крупные оптически прозрачные тонкие монокристалльные пластинки галогенида серебра с плоскопараллельными поверхностями. На этих устойчивых поверхностях под микроскопом возможно изучать первичную светочувствительность, химическую и оптическую сенсibilизацию, поверхностное и внутреннее скрытое изображение, физическое и химическое проявление. На таких объектах удалось отчетливо продемонстрировать значение дислокаций и несовершенств кристалла для светочувствительности, что никогда не могло быть выполнено прямым наблюдением гидрозолей и мелкозернистых жидких эмульсий.

Переход от тонких монокристалльных пластинок к нормальной фотографической эмульсии может быть совершен через две промежуточные стадии: во-первых, крупные микрокристаллы, выращенные из безжелатиновых растворов, во-вторых, крупные микрокристаллы, выращенные в более близких к нормальным эмульсиям условиях. Таким образом удалось показать, что выводы, сделанные на основании исследования крупных кристаллов плавленого галогенида серебра, в значительной степени остаются в силе для микрокристаллов в эмульсии.

Таким образом, существует непрерывный переход от ультрамикроскопических частиц гидрозолей к крупным монокристалльным пластинкам, и различные стороны сложного фотографического процесса часто могут быть успешней исследованы на различных системах. Замечательной чертой современного фотографического исследования является не различие в свойствах систем, а поразительное единообразие картины, созданной на основе изучения этих систем. Два различных подхода к проблеме фотографической чувствительности, упомянутые в начале этого раздела, существенно дополняют друг друга.

#### § 4. ПЕРВИЧНАЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

##### 4.1. Общие замечания

К 1947 г. уже было хорошо известно, что скрытое изображение образуется как на поверхности, так и внутри эмульсионных кристаллов<sup>23, 29, 30, 86, 87, 151</sup>. При рассмотрении процесса образования внутреннего скрытого изображения с точки зрения теории Герни—Мотта часто указывали на неглубокие ловушки для электронов внутри кристалла, связанные с внутренними несовершенствами, но не делали никаких определенных выводов о природе ловушек или несовершенств. Свойства неглубоких ловушек противопоставлялись свойствам глубоких поверхностных ловушек, которые предположительно связывались с центрами сульфида серебра. Эти представления рассмотрены в обзоре Берга<sup>24</sup>.

##### 4.2. Первичная светочувствительность фотографических эмульсий

Значительные успехи были после этого достигнуты Лоуэ, Джонсом и Робертсом<sup>247</sup> в их исследовании первичной светочувствительности мелкозернистой позитивной эмульсии. Они разработали методику избирательного окисления тех продуктов химической сенсibilизации, которые образуются не в результате простого контакта между желатиной и галогенидом серебра, а также методику нормализации эмульсии путем удаления избытка окислителей, но без одновременной сенсibilизации. С помощью этой методики они проводили эмульсию через ряд циклов сенсibilизации, окисления и нормализации и после каждого цикла восстанавливали ее первичную светочувствительность. Этим авторам удалось доказать, что первичная внутренняя светочувствительность исследованной ими эмульсии является характеристическим и воспроизводимым свойством. Другой полученный ими результат, что внутренняя светочувствительность эмульсии в первичном (химически несенсибилизированном) состоянии превышает поверхностную светочувствительность, был уже известен из другой работы. Первичная внутренняя светочувствительность, стойкая к окисляющему действию водных растворов галоидов, была приписана этими авторами присутствию пор, трещин и границ в микрокристаллах. Аналогичный взгляд высказывали Ото и Совеньс<sup>160</sup>.

##### 4.3. Первичная светочувствительность кристаллов галогенидов серебра

Хеджес и Митчелл<sup>170, 171</sup> и Эванс, Хеджес и Митчелл<sup>107</sup> показали, что первичная светочувствительность крупных кристаллов бромида серебра обусловлена дислокациями и что внутреннее скрытое изобра-

жение образуется путем выделения атомов серебра вдоль линий дислокаций. Кларк и Митчелл<sup>79</sup> исследовали кристаллы хлорида серебра и смешанные кристаллы галогенидов серебра и пришли к такому же выводу. Они нашли, что плотность дислокаций в смешанных кристаллах бромида и йодида серебра больше, чем в чистых кристаллах бромида серебра.

В этих работах никогда не отрицалась возможность существования более макроскопических и менее четко определенных внутренних несовершенств, которые также создают внутренние поверхности и этим участвуют в создании внутренней светочувствительности, однако надежные данные в пользу такого вывода в опытах на слегка отожженных монокристаллических пластинках с четко выраженной субструктурой получены не были.

#### 4.4. Дислокации в микрокристаллах галогенидов серебра

Эванс и Митчелл<sup>108</sup> пользовались тремя методами наблюдения дислокаций в крупных пластинчатых микрокристаллах бромида серебра (§ 3.2):

1. В результате неполного проявления засвеченных кристаллов на гранях образуются видимые количества серебра, декорирующего винтовые дислокации, лежащие в плоскостях, проходящих через центр микрокристалла параллельно большим поверхностям.

2. При обработке кристаллов растворителями бромида серебра в местах пересечения этих винтовых дислокаций с краями кристалла образуются фигуры травления. В условиях частичного растворения в центральной части пластинчатых кристаллов образуются мелкие углубления, вероятно связанные с краевыми дислокациями.

3. В результате проявления слабо засвеченных кристаллов свободным от растворителей физическим проявителем в местах пересечения винтовых дислокаций с краями кристаллов образуются очень тонкие прямые нити серебра. По-видимому, в точках выхода винтовых дислокаций образуются центры поверхностного скрытого изображения, и выделение серебра на этих центрах приводит к росту нитей, по оси которых проходит винтовая дислокация.

На основании этих и других наблюдений Эванс и Митчелл заключили, что кристаллы растут на дендритных зародышах, шесть ветвей которых ориентированы по направлениям  $\langle 100 \rangle$ , и постулировали, что вращение трех ветвей относительно остальных трех в плоскости  $(111)$  вокруг направления  $[111]$  создает систему из минимум трех копланарных винтовых дислокаций. Была экспериментально доказана возможность такого вращения и на этой основе объяснено преобладание пластинчатых форм микрокристаллов чистого бромида серебра, выращенных в присутствии избытка ионов брома. Возможно, что по крайней мере часть этих пластинчатых кристаллов растет на двойниковых зародышах, возникших в результате вращения дендритных зародышей на угол в  $60^\circ$  в плоскости  $(111)$ . Треугольные пластинчатые кристаллы образуются в результате большей скорости роста входящих ребер. Далее происходит зарождение новых слоев роста вдоль ребер либо на входящих углах, либо в точках выхода винтовых дислокаций. Двойникование в плоскостях  $(111)$ , по крайней мере у некоторой части треугольных и гексагональных кристаллов, является единственным разумным объяснением распределения фотолитического серебра, наблюдаемого Эвансом и Митчеллом<sup>108</sup> и японскими авторами<sup>136</sup>.

Предложенный механизм приложим только к кристаллическим зародышам со структурой хлорида натрия. Он не позволяет объяснить рост пластинчатых эмульсионных кристаллов смешанного бромида и йодида серебра, если зародыши, богатые йодидом серебра, имеют гексагональную структуру, обнаруженную рядом авторов<sup>36, 75, 318</sup> в первых фракциях осадков, выпадающих при добавлении раствора нитрата серебра к смешанному раствору галогенидов в отсутствие желатины.

Для получения бромйодосеребряных фотографических эмульсий применяют два метода, различающихся способом смешения растворов нитрата серебра и галогенидов щелочных металлов. В первом методе, который используется для получения ядерных эмульсий<sup>88-90</sup>, растворы нитрата серебра и галогенидов одновременно вливаются в смеситель. В этом случае йодид серебра равномерно распределяется между кристаллами и образуются кубические кристаллы одинаковых размеров и светочувствительности. Во втором методе, который используется для получения большинства эмульсий, раствор нитрата серебра вливается с определенной скоростью в смешанный раствор галогенидов. В этом случае зародыши обогащены йодидом серебра относительно последующих слоев галогенида серебра. Кристаллы таких эмульсий обычно имеют треугольную и шестиугольную формы, ограниченные гранями (111); их размеры и светочувствительности колеблются в широких пределах, задавая форму характеристической кривой. Все данные показывают, что они обладают менее совершенной структурой, чем кубические кристаллы, полученные по первому методу, и что эти несовершенства ответственны за их повышенную светочувствительность.

Однако слишком малые размеры эмульсионных кристаллов не позволяют оценить степень несовершенства с помощью оптического микроскопа. Герц и Граунелл<sup>175</sup> недавно применили разработанную Хиршем и Келаром<sup>179</sup> и Геом, Хиршем, Торпом и Келаром<sup>137</sup> микролучевую технику рентгено-структурного анализа для обнаружения субструктур в микрокристаллах большого числа фабричных бромйодосеребряных эмульсий и обнаружили в них до 12 слабо разориентированных полиэдрических областей. Эти результаты подтверждают законность перенесения выводов о значении несовершенств для светочувствительности, основанных на опытах с тонкими пластинками и крупными микрокристаллами, на микрокристаллы технически важных бромйодосеребряных эмульсий.

Существуют различные возможности образования дислокаций и других внутренних несовершенств в бромйодосеребряных микрокристаллах:

1) Зародыши йодида серебра растут с большой начальной скоростью в условиях высокого пересыщения. Обычно они несовершенны, даже если их рассматривать как кристаллы йодида серебра, а на несовершенном чужеродном зародыше никогда не может вырасти совершенный кристалл.

2) Между зародышем и внешними частями кристалла часто имеется высокий градиент концентрации йодида серебра. Связанные с этим внутренние напряжения ослабляются в результате вхождения ограниченного числа линий краевых дислокаций<sup>274, 281, 282</sup>. Согласно Шато и Пурадье<sup>75</sup> богатые йодидом зародыши с гексагональной структурой способны на более поздних стадиях кристаллизации превращаться в смешанный бромид-йодид серебра со структурой хлорида натрия, что создает внутренние напряжения.

3) Даже в случае совершенных кубических зародышей с равномерным распределением ионов йода, что возможно при синтезе рассмотренных выше ядерных эмульсий, будет происходить постоянно возрастающее с размером кристалла накопление напряжений решетки, обусловленное внедрением примесных ионов и органических веществ и флуктуациями



в распределении ионов йода. После достижения некоторого критического значения, определяемого размером данного микрокристалла, эти напряжения могут уменьшиться в результате вхождения линий дислокаций<sup>274</sup>. Поэтому крупные микрокристаллы всегда имеют более высокие плотность дислокаций и первичную светочувствительность и большую способность к химической сенсibilизации, чем мелкие микрокристаллы.

4) На основании электронномикроскопических наблюдений Аренс<sup>9</sup> заключил, что при агрегации трех или шести коллоидных частиц галогенида серебра образуется сложный зародыш, на котором растет пластинчатый треугольный или шестиугольный кристалл. В работах бристольской группы такой механизм роста не обнаружен. Однако Ото и Совенье<sup>164, 166</sup> высказали мнение, что внутреннее скрытое изображение образуется на контактных поверхностях между агрегированными элементами эмульсионных микрокристаллов. Дислокации этими авторами не рассматриваются.

#### 4.5. Области светочувствительности

Несостоятельность любой теории светочувствительности, основанной только на предположении о существовании дефектов по Френкелю и Шоттки в совершенных микрокристаллах галогенида серебра, стала очевидной в 1950 г. в результате работы Лоуе, Джонса и Робертса<sup>247</sup> по первичной светочувствительности, а также исследования тонких кристаллических слоев, начатого в это время в Бристоле и почти тотчас же показавшего, что внутренняя светочувствительность связана с несовершенствами кристалла. В связи с этим Митчелл<sup>272, 274</sup> высказал две новые гипотезы:

1) внутренняя первичная светочувствительность эмульсионных микрокристаллов обусловлена краевыми дислокациями.

2) На первой стадии образования скрытого изображения междоузельный ион серебра и электрон соединяются с ионом серебра в местах обмена (exchange site) на внешней поверхности или вдоль линии краевой дислокации. В настоящее время места обмена обычно называют уступами (kink site)<sup>67, 68</sup>, а точки обмена вдоль линий краевых дислокаций — ступеньками (jog)<sup>339</sup> \*) В результате происходит адсорбция атома серебра по соседству с ионом серебра (см. § 2.3), и такое образование в настоящее время отождествляется с предцентром скрытого изображения<sup>281, 282</sup> (см. § 7.4.1).

Одновременно Митчелл указал, что области, окружающие точки выхода дислокаций на поверхность кристалла, должны обладать повышенной химической активностью из-за высокой локальной поверхностной плотности уступов. Поэтому химические сенсibilизаторы будут адсорбироваться преимущественно на этих уступах и реагировать с образованием продуктов сенсibilизации. Согласно этим представлениям как поверхностное, так и внутреннее скрытое изображение образуется на дислокациях, возникших во время зародышеобразования и роста микрокристаллов галогенида серебра. Подобная топохимическая связь между поверхностным и внутренним скрытым изображением ранее не рассматривалась, и Митчелл предложил термин «область светочувствительности» (sensitivity centre)\*\*) для описания внутреннего несовершенства или

\*) Мы пользуемся терминологией, предложенной Ленинградским семинаром по теории дислокаций от 4.XII.1957 г. (Прим. перев.)

\*\*) Авторы заменяют старое понятие «sensitivity speck» новым — «sensitivity centre». Поскольку для первого термина в русской литературе существует прочно установившийся эквивалент «центр светочувствительности (или чувствительности)», то во избежание смешения мы переводим второй термин как «область светочувствительности». Кроме того, такой перевод ближе соответствует содержанию, вкладываемому

дислокации совместно со связанной с ними областью повышенной поверхностной активности<sup>274</sup>.

Одновременно с Митчеллом роль краевых дислокаций в образовании внутреннего скрытого изображения обсуждал Зейтц<sup>343, 344, 345</sup>, который исходил из теории Герни—Мотта и постулировал, что ступеньки на линиях дислокаций, занятые ионами серебра, являются эффективными ловушками для электронов проводимости при комнатной температуре. Такие ионы серебра обладают эффективным положительным зарядом, равным половине элементарного заряда. В результате захвата электрона образуется атом серебра и ступенька приобретает отрицательный заряд, равный  $1/2e$ , который далее притягивает междоузельный ион серебра, в результате чего восстанавливается ловушка, обладающая эффективным положительным зарядом  $1/2e$ . Такой механизм наталкивается на ту же самую трудность, что и любой другой механизм Герни—Мотта: поскольку подвижность дырок больше, чем междоузельных ионов серебра, то локальный отрицательный заряд, образующийся при захвате электрона по схеме Герни и Мотта или Зейтца, будет нейтрализоваться дыркой с большей вероятностью, чем междоузельным ионом серебра. В результате будет иметь место простая рекомбинация электрона с дыркой.

Митчелл<sup>272, 274</sup> исследовал этот вопрос и устранил указанное затруднение. Он пришел к выводу, что эффективный положительный заряд  $1/2e$  и он а серебра на поверхностном уступе или ступеньке не является достаточно глубокой ловушкой для захвата электрона при комнатной температуре — отрицательный потенциал поляризованной среды уменьшает глубину ловушки. Поэтому Митчелл постулировал, что электрон захватывается только в случае, когда глубина положительной ловушки увеличивается в результате приближения подвижного иона серебра. При таком механизме в месте захвата электрона никогда не возникает локальный отрицательный заряд, притягивающий дырку, и именно в этом заключается различие между картиной первых стадий образования скрытого изображения, предложенной Митчеллом (см. § 7.4.1 и 7.4.2), и механизмом, развитым Герни—Моттом и Зейтцем. Изменения, внесенные Митчеллом, позволяют объяснить квантовые выходы от 0,4 до 0,5, измеренные для процесса образования атомов серебра при освещении пластически деформированных чистых кристаллов галогенида серебра (этот вопрос подробнее рассмотрен в § 7.4.4 и 10.4).

В дальнейшем Митчелл с сотрудниками прямыми экспериментальными данными подтвердили правильность нового понятия «область светочувствительности» (см. § 4.3 и 4.4), свойства которой были исследованы в ряде работ<sup>275–277, 280–282</sup> без каких-либо существенных модификаций основной модели.

Дислокации выполняют три функции в формировании светочувствительности:

1) Рост кристаллов во время остальдовского созревания часто определяется присутствием линий винтовых дислокаций<sup>108</sup> и в этом случае протекает по механизму, впервые предложенному Франком<sup>129–131</sup>. В нор-

автором в это понятие, чем буквальный перевод («центр светочувствительности»). Так, согласно старым представлениям (например, в первоначальной теории Герни и Мотта) центр светочувствительности состоит из серебра или сульфида серебра и служит центром, на котором растет частица серебра скрытого изображения. Согласно Митчеллу область светочувствительности представляет собой несовершенную область кристалла с повышенной реакционной способностью. В этой области выделяется внутреннее фотолитическое серебро и внутреннее скрытое изображение. В месте выхода этой области на поверхность кристалла образуются продукты химической сенсibilизации (например,  $Ag_2S$ ), адсорбируются оптические сенсibilизаторы и образуется поверхностное скрытое изображение. (*Прим. перев.*)

мальных условиях атомы серебра при освещении не выделяются вдоль линий винтовых дислокаций с образованием внутреннего скрытого изображения.

2) Внутреннее скрытое изображение образуется путем выделения атомов серебра вдоль линий краевых дислокаций, уменьшающих внутреннее напряжения в кристаллах.

3) Преимущественное растворение кристалла вокруг точек выхода дислокаций обоих видов на поверхность создает области повышенной химической активности, обусловленной повышенной локальной поверхностной плотностью уступов и краев (edge site). Это существенно для химической сенсibilизации, рассмотренной в § 5.

## § 5. ХИМИЧЕСКАЯ СЕНСIBILИЗАЦИЯ

### 5.1. Введение

В изготовлении фотографической эмульсии имеются две стадии, которые не всегда можно четко разделить. На первой стадии, упомянутой в § 4.4, получают суспензию микрокристаллов галогенида серебра (обычно в присутствии гидроокиси аммония и избытка галогидных ионов) с характеристическим распределением формы, размеров и внутренних несовершенств кристаллов. Если после этой стадии произвести студение, промывку, плавление и полив эмульсии, то последняя будет обладать низкой поверхностной и относительно высокой внутренней светочувствительностью. Если же промыть и расплавленную эмульсию выдерживать определенное время при повышенной температуре ( $\sim 45^\circ \text{C}$ ), то поверхностная светочувствительность растет, а внутренняя сначала не изменяется, но в дальнейшем может понизиться. Этот процесс называют вторым или химическим созреванием. В этом параграфе будет рассмотрено влияние физико-химических факторов на процесс второго созревания.

В старом методе химической сенсibilизации использовалась природная сенсibilизирующая способность некоторых желатин, точнее, содержащихся в них неизвестных примесных сенсibilизаторов, и второе созревание сводилось просто к нагреванию эмульсии после доведения концентраций ионов серебра и водорода до определенных значений. Большой заслугой Шеппарда<sup>351</sup> явилось выяснение важной роли соединений с лабильными атомами серы типа алилтиомочевины<sup>347,348</sup> и тиосульфата натрия<sup>349,350</sup> при втором созревании. Шеппард пришел к выводу, что сернистая сенсibilизация приводит к образованию центров сульфида серебра, хаотически распределенных по поверхностям кристаллов. Вслед за этим Штейгман<sup>383</sup> высказал мнение, что сернистый сенсibilизатор, содержащийся в активной желатине, образуется из цистина в процессе зольки желатины, а не является естественной примесью (аллил-изотиоцианатом), как полагал Шеппард.

### 5.2. Сенсibilизаторы в нормально обработанных активных желатинах

В последнее время исследователи снова заинтересовались природой сенсibilизаторов в нормально обработанных активных желатинах. Это объясняется простотой и эффективностью разделения смесей родственных веществ и их идентификации методами разделительной хроматографии на бумаге и электрофореза на бумаге. В согласии с выводами Штейгмана<sup>385</sup> Вуд нашел<sup>461,463</sup>, что в исследованных им желатиновых вытяжках сернистыми сенсibilизаторами являются неорганические анионы тиосуль-

фата и политионата. Он не обнаружил органических сернистых соединений. Рассел<sup>323</sup> при помощи полярографических методов подтвердил присутствие ионов тиосульфата и тетратионата в водных вытяжках желатин. Крумменерль<sup>229, 230</sup> описал выделение сернистых сенсibilизаторов из нормально обработанной желатины методом электродиализа. Вуд<sup>464</sup> использовал метод электрофореза на бумаге для идентификации восстановителей в активных желатинах. Он обнаружил также ионы сульфита.

### 5.3. Методы химической сенсibilизации

#### 5.3.1. Регулирование концентраций ионов серебра и гидроксила и второе созревание

Простейший метод химической сенсibilизации состоит в нагревании промытой эмульсии, изготовленной на желатине, максимально очищенной от соединений с лабильной серой, после доведения концентраций ионов серебра и гидроксила до определенных значений<sup>462, 464, 465</sup>. Некоторые авторы<sup>54, 241, 242</sup> исследовали также спонтанную сенсibilизацию гидрозолей бромида серебра желатиной, как функцию концентраций ионов серебра и гидроксила.

#### 5.3.2. Восстановительная сенсibilизация

Хотя всегда предполагалось, что некоторая доля поверхностной сенсibilизации при втором созревании обусловлена образованием серебра в результате восстановления галогенида серебра, и восстановительная сенсibilизация сульфитом натрия давно описана Кэрроллом и Губбардом<sup>72</sup>, первое четкое экспериментальное различие между восстановительной и сернистой сенсibilизацией было произведено Лоуз, Джонсом и Робертсом<sup>247</sup>. Они показали, что поверхностная и внутренняя сенсibilизации, вызванные добавлением хлорида олова ( $\text{SnCl}_2$ ) к инертной желатине до второго созревания, избирательно разрушается обработкой разбавленным раствором феррицианида калия, не влияющим на сернистую сенсibilизацию. Этим они поставили исследование восстановительной сенсibilизации на прочную экспериментальную основу. Эванс, Хеджес и Митчелл<sup>107</sup> использовали этот и сходные методы избирательного окисления разбавленными растворами хромовой кислоты точно известной концентрации для обнаружения восстановительной сенсibilизации при нагревании крупных кристаллов и микрокристаллов бромида серебра в желатиновых растворах, содержащих лактозу, сульфит натрия, формальдегидсульфоксилат натрия (см. также<sup>246</sup>) и формальдегид. Свойства эмульсий, сенсibilизированных восстановителями и сернистыми соединениями, изучались также Ото и Совенье<sup>162, 163, 165, 166</sup>.

#### 5.3.3. Сернистая сенсibilизация

Стивенсу<sup>397</sup> удалось сенсibilизировать фотографические эмульсии разбавленными растворами сероводорода, которые прежде считались лишь вуалирующими веществами. Ленинг<sup>244</sup> сенсibilизировал гидрозоли бромида серебра тем же самым способом. Эванс, Хеджес и Митчелл<sup>107</sup> показали, что крупные кристаллы бромида серебра могут быть эффективно сенсibilизированы простой обработкой их в струе азота, содержащей влажный сероводород при низком парциальном давлении. Эти методы сернистой сенсibilизации являются простейшими.

Методы, имеющие технологическое значение, сводятся к адсорбции органических веществ и неорганических анионов, содержащих лабильные атомы серы, и к распаду адсорбционных комплексов до сульфида серебра<sup>71,73</sup>, Джеймс и Ванзелов<sup>195,199</sup> обнаружили адсорбцию молекул аллилтиомочевины и ионов тиосульфата на поверхности частиц бромида серебра методом вытеснения адсорбированных красителей в хроматографической колонке, наполненной бромидом серебра. Эти авторы<sup>197,198</sup> разработали ценный метод получения более тонких, чем мономолекулярный, слоев сульфида серебра на поверхности кристаллов бромида серебра: сначала адсорбируется монослой аллилтиомочевины, затем адсорбционный комплекс превращается в сульфид серебра путем повышения pH раствора. Пользуясь этим методом, Митчеллу<sup>281,282,284</sup> удалось продемонстрировать преимущественную сенсibilизацию весьма разбавленными растворами аллилтиомочевины областей кристалла, окружающих линии пересечения границ субструктуры и дислокаций с поверхностями слабо отожженных кристаллических пластинок бромида серебра.

Свойства фотографических эмульсий, сенсibilизированных сернистыми соединениями, изучались Ото и Совенье<sup>162,163,165</sup> и Эггертом и Окамото<sup>103,104</sup>.

#### 5.3.4. Сенсibilизация золотом

Этот важный метод химической сенсibilизации был изобретен в 1936 г. Козловским в Исследовательских лабораториях фирмы Агфа (Вольфен)<sup>6,161,165,225,226,386,389,444</sup>. Он состоит в добавлении комплексных солей одновалентного золота к фотографической эмульсии перед стадией второго созревания (сернистой сенсibilизации), что приводит к значительному повышению светочувствительности эмульсии при неполном проявлении (которое обычно имеет место на практике). Чувствительность рентгеновских эмульсий так же возрастает при сенсibilизации золотом<sup>180</sup>. Эванс, Хеджес и Митчелл<sup>107</sup> и Кларк и Митчелл<sup>79</sup> обнаружили эффективную сенсibilизацию поверхностей кристаллических пластинок галогенида серебра в результате простого погружения их в водный, не содержащий желатина, раствор дитиосульфата натрия и одновалентного золота, который, по-видимому, создает адсорбированный монослой сульфида золота  $Au_2S$  на этих поверхностях. При добавлении хлороиридата калия к сенсibilизирующему раствору соли золота наблюдается уменьшение невязимозаместимости при малых освещенностях (§ 8).

В патентной литературе описано применение других металлических солей и соединений для повышения чувствительности<sup>233</sup>, изменения характеристик эмульсий с точки зрения невязимозаместимости<sup>381</sup>, или для стабилизации эмульсий, сенсibilизированных золотом<sup>80,469</sup>.

Дальнейшее повышение эффективной светочувствительности высокочувствительных негативных эмульсий достигается регулированием динамического адсорбционного равновесия на поверхности раздела галогенида серебра — желатина во время проявления путем добавления поверхностно активных веществ, ускоряющих проявление. Этот вопрос несколько подробнее рассмотрен в § 11.2.4 и 11.4.1.

#### 5.4. Природа химической сенсibilизации

В процессе изготовления фотографической эмульсии после стадии роста кристаллов\*) эмульсию промывают для удаления гидроокиси аммония и избытка щелочногалогенидных солей. Во время промывки всегда

\*) Стадия первого, или физического созревания. (Прим. перев.)

происходит локальное растворение кристалла с образованием террасо-подобных углублений в местах выхода дислокаций и других внутренних несовершенств на внешнюю поверхность кристалла\*). Вдоль краев неполных атомных плоскостей, образующих террасы, имеется высокая линейная концентрация уступов<sup>67,68</sup>. Таким образом, поверхности областей светочувствительности характеризуются высокой локальной плотностью активных уступов и краев. Поэтому в областях светочувствительности, являющихся наиболее активными поверхностными участками кристалла, продукты химической сенсibilизации образуются с большей вероятностью, чем на остальных поверхностях<sup>277,280-282</sup>. При промывке эмульсии до второго созревания должно протекать также частичное растворение и перестройка граней {111} микрокристаллов. Хотя грани {111} могут находиться в равновесном состоянии в присутствии гидроокиси аммония и избытка галогидных ионов, они должны, согласно представлениям Косселя<sup>227</sup> и Странского<sup>398</sup>, во время промывки превратиться в несовершенные грани, состоящие из вершин элементарных кубиков, ограниченных плоскостями {100}.

Такой вывод, основанный на анализе поверхностных свойств идеального ионного кристалла типа хлорида калия, вероятно, остается в силе и для кристаллов галогенида серебра в водных растворах. Террасы, образуемые неполными атомными плоскостями на указанных несовершенных гранях, существенны для дальнейшего рассмотрения.

В результате второго созревания при сравнительно высоких концентрациях ионов серебра и гидроксила (§ 5.3.1) в областях светочувствительности образуется большое число весьма малых групп из атомов серебра, окруженных молекулами желатин<sup>276,281,282</sup> (см. также § 5.4 и 5.6). Такое же явление наблюдается при восстановительной сенсibilизации. В этих же работах было показано, что снятие влажной пленки желатин<sup>276,281,282</sup> с поверхности крупных кристаллов бромида серебра приводит к уничтожению основной части поверхностной сенсibilизации. Это указывает на непрочность связи между частицами серебра и поверхностью кристалла. Об этом же свидетельствует устранение поверхностной светочувствительности в результате адсорбции красителей на поверхностях микрокристаллов в сенсibilизированной эмульсии<sup>465</sup>. Известно, что многие красители вытесняют желатину с поверхности галогенида серебра<sup>316,458,459</sup>, очевидно, вместе с желатиной удаляются сенсibilизирующие группы из атомов серебра.

Поверхностная светочувствительность, создаваемая сернистой сенсibilизацией или совместной сернистой и восстановительной сенсibilизацией или сернистой и золотой сенсibilизацией, не уменьшается после снятия желатиновой пленки с поверхностей крупных кристаллов или сенсibilизации эмульсии красителями<sup>276,281,282,465</sup>. Такая светочувствительность обусловлена образованием сульфида серебра, прочно адсорбированного на поверхностях областей светочувствительности.

Теплоты адсорбции сенсibilизирующих ионов и молекул максимальны, когда их лабильные атомы серы адсорбируются по соседству с поверхностными уступами, занятыми ионами серебра. Так, например, адсорбция иона тиосульфата в таком положении сопровождается пере-

\* Автор конкретизирует понятие «область светочувствительности», введенное выше (см. стр. 309). Эта область представляет собой совокупность внутреннего несовершенства и связанного с ним террасовидного углубления на поверхности Ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  вдоль краев (edge site) террас и ионы на уступах (kink site), расположенных по краям террас, слабее связаны с решеткой, чем нормальные поверхностные ионы, и поэтому участвуют в процессах обмена между кристаллом и окружающим раствором. (Прим. перев.)

ходом в раствор двух ионов галоида и образованием адсорбированной молекулы тиосульфата серебра. Далее последняя реагирует с ионами гидроксила, образуя молекулу сульфида серебра и однозарядный ион сульфата. Таким путем уступчатые края неполных атомных плоскостей на поверхностных террасах «декорируются» адсорбированными молекулами сульфида серебра. Продолжение этого процесса приводит к образованию монослоев адсорбированных молекул сульфида серебра на поверхностях террасовидных углублений в областях светочувствительности. Таким образом, локализация сульфида серебра на несовершенствах кристалла обусловлена преимущественной адсорбцией сернистого сенсibilизатора на поверхностных уступах и краях и его превращением в адсорбированные молекулы сульфида серебра. Именно по этой причине поверхностное скрытое изображение (§ 4.5) образуется в тех же местах, где и внутреннее скрытое изображение<sup>108, 280</sup>. В опытах бристольской группы не было обнаружено никаких признаков образования сульфидосеребряных центров светочувствительности, хаотически рассеянных по поверхностям хорошо образованных чистых кристаллов бромида серебра, хотя этого вполне можно было ожидать, исходя из представлений Шеппарда с сотрудниками<sup>356</sup>.

Обычно в условиях практического проведения сернистой сенсibilизации при увеличении времени второго созревания поверхностная светочувствительность растет, а невязимозаместимость при малых освещенностях уменьшается вследствие образования все больших количеств серебра в дополнение к сульфиду серебра. Одновременно область оптического поглощения и светочувствительности эмульсии расширяется в сторону длинных волн (§ 5.6). Образование серебра доказывается исчезновением этих новых свойств в результате кратковременной обработки эмульсии разбавленным раствором хромовой кислоты, не влияющим на сернистую сенсibilизацию.

В серии модельных экспериментов Эванс, Хеджес и Митчелл<sup>107</sup> показали, что поверхностная светочувствительность кристаллов бромида серебра, покрытых монослоем сульфида серебра, возрастает в результате осаждения около 1/10 монослоя атомов серебра. Сенсibilизированные таким способом кристаллы в отсутствие желатины быстро вуалируются при хранении. Стабильность сенсibilизации возрастает, если после осаждения серебра немедленно погрузить кристаллы в раствор желатины и высушить. Атомы серебра, расположенные теперь на поверхности раздела между сульфидом серебра и желатиной, обладают значительно большей стабильностью, чем адсорбированные атомы серебра предцентров скрытого изображения, созданных действием света (§ 7.4.1). В отличие от последних, они не диссоциируют на междоузельные ионы серебра и электроны проводимости, хотя возможность такого процесса обусловлена его сравнительно малой тепловой энергией активации. Некоторые атомы серебра, соадсорбированные монослоями сульфида серебра и стабилизированные путем ассоциации с молекулами желатины, могут выделяться на областях светочувствительности при длительном втором созревании. Однако основная масса серебра, образующаяся на этой стадии химической сенсibilизации, не адсорбирована на сульфиде серебра, а присутствует в виде небольших групп из атомов серебра, связанных с молекулами желатины.

Русские исследователи<sup>76, 77, 78</sup> придерживаются взгляда, что сульфид серебра, как таковой, не существенен для химической сенсibilизации и что сернистые соединения просто облегчают образование продукта сенсibilизации, т. е. собственно сенсibilизатора. Последний они отождествляют с серебром, находящимся в подповерхностных слоях кристалла в виде *F*-центров. Экспериментальные результаты, полученные бристо-

ской группой, не подтверждают такой точки зрения. Эти результаты показывают, что эффективная поверхностная сенсibilизация кристаллов бромида серебра может быть достигнута в условиях, когда образуется только сульфид серебра и когда диффузия этого сульфида в подповерхностные участки кристалла невозможна. Точка зрения русских авторов соответствует более старой теории восстановительной и сернистой сенсibilизации, разработанной Митчеллом<sup>269-272, 275</sup> (см. также работы Пика<sup>312</sup>, Берга<sup>26</sup> и Штауде<sup>380</sup>), на основе экспериментальных работ Стасива и Тельтова (§ 10.2.3 (в)). В своих последних статьях по этому вопросу Митчелл<sup>272, 273, 275</sup> высказывал мнение, что восстановительная сенсibilизация приводит к образованию агрегатов из двух соседних  $F$ -центров, а сернистая сенсibilизация — к образованию комплексов из ионов  $S^{2-}$  и вакантных галоидных узлов в подповерхностных участках областей светочувствительности. В дальнейшем эта теория разрабатывалась Стасивом<sup>370-375</sup> (см. также работу Пика<sup>312</sup> и § 10.2.3 (в)). Ото и Совенье<sup>161, 162, 165, 166</sup> высказали предположение, что в результате совместной сернистой и восстановительной сенсibilизации образуется подповерхностный комплекс из иона  $S^{2-}$ , соседнего  $F$ -центра и междоузельного иона серебра. Митчелл<sup>272, 273</sup> постулировал, что такой комплекс образуется на первой стадии образования скрытого изображения в кристаллах, сенсibilизированных сернистыми соединениями, а Стасив<sup>374</sup> связал его с полосами поглощения, возникающими в результате освещения смешанных кристаллов галогенидов серебра с сульфидом серебра при низких температурах.

Автор настоящего обзора был в значительной степени ответственен за развитие представлений об участии вакантных галоидных узлов в процессе химической сенсibilизации. Поэтому следует указать, что в настоящее время он считает, что экспериментальные данные по сернистой сенсibilизации кристаллов галогенида серебра, полученные методами фотографической технологии, лучше всего объясняются на основе предположения о простой соадсорбции молекул сульфида серебра или сульфида золота ( $Au_2S$ ) и атомов серебра или золота на поверхности областей светочувствительности. Последующая диффузия их в подповерхностные слои или вхождение в кристалл в результате осаждения новых слоев галогенида серебра представляется нам излишней<sup>276, 278</sup>. Это не означает, что развитая Стасивым<sup>376</sup> теория не приложима к рассмотрению фотохимических процессов в смешанных кристаллах галогенида и сульфида серебра в неустойчивом состоянии, создаваемом быстрым охлаждением от температуры выше  $400^\circ$  до комнатной температуры (см. § 10.2.3 (б)).

При добавлении к эмульсии роданоураата калия перед вторым созреванием по крайней мере некоторая часть адсорбированных молекул сульфида серебра превращается в молекулы сульфида золота  $Au_2S$  и все соадсорбированные атомы серебра превращаются в значительно более устойчивые атомы золота. Группы атомов серебра, связанные с молекулами желатины, частично замещаются на группы атомов золота. На этом мы закончим рассмотрение существующих рабочих гипотез о природе и распределении продуктов химической сенсibilизации. Функции химических сенсibilизаторов будут рассмотрены в § 7.

### 5.5. Антиувалирующие вещества и стабилизаторы

Участие активных мест типа уступов в химической сенсibilизации доказывается влиянием небольших примесей многих сильно адсорбируемых антиувалирующих веществ, например 2-меркаптобензимидазола, которые уменьшают скорость сернистой сенсibilизации, а в благо-



приятных условиях делают ее совершенно невозможной. Можно заключить, что эта группа антивуалирующих веществ<sup>41-43</sup> в результате собственной адсорбции препятствует адсорбции сернистых сенсibilизаторов в местах, близких к поверхностным уступам, занятым ионами серебра.

Важной функцией антивуалирующих веществ и стабилизаторов является уменьшение скорости образования вуали при хранении эмульсии. В этот период вуаль образуется в результате продолжения процессов образования атомов серебра на адсорбционных монослоях сульфида серебра в области светочувствительности. В § 7 будет показано, что группа из двух атомов серебра уже представляет собой субцентр скрытого изображения и поэтому эмульсия, подвергнутая совместной сернистой и восстановительной сенсibilизации или сенсibilизации золотом, является особо чувствительной к образованию вуали при хранении.

Проблемы стабилизации были исследованы Бирром<sup>41</sup>, который разработал новый класс весьма эффективных стабилизаторов — азаиндолизинов. Последние слабо адсорбируются на галогенидах серебра и по своим качествам превосходят применявшиеся до этого гетероциклические азотистые соединения<sup>40,44-46</sup>. Вуаль хранения образуется в результате адсорбции ионов серебра на атомах серебра или золота, связанных со слоем сульфида серебра. Источником этих ионов серебра служат междоузлия решетки галогенида серебра или комплексы между ионами серебра и молекулами желатины. Далее происходит переход электронов от молекул — восстановителей и образование субцентров скрытого изображения. Наиболее эффективными стабилизаторами являются вещества, препятствующие протеканию этих процессов путем образования более устойчивых комплексов с ионами серебра.

#### 5.6. Оптическая сенсibilизация, обусловленная химической сенсibilизацией

Явление расширения спектральной области светочувствительности фотографической эмульсии в сторону длинных волн в результате химической сенсibilизации известно уже много лет. Кэпстафф и Баллок<sup>70</sup> наблюдали появление чувствительности к красному свету в результате обработки эмульсии раствором бисульфита натрия, а Шепард<sup>350</sup> описал дальнейшие опыты Баллока, наблюдавшего сильную сенсibilизацию к далекой красной и инфракрасной области в результате обработки эмульсии сильно разбавленными растворами тиосульфата натрия и последующего образования сульфида серебра.

Исследования этой проблемы были начаты в лабораториях фирмы Агфа (Вольфен) в 1938 г.<sup>12, 96-101</sup> и продолжены в лабораториях фирмы Кодак (Рочестер)<sup>38, 39</sup>. В этих работах был установлен тесный параллелизм между спектральным распределением оптического поглощения за длинноволновым краем полосы собственного поглощения кристалла и светочувствительностью химически сенсibilизированных кристаллов в той же спектральной области. Как было указано в § 2.11, Амслер<sup>7</sup> обнаружил такую же спектральную зависимость для фототоков в бромосеребряных фотоэлементах, сенсibilизированных серебром. Отсюда следует, что та часть поглощения за полосой собственного поглощения, которая возрастает в химически сенсibilизированных эмульсиях во время второго созревания, обусловлена образованием серебра. Последнее должно находиться в состоянии, не способном к иницированию физического или химического проявления. Вероятно, оно присутствует в виде

очень мелких незаряженных групп из атомов серебра, механически связанных с молекулами желатины в слое толщиной  $\sim 40\text{\AA}$  над поверхностью областей светочувствительности и не находится в непосредственном контакте с галогенидом серебра.

Сульфид серебра и соадсорбированные атомы серебра на поверхностях областей светочувствительности также должны поглощать в длинноволновой области спектра. Ото и Совенье<sup>161, 165, 166</sup> полагают, что длинноволновое поглощение обусловлено комплексами типа, указанного в § 5.4, расположенными в подповерхностных слоях кристалла. С другой стороны, Ленинг, Сёзернс и Бурн<sup>245</sup> приписывают это поглощение комплексам гидроокиси серебра и комплексам между ионами серебра и молекулами желатина; однако присутствие таких комплексов в заметной концентрации в полностью стабилизированной фабричной фотографической эмульсии маловероятно.

## § 6. ОПТИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ КРАСИТЕЛЯМИ

### 6.1. Экспериментальные исследования сенсibilизации красителями

Химически несенсибилизированные чистые бромосеребряные эмульсии обладают крайне слабым оптическим поглощением и низкой светочувствительностью при длинах волн больше  $4900\text{\AA}$ <sup>165</sup>.

Как оптическое поглощение, так и светочувствительность расширяются до  $7000\text{\AA}$  в результате химической сенсibilизации при длительном втором созревании (§ 5.6).

Однако наиболее важный метод оптической сенсibilизации основан на адсорбции монослоев красителей на поверхности микрокристаллов галлоидного серебра. Молекулы красителя поглощают кванты света и передают энергию кристаллу. В результате протекают фотохимические реакции, которые не могут быть вызваны квантами той же энергии в отсутствие красителя. Выяснение механизма оптической сенсibilизации представляет интересную теоретическую проблему. Оптическая сенсibilизация красителями не зависит от различных видов химической сенсibilизации, рассмотренных в § 5.3.3 и 5.3.4, и распределение скрытого изображения в химически сенсibilизированных кристаллах не зависит от сенсibilизации красителем. За последние десять лет в этой области были достигнуты большие успехи. Этому вопросу посвящено несколько обзоров работ<sup>74,93,262,331,457</sup>.

Основными оптическими сенсibilизаторами являются цианиновые красители, обладающие компланарной группировкой основных гетероциклических ядер, связанных метиновым или полиметиновым мостиком. Большие успехи были достигнуты в установлении связи между структурой молекул красителя и их спектрами поглощения в разбавленных растворах. Эмпирическая зависимость между оптическим поглощением, природой гетероциклических ядер и длиной мостика детально исследовалась Брукером с сотрудниками, и в настоящее время основные факторы, определяющие положение полос оптического поглощения, установлены достаточно надежно<sup>56, 57, 59</sup>.

Необходимость компланарности гетероциклических ядер и метинового или полиметинового мостика для эффективной сенсibilизации<sup>354</sup> была подтверждена синтезами ряда красителей, в которых молекулы деформированы силами отталкивания между замещающими группами<sup>59</sup>. Такие красители сенсibilизируют слабо или же вообще не сенсibilизируют.

Молекулы красителя функционируют как эффективные оптические сенсibilизаторы только в адсорбированном состоянии на поверхностях микрокристаллов галогенида серебра. Уэст, Кэрролл и Уиткомб<sup>458,459</sup> измерили теплоты адсорбции ряда сенсibilизирующих красителей и нашли, что многие красители вытесняют адсорбированную желатину.

Хотя микрокристаллы галогенида серебра эффективно сенсibilизируются при адсорбции изолированных молекул красителя, практически важная оптическая сенсibilизация наблюдается при образовании агрегированных монослоев, в которых длинные и плоские молекулы красителей образуют пакеты, подобные колодам карт, в которых молекулы параллельны одна другой, адсорбированы длинными ребрами и наклонены под углом от 59 до 70° к поверхности кристалла<sup>353, 455</sup>.

Спектры поглощения молекул красителя изменяются в результате адсорбции: вместо широких полос поглощения, характерных для разбавленных растворов или малых покрытий поверхности, наблюдаются резкие полосы поглощения<sup>74,91,92,330</sup>. Такое необычное избирательное поглощение весьма существенно для многих практических целей, например для сенсibilизации эмульсий, используемых для получения цветных трехслойных пленок.

Однако с адсорбцией красителя в агрегированном состоянии связан один существенный недостаток, а именно сильное уменьшение эффективности сенсibilизации. Это объясняется сильной флуоресценцией агрегированных красителей и реэмиссией поглощенной энергии вместо ее передачи кристаллу и использования для фотолиза. Подобная резонансная флуоресценция, впервые обнаруженная Джелли<sup>202,203</sup> и Шейбе<sup>326-329</sup>, представляет редкое явление в жидких и твердых системах.

В таких условиях эффективность сенсibilизации может быть восстановлена до уровня, близкого к изолированным молекулам красителя путем совместной адсорбции других красителей или же родственных веществ, называемых суперсенсibilизаторами<sup>455, 456</sup>. Последние тушат флуоресценцию и увеличивают использование поглощенной энергии для фотохимической реакции. Комбинация красителя и суперсенсibilизатора существенна во всех случаях, когда краситель находится в агрегированном состоянии, и в патентной литературе имеется большое количество соответствующих рецептов. Уэст и Кэрролл<sup>455,456</sup> обнаружили, что несенсibilизирующие некомпланарные цианиновые красители, соадсорбированные с сенсibilизирующим красителем в агрегированных монослоях, могут тушить флуоресценцию и вместе с тем очень сильно снижать эффективность сенсibilизации. Такие красители названы антисенсibilизаторами. В то время как суперсенсibilизаторы повышают эффективность сенсibilизации путем повышения эффективности передачи энергии возбуждения от молекул красителя к кристаллу, антисенсibilизаторы по-видимому, поглощают и рассеивают энергию возбуждения в виде тепловой энергии. Антисенсibilизаторы не влияют на чувствительность эмульсии к свету из области собственной полосы поглощения галогенида серебра. В этом отношении они отличаются от десенсibilизаторов и от многих красителей, обладающих сильными десенсibilизирующими свойствами, особенно при адсорбции в агрегированном состоянии, и понижающих поверхностную светочувствительность в широком интервале длин волн<sup>93,365</sup>.

Лирмейкерс, Кэрролл и Стауд<sup>234</sup> установили наличие тесного параллелизма между оптическим поглощением адсорбированного красителя и спектральной чувствительностью эмульсии.

В дальнейшем экспериментальные исследования адсорбции, оптического поглощения адсорбированного красителя<sup>460</sup> и оптической сенсibil-

лизации были дополнены измерениями фотопроводимости эмульсий, сенсibilизированных красителями <sup>453-455</sup>. Уэст и Кэрролл наблюдали фотопроводимость при освещении сенсibilизированных красителем эмульсий в полосе поглощения красителя и доказали этим, что поглощение световых квантов красителем ведет к освобождению электронов в кристалле. Фототоки возрастают в результате коадсорбции суперсенсibilизатора и уменьшаются при введении антисенсibilизатора. Весьма тесный параллелизм между силой фототоков, наблюдаемых при одновременном присутствии суперсенсibilизаторов и антисенсibilизаторов, и светочувствительностью убедительно показывает, что в сенсibilизированных системах образуются электроны проводимости. Единственным неожиданным результатом этих экспериментальных исследований является обнаруженный Уэстом и Кэрроллом <sup>454</sup> факт, что фототоки не уменьшаются при обработке эмульсий десенсibilизирующими красителями, вызывающими очень сильное уменьшение поверхностной светочувствительности. Шепард, Ванзелов и Хэпп <sup>358</sup>, а также Амслер <sup>7</sup> в опытах по фотовольтаическому эффекту также обнаружили освобождение электронов при освещении окрашенных электродов серебро — бромид серебра в полосе поглощения красителя.

Фототоки в сенсibilизированных и несенсibilизированных красителями эмульсиях имеют такое же спектральное распределение, как и светочувствительность этих эмульсий, а сенсibilизация красителем не изменяет относительных количеств поверхностного и внутреннего скрытых изображений, образующихся при последующем освещении. Кларк и Митчелл <sup>79</sup> показали, что внутреннее скрытое изображение образуется с большей эффективностью в крупных химически несенсibilизированных кристаллических пластинках, поверхности которых покрыты адсорбционным слоем агрегированного красителя и суперсенсibilизатора.

Цианиновые красители не разрушаются во время освещения, следовательно, сенсibilизация красителями обусловлена переносом энергии возбуждения, а не электронов, от молекул красителя к кристаллу <sup>281, 182, 331</sup>. Если бы молекулы красителя выполняли какую-либо иную функцию, то следовало бы ожидать наиболее легкого разрушения неустойчивых инфракрасных сенсibilизаторов. Однако даже в этом случае Эггерт, Мейдинггер и Аренс <sup>102</sup> показали, что на одну молекулу разрушенного красителя приходится 160 атомов образующегося серебра при длине волны 9500 Å в 8 атомов при 10 500 Å. Все сказанное позволяет заключить, что имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные подтверждают гипотезу, согласно которой сенсibilизация красителями обусловлена переносом энергии возбуждения от красителя к кристаллу, а не переносом электрона, как это сначала принимали Герни и Мотт <sup>147</sup>, а затем опроверг Мотт <sup>291</sup>. В последнее время Нелсон <sup>297</sup> высказал мнение, что его экспериментальные исследования фотопроводимости адсорбированных слоев цианиновых красителей и определения работы выхода слоев красителей подтверждают прежнюю точку зрения Герни и Мотта. К такому же выводу на тех же основаниях пришли и другие авторы <sup>256, 298, 299</sup>. По нашему мнению, имеющиеся данные подтверждают точку зрения, высказанную Моттом в 1948 г., однако ясно, что эти две альтернативы все еще заслуживают внимательного рассмотрения.

## 6.2. Теория сенсibilизации красителями

Теория оптического поглощения цианиновых красителей разрабатывалась многими авторами. Кун <sup>231</sup> использовал одномерную модель свободного электронного газа для рассмотрения зависимости положения полосы поглощения от длины полиметинового мостика, а Моффит <sup>286</sup> предложил

квантовомеханическую теорию процесса поглощения. Переход молекулы красителя из основного  $\Sigma_g$ -состояния в возбужденное  $\Sigma_u$ -состояние имеет очень большую силу осциллятора. Симпсон<sup>361</sup> предложил участие метастабильного триплетного состояния в сенсibilизации красителями, и эта возможность рассматривалась также Умано<sup>425</sup>. Такая точка зрения пока еще не подтверждена экспериментально.

По-видимому, теория оптической сенсibilизации Франка и Теллера<sup>128</sup> (см. также<sup>127</sup>) правильна в своих основных чертах. Эти авторы приложили идеи Френкеля<sup>132</sup> о подвижных возбужденных состояниях (экситонах) в твердых телах к рассмотрению агрегированных состояний псевдоианинов, которые незадолго до этого были обнаружены Джелли и Шейбе. Последний<sup>329,330</sup> высказал предположение, что агрегаты представляют собой пакеты из большого числа молекул, по которым мигрирует экситон; энергия последнего может либо высветиться в виде резонансной флуоресценции, либо вызвать фотохимическую реакцию на несовершенстве решетки.

Франк и Теллер предположили, что поверхностная передача энергии, связанная с фотохимическим актом, может вызываться светом с длиной волны больше длинноволнового края собственного поглощения решетки галогенида серебра, но коэффициент поглощения такого света весьма мал. Эти авторы считают, что интенсивная полоса поглощения агрегированных молекул красителя на поверхности кристалла связана с образованием свободного экситона и что энергия возбуждения (т. е. энергия экситона) может быть передана кристаллу в местах несовершенств и далее вызвать фотохимический акт. Такой точки зрения придерживался также Мотт<sup>291</sup>. В последнее время Митчелл<sup>281,282</sup>, исходя из тех же самых принципов, предложил более детальный механизм оптической сенсibilизации, который вкратце будет здесь рассмотрен.

Низкоэнергетические переходы, участвующие в оптической сенсibilизации, происходят между занятыми электронными энергетическими состояниями с локализованными волновыми функциями, связанными с поверхностными ионами галоида или продуктами химической сенсibilизации, и свободными энергетическими состояниями, также с локализованными волновыми функциями, связанными с поверхностными ионами серебра. В отсутствие адсорбированных сенсibilизирующих красителей вероятность перехода ничтожно мала из-за весьма малого перекрытия электронных волновых функций начального и конечного состояний, обусловленного локализацией ионами молекул, участвующих в переходах, в изолированных точках вдоль краев поверхностных террас. Молекулы красителя адсорбированы вдоль и параллельно этим поверхностным террасам<sup>282</sup>, что обуславливает сильное перекрытие волновых функций электронов в основном и возбужденном состояниях и в начальном и конечном состояниях поверхностного перехода. В результате возрастает вероятность переноса энергии от молекул красителя к кристаллу и становятся возможными электронные переходы между ионами, расположенными вдоль краев поверхностных террас.

Все сказанное относилось к изолированным молекулам красителя, адсорбированным вдоль краев поверхностных террас. Теперь необходимо рассмотреть сенсibilизацию адсорбционными монослоями агрегированных молекул красителя. Уэст и Саундерс<sup>460</sup> исследовали спектры поглощения агрегированных монослоев на поверхностях крупных кристаллических пластинок бромида серебра в поляризованном свете и обнаружили сильный дихроизм. Такой результат согласуется с представлением об адсорбции красителя в виде длинных параллельных волокон, состоящих из молекул, перпендикулярных к оси волокна<sup>92</sup>. Зародыши для этих волокон, по-

видимому, образуются в результате адсорбции молекул красителя вдоль и параллельно краям поверхностных террас, так что оси волокон в агрегированных монослоях должны быть перпендикулярны к этим террасам. Шейбе и Кандлер<sup>332</sup> (см. также работу Дикинсона<sup>92</sup>) показали, что характерная для агрегированного состояния интенсивная узкая полоса поглощения наблюдается в случае, когда электрический вектор падающего света направлен вдоль осей волокон. При таком направлении электрический вектор перпендикулярен как к индивидуальным молекулам красителей в волокнах, так и к краям поверхностных террас, на которых эти волокна адсорбированы. Такая геометрия не благоприятна для фотохимических переходов, требующих направления осциллирующего электрического дипольного момента параллельно краю террасы. Этим можно объяснить низкую эффективность сенсibilизации агрегированным красителем сравнительно с изолированными молекулами того же самого красителя.

Многие сенсibilизирующие красители вытесняют желатину с поверхности кристаллов галогенида серебра и адсорбируются в непосредственном контакте с поверхностью. Оси индивидуальных волокон в агрегированных слоях красителя перпендикулярны к краям поверхностных террас, которые таким образом создают нарушения непрерывности: монослой красителя на одной стороне края смещен вдоль нормали к поверхности относительного монослоя на другой стороне края на отрезок, равный толщине одного слоя и он в решетке кристалла. Это смещение создает возмущение, повышающее вероятность фотохимического акта вдоль краев террасы за счет передачи энергии возбуждения от красителя. Несмотря на это, по указанным выше причинам эффективность сенсibilизации остается низкой. Для ее повышения необходима коадсорбция суперсенсibilизатора в слое агрегированного красителя.

Адсорбция суперсенсibilизаторов и антисенсibilизаторов вдоль и параллельно краям террас создает нарушения в монослое агрегированного красителя. В таком состоянии отдельные молекулы суперсенсibilизатора локализуют энергию возбуждения именно в том месте, где это необходимо для осуществления низкоэнергетического фотохимического акта и увеличения эффективности передачи энергии кристаллу. Антисенсibilизаторы поглощают и обесценивают (вследствие деградации) энергию возбуждения в тех же самых местах. Исходя из таких представлений, легко объяснить малость оптимального молярного отношения суперсенсibilизатора к сенсibilизатору. Суперсенсibilизатор должен быть адсорбирован только в отдельных местах, где он может выполнять свою основную функцию, а именно на линейных нарушениях в слое агрегированного красителя, т. е. вдоль краев поверхностных террас. С другой стороны, молекулы красителя — сенсibilизатора должны покрывать все плоскости террас. Процессы, протекающие после переноса энергии возбуждения от слоя красителя к кристаллу, будут рассмотрены в § 7.2.5

## § 7. ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

### 7.1. Общие замечания

#### 7.1.1. Теории образования скрытого изображения

Теории образования скрытого изображения, разрабатывавшиеся в течение последнего десятилетия, можно разбить на три группы в зависимости от того, какому из перечисленных ниже факторов при-

писывалась основная роль в химических и фотохимических процессах, определяющих светочувствительность фотографической эмульсии:

1) светочувствительным комплексам между желатиной и ионами серебра,

2) вакантным галоидным узлам и  $F$ -центрам,

3) несовершенствам в кристаллах и дефектам по Френкелю. Ленинг<sup>241-243</sup> и Бурн и Ленинг<sup>54</sup> на основании экспериментальных исследований гидрозолей бромида заключили, что скрытое изображение образуется в результате фотохимических процессов в светочувствительных комплексах желатина — ионы серебра. Образование таких комплексов зависит от концентрации ионов гидроксила, которые поэтому влияют на светочувствительность фотоэмульсий. Ленинг, Сезернс и Бурн<sup>245</sup> развили теорию явления и предложили двойственный механизм, согласно которому при освещении одновременно протекают фотохимические процессы в поверхностных комплексах и в кристалле галогенида серебра. Сезернс и Ленинг<sup>401,402</sup> наблюдали исчезновение сульфида серебра в результате некоторых химических реакций, протекающих при освещении химически сенсibilизированных жидких бромосеребряных эмульсий, и показали, что эти реакции не имеют места в присутствии акцепторов галоида, которые сами по себе не сенсibilизируют поверхность микрокристаллов. На основании этих экспериментов авторы заключили, что связывание освобождающегося галоида не является основной функцией сульфида серебра в формировании светочувствительности.

Однако согласно теориям второй группы указанной выше классификации захват дырок (т. е. атомов галоида) представляет собой одну из основных функций сульфида серебра (см. работы Стасива и Тельтова<sup>377</sup>, Митчелла<sup>269-273,275</sup>, Стасива<sup>368-376</sup>, Ото<sup>154,155</sup>, Ото и Совенье<sup>161,165,166</sup> и Чибисова<sup>76</sup>). В этих теориях принимается, что продукты химической сенсibilизации состоят из комплексов, образующихся в подповерхностных областях кристаллов галогенида серебра между вакантными галоидными узлами,  $F$ -центрами, двухзарядными ионами серы ( $S^{2-}$ ) и междоузельными ионами серебра. Эти теории рассматриваются в § 5.4 и § 10. 2.3 (б). В дальнейшем автор с сотрудниками показали, что имеющиеся экспериментальные данные не нуждаются в гипотезе об образовании продуктов химической сенсibilизации в подповерхностных участках кристалла. Они развили третью теорию образования скрытого изображения, в которой важную роль играет захват дырок адсорбированными монослоями сульфида серебра и химические и фотохимические свойства несовершенства кристалла<sup>272,274,276,277,280-282,284</sup>. Эта теория, имеющая надежную экспериментальную основу, будет рассмотрена в этой главе.

В этот период в разработке теории скрытого изображения участвовали Мотт<sup>291</sup>, Ото<sup>153</sup>, Ото и Совенье<sup>160</sup>, Зейтц<sup>343-345</sup> (см. § 4.5) и Бейкер<sup>16</sup>. Штейгманн<sup>390-393</sup> указал на свои старые работы в этой области. Этому вопросу посвящены обзоры Пика<sup>312</sup>, Васси<sup>494</sup>, Аренса<sup>10,11</sup>, Клейна<sup>220</sup>, Лакки<sup>251</sup>, Стасива<sup>376</sup>, Фризера и Клейна<sup>134</sup>, Митчелла<sup>279</sup> и Чибисова<sup>76</sup>.

#### 7.1.2. Промежуточные стадии образования центров скрытого изображения

Образование центров скрытого изображения протекает через ряд промежуточных стадий. Катц<sup>216,217</sup> и Уэбб<sup>446,447</sup> показали, что устойчивый центр скрытого изображения минимальных размеров состоит из двух атомов серебра. Такой центр был назван субцентром скрытого изображения<sup>24,25,450-452</sup>; в результате присоединения минимум одного атома серебра

субцентр превращается в нормальный центр скрытого изображения, который, таким образом, состоит из трех или более атомов серебра. Субцентр также образуется из более простого центра, названного нами «предцентром скрытого изображения»<sup>281, 282</sup>.

Поверхностные и внутренние центры скрытого изображения распределены по внешним и внутренним поверхностям областей светочувствительности. Внутреннее скрытое изображение не катализирует восстановления кристалла проявителем, пока не будет растворен лежащий выше слой галогенида серебра. Предцентры скрытого изображения не способны инициировать проявление. Они лишь временно существуют при освещении. Субцентр скрытого изображения отличается от центра скрытого изображения более длительным индукционным периодом, необходимым для его проявления (более подробно этот вопрос рассмотрен в § 8 и 11).

Эти свойства не были известны во время опубликования теории Герни и Мотта<sup>147</sup>, в которой механизм захвата электронов центрами светочувствительности рассматривался на основе известных физических свойств массивного серебра и сульфида серебра. Те новые факты, что в образовании центров поверхностного скрытого изображения участвуют адсорбированные молекулы, а не частицы сульфида серебра, и группы, состоящие менее чем из десяти атомов серебра, а не сотни и более, потребовали радикального пересмотра теории Герни — Мотта.

### 7.1.3. Замечания по теории образования центров скрытого изображения

В целом ряде статей, посвященных теории образования центров скрытого изображения, не обсуждались трудности, связанные с этой проблемой. Важные фотохимические процессы, приводящие к образованию скрытого изображения, протекают на центрах светочувствительности с большей вероятностью, чем в других местах кристалла. Так как в других неорганических кристаллах дырки и электроны обычно рекомбинируют на несовершенствах решетки с деградацией энергии возбуждения в тепловую энергию, то важно выяснить, почему этого не происходит в кристаллах галогенида серебра. Необходимо также объяснить, почему электрон проводимости, освобождающийся на поверхности кристалла при поглощении света молекулой сенсibilизирующего красителя, соединяется с ионом серебра в отдаленной точке кристалла, вместо того чтобы просто рекомбинировать с локализованным положительным поверхностным зарядом в точке своего освобождения.

Согласно принципу Герни — Мотта<sup>281, 282</sup> при образовании скрытого изображения происходит перемещение электронов и ионов серебра. В связи с этим возникает вопрос, почему эти электроны и ионы серебра образуют дискретные группы атомов серебра, а не ряд изолированных атомов. Герни и Мотт<sup>147</sup> предполагали, что дискретные группы образуются в результате захвата электронов проводимости центрами светочувствительности и последующего притяжения к отрицательно заряженным центрам междоузельных ионов серебра. Ниже мы покажем, что ни адсорбированные молекулы сульфида серебра, ответственные за сернистую сенсibilизацию, ни субцентры скрытого изображения не способны захватывать электроны проводимости и что поэтому необходимо предложить другой механизм.

Наконец, необходимо объяснить, почему уже образовавшиеся группы атомов серебра не являются просто центрами рекомбинации для электронов и дырок. Важность этого замечания можно оценить, если обратиться к лю-



бой схеме энергетических уровней, показывающей относительные положения занятых уровней в галогениде серебра и в частице серебра или центре светочувствительности. Подобные схемы применялись для рассмотрения образования поверхностного скрытого изображения или фотолитического серебра на основе теории Герни — Мотта (см., например, обзор Берга <sup>24</sup>). Если исходить из этих схем, то мы неизбежно приходим к выводу, что дырка, представляющая собой свободный уровень в заполненной зоне галогенида серебра, должна локализоваться на более высоком занятом уровне, связанном с центром светочувствительности или частицей серебра. Далее положительно заряженный центр притянет электрон и произойдет рекомбинация. Чтобы объяснить рост центров скрытого изображения до видимых групп из атомов серебра, необходимо предложить механизм, в котором указанная рекомбинация была бы невозможна.

Все перечисленные здесь вопросы и связанные с ними трудности будут рассмотрены в этом параграфе и в § 10.

## 7.2. Энергетические уровни кристаллов галогенидов серебра

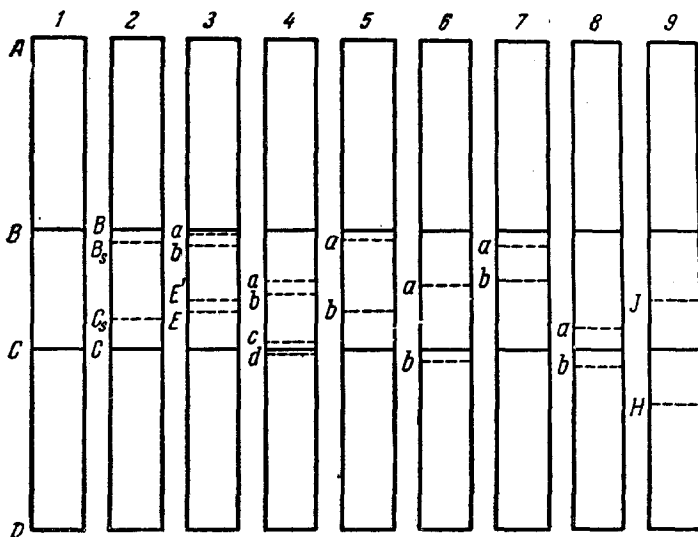
### 7.2.1. Энергетические уровни в объеме кристалла (см. рисунок)

Многие фотохимические свойства кристаллов галогенидов серебра удобнее всего рассматривать на основе схемы энергетических уровней <sup>281, 282</sup>. Валентные электроны ионов галоида занимают зону уровней между *C* и *D*; эта зона называется заполненной (или валентной) зоной кристалла, ее ширина равна около 3,5 эв. Глубина *AC* наивысших занятых уровней в этой зоне равна около 6 эв. Эта величина может быть определена экспериментально из спектрального распределения внешнего фотоэффекта с кристаллов чистого бромида серебра <sup>121, 404</sup>. Занятые уровни валентной зоны отделены запрещенной зоной *BC* от нижайших свободных уровней. Ширина этой зоны *BC* определяется экспериментально из длинноволновой границы внутреннего фотоэффекта (см. § 2.3 и 2.5); она найдена равной около 2,5 эв. Зона свободных энергетических уровней *AB* называется зоной проводимости. Электроны, находящиеся в этой зоне, за время своей жизни могут свободно мигрировать в кристалле и дрейфовать в электрическом поле. Ширина этой зоны *AB* есть электронное сродство кристалла, равное 3,5 эв.

*AC* и *BC* уменьшаются при увеличении концентрации ионов йода в смешанных кристаллах бромид — иодид серебра со структурой типа хлорида натрия. Это соответствует длинноволновому смещению края собственного поглощения кристалла.

### 7.2.2. Поглощение энергии в объеме кристалла

Кристалл галогенида серебра может поглощать энергию либо в виде электромагнитного излучения, либо в виде кинетической энергии электронов и ядерных частиц. Поглощение световых квантов вызывает переход электронов с занятых уровней в заполненной зоне *CD* на свободные уровни в зоне проводимости *AB*, так что каждый поглощенный квант создает дырку и электрон проводимости, которые независимо перемещаются по кристаллу. Поглощенный рентгеновский или  $\gamma$ -квант освобождает быстрый вторичный электрон, который далее отдает свою кинетическую энергию кристаллу с образованием большого числа пар: дырка — электрон проводимости. Такой же процесс имеет место при прохождении через кристалл ядерных частиц большой энергии.



Энергетические уровни, участвующие в образовании скрытого изображения в кристалле бромида серебра.

1—энергетические уровни в объеме кристалла:  $AB$ —зона проводимости,  $BC$ —запрещенная зона,  $CD$ —заполненная (валентная) зона.

2—локальные энергетические уровни на поверхностях кристалла:  $BB_s$ —группа свободных уровней, связанных с поверхностными ионами серебра;  $CsC$ —группа занятых уровней, связанных с поверхностными ионами галоида.

3—локальные уровни, связанные с молекулами сульфида серебра, адсорбированными по соседству с поверхностными ионами серебра:  $ab$ —акцепторные уровни, представляющие весьма мелкие ловушки для электронов проводимости;  $E'$   $E$ —группа наивысших занятых уровней, служащих ловушками для дырок.

4—локальные уровни, связанные с положительно заряженными молекулами сульфида серебра ( $Ag_2S^+$ ), адсорбированными по соседству с поверхностными ионами серебра:  $ab$ —нижайшие свободные акцепторные уровни, служащие ловушками для электронов проводимости;  $cd$ —наивысшие занятые уровни. Эти молекулы имеют короткое время жизни и их диссоциация сопровождается уходом иона серебра. Следует указать, что уровни, изображенные на схемах 3 и 4, относятся к молекулам сульфида серебра, адсорбированным по соседству с поверхностными ионами серебра, и поэтому являются наиболее глубокими уровнями этих молекул.

5—локальные уровни, связанные с субцентрами скрытого изображения ( $Ag_2$ ), адсорбированными по соседству с поверхностными ионами серебра:  $a$ —акцепторные уровни, служащие весьма неглубокими ловушками для электронов проводимости;  $b$ —наивысшие занятые уровни, служащие ловушками для дырок.

6—локальные уровни, связанные с положительно заряженными предцентрами скрытого изображения ( $Ag_3^+$ ), адсорбированными по соседству с поверхностными ионами серебра:  $a$ —акцепторные уровни, служащие ловушками для электронов проводимости;  $b$ —наивысшие занятые уровни, не способные захватывать дырки. Эти центры имеют весьма короткое время жизни и диссоциируют с потерей иона серебра.

7—локальные уровни, связанные с небольшими заряженными центрами скрытого изображения, адсорбированными по соседству с поверхностными ионами серебра:  $a$ —акцепторные уровни, служащие неглубокими ловушками для электронов проводимости;  $b$ —наивысшие занятые уровни, служащие ловушками для дырок.

8—локальные уровни, связанные с небольшими положительно заряженными центрами скрытого изображения ( $Ag_n^+$ ), адсорбированными по соседству с поверхностными ионами серебра:  $a$ —акцепторные уровни, служащие эффективными ловушками для электронов проводимости;  $b$ —наивысшие занятые уровни, не способные захватывать дырки.

9—энергетические уровни адсорбированной молекулы красителя:  $J$ —нижайший свободный уровень;  $H$ —наивысший занятый уровень.

Примечание: Схема уровней является не количественной, а чисто качественной и предназначена лишь для иллюстрации выводов, сделанных в результате исследования механизма образования скрытого изображения. Все группы локальных уровней охватывают широкий интервал энергий, однако соответствующие количественные экспериментальные данные в настоящее время отсутствуют.

Во всех перечисленных случаях дырки и электроны способны диффундировать в кристалле и дрейфовать в электрическом поле, обуславливая наблюдаемую на опыте фотопроводимость и импульсы тока (§ 2.5 и 2.6).

В кристаллах бромида серебра коэффициент диффузии электронов проводимости равен  $\sim 1 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , а время жизни равно  $\sim 10^{-5} \text{ сек}$  при комнатной температуре. Дырки обладают свойствами полярона<sup>2, 281, 282</sup> и имеют значительно меньший коэффициент диффузии — около  $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  при комнатной температуре.

Окамото<sup>305</sup> и Тутихаси<sup>424</sup> обнаружили максимумы оптического поглощения в области главной полосы собственного поглощения кристаллов хлорида и бромида серебра. Эти работы проводились на тонких пленках галогенида серебра, сублимированных на кварцевую подкладку, и пики поглощения, резкие при низких температурах, были приписаны образованию экситонов. Митчелл<sup>278, 279, 281, 282</sup> полагает, что при комнатной температуре фотохимические процессы, вызываемые экситонами, с одной стороны, и продуктами их диссоциации — электронами проводимости и дырками — с другой, не могут быть различены экспериментально. Поэтому ниже при рассмотрении образования скрытого изображения экситоны не учитываются.

Дырки и электроны проводимости диффундируют к внешним поверхностям и несовершенствам кристалла, где они захватываются локальными занятыми и свободными энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Рассмотрим природу этих поверхностных уровней.

### 7.2.3. Поверхностные энергетические уровни

Для отрыва электрона от поверхностного иона галоида и удаления его из кристалла необходима энергия меньше  $AC$ . Поверхностные ионы галоида создают группу  $CC_s$  локальных уровней в запрещенной зоне. Уровни, близкие к  $C_s$ , связаны с поверхностными ионами иода. При соединении электрона с поверхностным ионом серебра освобождается энергия больше, чем  $AB$ , т. е. поверхностные ионы серебра создают группу свободных уровней  $BB_s$  в запрещенной зоне. Глубина этих свободных уровней относительно дна зоны проводимости  $B$  недостаточно велика для захвата электронов проводимости поверхностными ионами серебра при комнатной температуре (§ 7.3). Захваченные в таких ловушках электроны имеют очень короткое время жизни и снова покидают их в результате термического возбуждения<sup>274, 281, 282</sup>.

Занятые уровни в группе  $CC_s$  являются более глубокими ловушками для дырок, чем уровни группы  $BB_s$  для электронов, и время жизни дырки, по-видимому, определяется временем ее диффузии от места образования до поверхности кристалла или до внутренней дислокации. Мы принимаем, что на начальных стадиях образования скрытого изображения дырки захватываются раньше электронов. Чтобы молекулы галоида могли покинуть кристалл, дырки должны захватываться на внешней поверхности последнего. Захват дырки происходит в результате перехода электрона с локального занятого поверхностного уровня группы  $CC_s$  на свободный уровень в заполненной зоне. Такой переход приводит к превращению группы  $(Ag^+X^-)$  на уступе в группу  $(Ag^+X)$  и появлению глубокого свободного локального поверхностного уровня в группе  $CC_s$ , связанного с избыточным ионом серебра на уступе. Кристалл оказывается в возбужденном состоянии, обусловленном наличием электрона в зоне проводимости и глубокого свободного поверхностного уровня в запрещенной зоне. Обсуждение этих вопросов будет продолжено в § 7.3.

#### 7.2.4. Поверхностные энергетические уровни, связанные с адсорбированными химическими сенсibilизаторами

Молекулы сульфида серебра, адсорбированные вдоль краев поверхностных террас или в виде поверхностных монослоев, создают локальные занятые электронные уровни в запрещенной зоне. На приведенной схеме энергетических уровней группа этих уровней обозначена через  $E'E$ . Ширина группы этих уровней, частично ответственных за длинноволновое смещение оптического поглощения химически сенсibilизированных кристаллов, зависит от мест адсорбции и конфигурации адсорбированных молекул сульфида серебра. Положение верхнего и нижнего уровней этой группы еще не определено, однако ширина группы не имеет существенного значения для дальнейших рассуждений.

Молекулы сульфида серебра обладают положительным электронным сродством, и наивысшие свободные уровни, отвечающие отрицательно заряженным состояниям ( $\text{Ag}_2\text{S}^-$ ), также могут быть указаны на схеме энергетических уровней. Даже при учете поляризации окружающей решетки отрицательно заряженной молекулой электронное сродство последней вряд ли превосходит 1,5 эв. Поэтому мы приходим к важному выводу, что свободные электронные уровни лежат выше дна зоны проводимости  $B$  и что, следовательно, адсорбированные молекулы сульфида серебра не могут захватывать электроны проводимости (см. также § 7.4.1 и пп. 3 и 4 схемы).

В группе  $E'E$  находятся наивысшие занятые уровни, связанные с адсорбированными молекулами сульфида серебра и представляющие собой более глубокие ловушки для дырок, чем уровни, связанные с ионами галоида на уступах и краях. После захвата дырки поверхностной молекулой сульфида серебра кристалл остается в возбужденном состоянии с электроном в зоне проводимости и низколежащим свободным уровнем в группе  $E'E$ , связанным с положительно заряженной молекулой  $\text{Ag}_2\text{S}^+$ . Рассмотрение этого вопроса будет продолжено в § 7.3.

#### 7.2.5. Оптические переходы с участием уровней в запрещенной зоне

В § 6.2 указывалось, что оптические переходы между локальными занятыми уровнями группы  $CC_s$  и локальными свободными уровнями группы  $BB_s$  имеют ничтожно малую вероятность из-за весьма незначительного перекрывания электронных волновых функций исходного и конечного состояний, что в свою очередь обусловлено пространственным разделением участвующих в переходах уступов вдоль краев поверхностных террас. Длинноволновое расширение оптического поглощения в результате адсорбции молекул сульфида серебра по соседству с уступами, занятыми ионами серебра, обусловлено увеличением перекрывания и вероятности перехода. Поглощение кванта света в этой спектральной области вызывает переход электрона с уровня группы  $E'E$  на уровень группы  $BB_s$ , откуда он может быть далее термически возбужден в зону проводимости. В результате образуется свободный уровень в группе  $E'E$ , соответствующий положительно заряженной молекуле  $\text{Ag}_2\text{S}^+$ .

Наивысшие занятые электронные энергетические уровни катионов сенсibilизирующих цианиновых красителей лежат по обе стороны уровня  $H$  (на 7—8 эв ниже  $A$ )<sup>291</sup>. Расстояние от  $H$  до нижайшего возбужденного уровня  $J$  обычно равно от 1,3 до 2 эв. Положение уровня  $H$  показывает, что красители не захватывают положительных дырок. Органические акцепторы галоида, заполненные уровни которых лежат в той же области, также не локализуют дырок. Этим можно объяснить, почему адсорбированные

красители и акцепторы галоида не ускоряют образования поверхностного скрытого изображения в химически несенсибилизированных эмульсиях.

Световые кванты возбуждают молекулу красителя, поднимая электрон с уровня  $H$  на уровень  $J$ . Свободный уровень  $H$  лежит ниже локальных занятых уровней запрещенной зоны, связанных с поверхностными ионами галоида или адсорбированными молекулами сульфида серебра, которые покрыты молекулами красителя, адсорбированными вдоль краев поверхностных террас. Поэтому электрон может перейти на уровень  $H$  с каково-либо занятого уровня группы  $CC_s$  или  $E'E$ , сообщая молекуле красителя отрицательный заряд и поднимая этим самым все связанные с ней энергетические уровни, включая  $J$ . Далее электрон переходит с  $J$  уровня на локальный уровень группы  $BB_s$ , связанный с поверхностным ионом серебра, откуда он термически возбуждается в зону проводимости  $AB$ . Таким образом, перенос энергии возбуждения от молекулы красителя на кристалл приводит к переходу электрона с занятого на свободный уровень в зоне проводимости. В результате в запрещенной зоне появляется низколежащий свободный уровень, связанный с поверхностными группами  $Ag^+X$  или  $Ag_2S^+$ , и электрон проводимости как и во всех рассмотренных выше случаях.

Таким образом, кристалл галогенида серебра приходит в одно и то же возбужденное состояние при поглощении энергии 1) в объеме кристалла, 2) молекулами химического сенсибилизатора, адсорбированными на поверхностях кристалла и 3) молекулами красителя-сенсибилизатора, адсорбированными на поверхностях кристалла, с последующей передачей энергии возбуждения кристаллу.

#### 7.2.6. Области светочувствительности

На областях светочувствительности имеет место максимальная поверхностная плотность локальных уровней в запрещенной зоне, связанных с ионами серебра и галоида на уступах и краях с адсорбированными молекулами сульфида серебра. На этих же областях с наибольшей вероятностью адсорбируются молекулы красителя. Хотя уступы на краях поверхностных террас обладают всеми свойствами, необходимыми для фотографической чувствительности ясно, что рассмотренные в этом параграфе фотохимические процессы с наибольшей вероятностью протекают на областях светочувствительности, где плотность уступов и краев больше, чем в других местах поверхности кристалла. Эти процессы приводят кристалл в возбужденное состояние с электроном в зоне проводимости и низколежащим свободным уровнем в запрещенной зоне. Этот уровень связан с избыточным ионом серебра по соседству с атомом галоида ( $Ag^+X$ ) или с положительно заряженной молекулой сульфида серебра ( $Ag_2S^+$ ). В результате поверхность области светочувствительности заряжается положительно, а компенсирующий ее отрицательный заряд создается электронами проводимости. В связи с этим возникает вопрос, почему электроны проводимости не захватываются низколежащими свободными уровнями с излучением флуоресценции или деградацией энергии возбуждения. Если бы это происходило, то квантовый выход фотохимического акта был бы крайне низок, что не соответствует опыту.

#### 7.3. Первичная стадия в образовании скрытого изображения

Выше было показано, что в исходном кристалле галогенида серебра отсутствуют эффективные ловушки для электронов, но всегда имеются относительно глубокие ловушки для дырок. Поэтому мы сначала рассмо-

трели захват дырок и должны теперь объяснить, почему захват дырки не сопровождается немедленным захватом электрона в том же самом месте.

Такая возможность будет исключена только в случае диссоциации частицы, образующейся в результате захвата дырки, и связанного с этим подъема низколежащего свободного уровня в положение, близкое к дну зоны проводимости. Наиболее вероятный механизм диссоциации состоит в том, что избыточный ион серебра, положительный заряд которого эквивалентен заряду дырки, перескакивает в междоузлие и диффундирует в решетку за промежуток времени, близкий к времени жизни электрона в зоне проводимости. Состояние диэлектрика на поверхности раздела благоприятно для перехода избыточного иона серебра в междоузлие: время перескока при комнатной температуре равно  $10^{-10}$  сек, а коэффициент диффузии равен  $1,2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>. Кроме того, Гримли<sup>143</sup> подсчитал, что изменение энергии, сопровождающее перевод иона серебра из бесконечности в междоузлие кристалла, составляет  $-3,1$  эв.

Эти данные указывают на возможность описанного механизма диссоциации<sup>281,282</sup> и позволяют заключить, что он приводит к подъему низколежащего свободного уровня, связанного с избыточным ионом серебра ( $\text{Ag}^+\text{X}, \text{Ag}_2\text{S}^+$ ), в положение неглубоких уровней захвата, связанных с междоузельными ионами серебра и лежащими на 0,08 эв ниже дна зоны проводимости  $B$ <sup>359,360</sup>. После ухода иона серебра в рассмотренных двух случаях остается (1) атом галоида по соседству с ионом галоида; их соединение дает отрицательный молекулярный ион  $\text{X}_2^-$  по соседству с уступом, занятым ионом серебра или (2) адсорбированная двуатомная молекула  $\text{AgS}^*$ ). Как междоузельный ион серебра, так и обе эти адсорбированные молекулы не способны захватывать электрон при комнатной температуре. Этим можно объяснить отсутствие немедленной рекомбинации дырки с электроном и особое положение в ряду светочувствительных веществ, занимаемое галогенидами серебра со структурой хлорида натрия, беспорядком по Френкелю и высокой подвижностью междоузельных ионов серебра.

Описанный выше фотохимический процесс представляет собой первичную стадию в образовании скрытого изображения. Эта стадия сводится к поглощению энергии кристаллом и освобождению электронов проводимости и равного числа междоузельных ионов серебра. Теперь следует рассмотреть соединение этих ионов с электронами, приводящее к образованию центров скрытого изображения; этот процесс мы будем называть вторичной стадией в образовании скрытого изображения.

Центры скрытого изображения образуются путем соединения ионов серебра с электронами в местах, расположенных по соседству с ионами серебра на уступах и краях на внешних поверхностях кристалла и на ступеньках (jog) и краях вдоль внутренних краевых дислокаций. Для понимания предложенного ниже механизма необходимо помнить, что эффективные локальные заряды этих поверхностных ионов серебра не равны вычисленным на основе модели идеального ионного кристалла типа хло-

\*) При встрече дырки с ионом  $\text{Br}^-$  на поверхностном уступе произойдет захват с образованием атома Br рядом с ионом  $\text{Ag}^+$  (т. е. образуется  $\text{Ag}^+\text{Br}$ ). Этот захват будет непрочным, поскольку известно, что при адсорбции  $\text{Br}_2$  на  $\text{AgBr}$  дырки диффундируют в объем кристалла. Если до ухода дырки (атома Br) соседний ион  $\text{Ag}^+$  перейдет в междоузлие решетки, то образуется сравнительно устойчивый молекулярный ион  $\text{Br}_2^-$ . Захват в этой же точке следующей дырки приводит к образованию молекулы  $\text{Br}_2$ , которая может либо покинуть кристалл (случай эффективного захвата дырок), либо явиться источником дырок, рекомбинирующих с электронами или окисляющих Ag-центры. (Прим. перев.)

рида калия. Поэтому в настоящей статье слово и о н набрано в разрядку в тех случаях, когда речь идет о поверхностном и о н е.

С точки зрения дальнедействующих электростатических взаимодействий с другими зарядами уступы и ступеньки имеют заряд, равный  $1/2 e$ , где  $e$  — заряд электрона. Однако глубина связанного с ними потенциального ящика, захватывающего заряды противоположного знака, уменьшается в результате поляризации. Это — весьма существенный фактор для веществ с частично гомеоплярной связью и высокой диэлектрической проницаемостью, например хлорида и бромида серебра. Ионизационный потенциал атома серебра значительно выше, чем атома щелочного металла (7,54 эв и около 5 эв соответственно). Поэтому ион серебра на уступе или ступеньке сильнее перекрывается  $p$ -орбитами соседних ионов галоида, что ведет к уменьшению глубины связанного с ионом серебра потенциального ящика, служащего ловушкой для электрона. Энергию взаимодействия иона серебра на уступе или ступеньке с электроном проводимости можно весьма приближенно оценить по уравнению  $W = -13,5Z^2/\epsilon^2$  эв, где  $Z = +1/2$ , а среднее значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  кристалла лежит между 8 и 13,3. Для  $W$  получаем значения между 0,05 и 0,02 эв. Эта оценка показывает, что и о н ы серебра на поверхностных уступах и ступеньках не могут служить устойчивыми ловушками для электронов проводимости при комнатной температуре.

При низких температурах концентрация междоузельных ионов серебра должна быть выше в непосредственной близости к поверхности и к линиям краевых дислокаций, чем в совершенных областях кристалла; это обусловлено уменьшением свободной энергии при переходе небольшой доли ионов серебра с уступов и ступенек в междоузлия. В результате образуется избыток уступов и ступенек, занятых ионами галоида, и на поверхностях кристалла, а также линиях краевых дислокаций образуется отрицательный заряд, который компенсируется диффузным объемным зарядом междоузельных ионов серебра. Структурно-чувствительная ионная проводимость при низких температурах частично обусловлена дрейфом этих междоузельных ионов в электрическом поле.

#### 7.4. Вторичная стадия в образовании скрытого изображения

##### 7.4.1. Предцентры скрытого изображения

В § 7.2.4 и 7.3 было показано, что как и о н ы серебра на поверхностных уступах или ступеньках, так и адсорбированные молекулы сульфида серебра не могут служить эффективными ловушками для электронов при комнатной температуре. В § 4.5 было указано, что неглубокий положительный потенциальный ящик, связанный с поверхностным и о н о м серебра, углубляется в результате приближения междоузельного иона серебра и превращается в эффективную ловушку для электрона проводимости<sup>272,274</sup>. Захват происходит путем втягивания электрона проводимости в пространство между поверхностным и о н о м серебра и междоузельным ионом серебра. Далее электрон присоединяется к поверхностному и о н у, образуя атом серебра, а возникающий при этом локальный отрицательный заряд компенсируется междоузельным ионом серебра. В результате образуется неустойчивый предцентр скрытого изображения, который представляет собой атом серебра, адсорбированный по соседству с и о н о м серебра на поверхностном уступе или ступеньке.

На основании опытов Уэбба<sup>446</sup> по температурной зависимости невязмозаместимости при низких освещенностях (§ 8.2) мы оценили, что тепловая

энергия диссоциации поверхностного и внутреннего предцентров скрытого изображения равна соответственно 0,77 и 0,65 эв. Диссоциация предцентра происходит путем перехода иона серебра в междоузлие. Для такого ионного процесса  $\tau_0$  в уравнении

$$\tau = \tau_0 \exp(W/kT)$$

равно  $10^{-12}$  сек. Отсюда среднее время жизни предцентров на внешней и внутренней поверхностях областей светочувствительности при комнатной температуре равно 24 и 0,2 сек соответственно.

Из этого следует, что для образования более устойчивого субцентра скрытого изображения необходимо, чтобы к предцентру присоединились второй электрон и второй междоузельный ион серебра, причем это присоединение должно произойти за время, не превышающее полное время жизни возбужденного состояния первого электрона. Последнее определяется временем «стоянки» электрона в предцентрах, поскольку его время жизни в зоне проводимости пренебрежимо мало сравнительно со временем стоянки. Если за это время кристалл не поглотит второй квант света и не освободится второй электрон и второй междоузельный ион серебра, то первый электрон и междоузельный ион серебра рекомбинируют с молекулами  $X_2^-$  или  $Ag S$ ; в этом случае восстанавливается исходное состояние кристалла и фотохимический акт не осуществляется. Если же второй квант света поглощается до момента диссоциации предцентра, образовавшегося при поглощении первого кванта, то дырка может быть захвачена либо второй молекулой сульфида серебра, либо молекулой  $X_2^-$  с образованием молекулы  $X_2$ , которая покидает поверхность кристалла и, возможно, реагирует с группами атомов серебра, взвешенными в желатине. В обоих случаях освобождаются второй электрон проводимости и междоузельный ион серебра, которые могут участвовать в образовании субцентра скрытого изображения.

Положительный потенциальный ящик, связанный с предцентром скрытого изображения, недостаточно глубок для захвата электрона проводимости при комнатной температуре. Его глубина может увеличиться в результате приближения междоузельного иона серебра. В этом случае происходит захват электрона, а его отрицательный заряд нейтрализуется междоузельным ионом серебра с образованием субцентра скрытого изображения. При таком механизме образование предцентров и субцентров скрытого изображения не сопровождается появлением локального отрицательного заряда, который мог бы притягивать дырки, находящиеся на больших расстояниях. Кроме того, при помощи такого механизма легко объяснить зависимость эффективности начальных стадий образования скрытого изображения от концентрации ионов серебра (§ 8.3).

Эффективность образования субцентров скрытого изображения зависит от среднего времени жизни предцентров скрытого изображения при данной температуре и от среднего интервала времени между последовательными актами поглощения квантов света. Меркер<sup>254</sup> измерил критические интервалы времени между поглощением квантов для четырех фабричных эмульсий Кодак и трех экспериментальных эмульсий. Для трех фабричных эмульсий этот интервал оказался равным 3 сек (0,72 эв), для четвертой—4 сек (0,725 эв). Для экспериментальной эмульсии в первичном химически несенсибилизированном состоянии он равен 4 сек для поверхностного скрытого изображения, возрастая до 6 (0,735 эв) и 10 сек (0,75 эв) в результате сернистой и восстановительной сенсибилизации соответственно. Критический интервал для скрытого изображения в первичной, сенсибилизированной серой и сенсибилизированной восстановлением эмульсиях равен соответственно 5 (0,73 эв), 4 и 3 сек. В скобках приведены



энергии диссоциации предцентров скрытого изображения, соответствующие значениям средних времен жизни, равным критическим интервалам между квантами. При расчете принималось, что период колебания  $\tau_0 = 10^{-12}$  сек.

Эти результаты показывают, что средние времена жизни предцентров скрытого изображения практически не зависят от химической сенсibilизации и имеют близкие значения для химически сенсibilизированных фабричных эмульсий и для поверхностного и внутреннего скрытого изображения в первичной эмульсии. Единственный вывод, какой можно сделать на основании этих результатов, состоит в том, что вторичный процесс в образовании скрытого изображения не зависит от методов сенсibilизации этих индивидуальных фабричных эмульсий и по существу одинаков для поверхностного и внутреннего скрытого изображения в первичной эмульсии. Критические интервалы времени, измеренные Меркером для поверхностного и внутреннего скрытого изображения, несколько отличаются от вычисленных на основе опытов Уэбба<sup>446</sup> по температурной зависимости невазимозаместимости для соответствующего скрытого изображения, однако такое расхождение не удивительно, если учесть возможные колебания детальных характеристик различных эмульсий. Все эти результаты подтверждают новую теорию светочувствительности и предложенный механизм вторичных процессов образования пред- и субцентров скрытого изображения. Они определенно не согласуются с основным положением теории образования поверхностного скрытого изображения Герни — Мотта, согласно которому продукты химической сенсibilизации представляют более глубокие ловушки для электронов, чем любые центры захвата в химически несенсibilизированных кристаллах.

#### 7.4.2. Поверхностные и внутренние субцентры скрытого изображения

Субцентр скрытого изображения состоит из двух атомов серебра, образовавшихся в результате двух последовательных актов по соседству с ионами серебра на внешней и внутренней поверхностях областей светочувствительности. Время жизни поверхностных субцентров является величиной порядка нескольких суток<sup>27, 63-66</sup>, тогда как для предцентров оно порядка нескольких секунд.

Субцентры создают группу занятых энергетических уровней в запрещенной зоне. Спектральная зависимость эффекта Гершеля (§ 9.2) показывает, что максимальная плотность уровней лежит около 1,54 эв ниже дна зоны проводимости. Поэтому субцентры могут захватывать положительные дырки, превращаясь в положительно заряженные предцентры, которые далее диссоциируют на междоузельные ионы серебра и электроны проводимости. Именно по этой причине поверхностное скрытое изображение не образуется в химически несенсibilизированных кристаллах. Оно может образоваться только после захвата дырок на поверхности кристалла и их удаления в виде молекул галоида. Поверхностные субцентры служат более глубокими ловушками для дырок, чем поверхностные ионы галоида. Поэтому пока на внешней поверхности имеются субцентры, вероятность образования молекул галоида остается малой. Междоузельные ионы серебра и электроны, химически эквивалентные молекулам галоида, которые действительно образовались и улетучились, соединяются на внутренних поверхностях областей светочувствительности, образуя внутреннее скрытое изображение.

Субцентр скрытого изображения не является устойчивой ловушкой для электрона при комнатной температуре; положительный потенциал-

ный ящик, обусловленный и о н о м серебра на соседнем уступе или ступеньке, недостаточно глубокий для устойчивого захвата, а электронное сродство пары атомов серебра не может превышать  $\sim 1,5$  эв.

#### 7.4.3. Химическая сенсibilизация и образование субцентров скрытого изображения

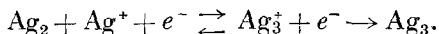
Основная функция молекул сульфида серебра при образовании скрытого изображения заключается в том, что они создают значительно большее, чем субцентры, число ловушек для дырок и поэтому предохраняют субцентры от регрессии. Эту функцию не способны выполнять адсорбированные акцепторы галоида, в которых наивысшие занятые энергетические уровни лежат ниже потолка валентной зоны кристалла. Этим объясняется неспособность акцепторов галоида сенсibilизировать эмульсию к образованию поверхностного скрытого изображения.

Если в промежутках и по краям монослоев сульфида серебра на областях светочувствительности адсорбированы атомы золота, то они могут соединяться с междоузельными ионами серебра и электронами проводимости. В этом случае субцентр может образоваться в результате поглощения микрокристаллом только одного кванта и исчезает невазимозаместимость при полном проявлении. Результаты, полученные Меркером<sup>254</sup>, показывают, что это условие не выполняется у многих фабричных эмульсий и что все группы из атомов серебра и золота, образующиеся при химической сенсibilизации, не способны захватывать междоузельные ионы серебра или электроны проводимости и тем самым влиять на вторичные процессы образования скрытого изображения. В этих эмульсиях зародыши, на которых междоузельные ионы серебра и электроны соединяются в центры скрытого изображения, образуются не во время химической сенсibilизации, а на начальных стадиях освещения в виде субцентров. Другие условия могут иметь место в мелкозернистых экспериментальных эмульсиях, подвергнутых максимально допустимой комбинированной сернистой и восстановительной сенсibilизациям. Природа образующихся при этом слоев сенсibilизатора рассмотрена в § 5.4. и 5.6. Такие эмульсии быстро вуалируются при хранении, и, возможно, что атомы серебра, которые могут соединяться с ионами серебра и электронами при освещении, соадсорбированы с молекулами сульфида серебра (см. § 5.4. и 8.3.). Во всяком случае, группы из атомов серебра, связанные с молекулами желатины, всегда способны реагировать с молекулами галоида, покидающими поверхность кристалла, уменьшая тем самым регрессию и повышая эффективность образования скрытого изображения.

#### 7.4.4. Образование и свойства центров скрытого изображения

Фотографические эмульсии, в которых субцентры скрытого изображения были созданы гиперсенсibilизирующей предварительной засветкой высокой интенсивности, не имеют области недодержек на характеристической кривой и не обнаруживают невазимозаместимости при низкой освещенности<sup>24</sup>. Отсюда мы заключаем, что субцентры превращаются в центры скрытого изображения в результате одного фотохимического акта и что центр скрытого изображения минимальных размеров состоит из трех атомов серебра.

Субцентр превращается в центр скрытого изображения при дальнейшем освещении кристалла. Он служит центром, на котором ионы серебра соединяются с электронами по схеме:



Сначала субцентр адсорбирует междоузельный ион серебра, а возникающий при этом положительный заряд нейтрализуется электроном проводимости. Однако субцентры не вполне устойчивы. При длительном хранении они диссоциируют на электроны и междоузельные ионы серебра, которые по приведенной схеме соединяются на других субцентрах, превращая их в центры скрытого изображения. Термически активированный процесс конденсации на внутренних поверхностях идет скорее, чем на внешних, где субцентры стабилизируются сульфидом серебра и желатиной. Его можно ускорить дополнительной засветкой. При этом некоторые субцентры захватывают дырки, или теряют электроны, и диссоциируют; междоузельные ионы серебра и электроны присоединяются к другим субцентрам, превращая их в центры скрытого изображения.

До сих пор мы рассматривали атомы серебра (предцентры скрытого изображения), пары атомов серебра (субцентры скрытого изображения) и группы из трех атомов серебра, вероятно, расположенных по вершинам треугольника (центры скрытого изображения), адсорбированные по соседству с поверхностными и о н а м и серебра. Эти группы увеличиваются в размерах в результате захвата электрона после того, как междоузельный ион серебра (компенсирующий заряд электрона) приблизится к группе или адсорбируется на ней. При таком механизме никогда не возникает локального отрицательного заряда, который мог бы притянуть дырку и рекомбинировать с ней, и, следовательно, отпадает затруднение, содержащееся в теориях Герни — Мотта и Зейтца (см. § 4.5.). Необходимо, однако, объяснить, почему центры скрытого изображения не захватывают положительные дырки. Действительно трудно предполагать, чтобы небольшие эффективные заряды и о н о в серебра на уступах и краях, где эти центры образуются, обеспечивали бы отталкивание дырок или захват электронов. Если бы локальные уровни, занятые валентными электронами центров скрытого изображения, лежали в запрещенной зоне выше  $S$ , то захват дырок был бы неизбежен. Образующийся при этом положительно заряженный центр притягивал бы электроны и, следовательно, центры скрытого изображения служили бы просто центрами рекомбинации дырок с электронами, что привело бы к сильному падению квантового выхода процесса дальнейшего выделения атомов серебра (см. § 7.1.3).

Необходимо также объяснить указанное в 7.1.1. значительное уменьшение индукционного периода проявления в результате превращения субцентров в центры скрытого изображения. Этот факт трудно было бы объяснить, если бы это превращение сводилось только к увеличению размера центра на один атом серебра.

Обе эти трудности отпадают, если предположить, что центры скрытого изображения, состоящие из трех атомов серебра, адсорбируют соседние поверхностные и о н ы серебра, превращаясь в положительно заряженные группы из четырех, расположенных в вершинах тетраэдра, атомов серебра, а вакантные узлы ионов серебра остаются по соседству для сохранения электронейтральности.

Положительный заряд понижает занятые энергетические уровни центров скрытого изображения под потолок заполненной зоны, поэтому эти группы отталкивают и не захватывают дырки. Они служат глубокими ловушками для электрона, а образующаяся после захвата последнего нейтральная группа восстанавливает свой положительный заряд в результате адсорбции второго иона серебра из соседнего поверхностного узла и образования второго вакантного узла иона серебра. Дырки захватываются не этими вакантными узлами и о н о в серебра, а другими локальными занятыми поверхностными уровнями в запрещенной зоне, а междоузельные ионы серебра дрейфуют от мест захвата дырок к центрам скрытого

изображения, нейтрализуя объемный заряд, создаваемый избыточными вакантными узлами ионов серебра.

Описанный механизм концентрирования атомов серебра, объясняющий образование небольшого числа дискретных центров скрытого изображения, может функционировать только после образования группы из трех или более атомов серебра. Для такой группы теплота адсорбции и она серебра из поверхностного узла достаточна велика, чтобы группа имела средний по времени положительный заряд в равновесии с кристаллом при комнатной температуре.

Более мелкие пред- и субцентры скрытого изображения не способны адсорбировать соседние поверхностные ионы серебра по такому механизму, и их рост зависит от приближения междоузельных ионов серебра и захвата электронов. С поверхностными ионами серебра связано большое число одинаковых потенциальных ящиков, и на этой стадии образования скрытого изображения эффекты концентрирования атомов серебра не наблюдаются. Положение изменяется после образования центров скрытого изображения, адсорбирующих ионы серебра и поэтому заряженных положительно. Положительный заряд понижает как свободные, так и занятые энергетические уровни центров относительно  $V$  и  $C$ . Эти уровни повышаются при нейтрализации положительного заряда захваченным электроном и снова понижаются при адсорбции следующего иона серебра. Таким образом, положительно заряженные центры скрытого изображения отталкивают дырки и служат глубокими ловушками для электронов. Эти центры играют роль центров концентрирования атомов серебра, как это было описано в теории фотолиза Герни и Мотта<sup>147</sup>, но с тем принципиально важным различием, что адсорбция иона серебра нейтральным центром предшествует захвату электрона.

## 7.5. Выводы

Суммируем решение трудностей, указанных в § 7.1.3. Молекулы и атомы химических сенсibilизаторов не захватывают электронов проводимости в отличие от того, как это обычно принималось ранее. Они захватывают дырки, а рекомбинация между образующимися при этом положительно заряженными центрами и электронами проводимости становится невозможной благодаря диссоциации центров и переходу избыточных поверхностных ионов серебра в междоузлия. В результате исчезают свободные уровни вблизи потолка заполненной зоны и появляются свободные уровни вблизи дна зоны проводимости, связанные с междоузельными ионами серебра. Следовательно, при комнатной температуре поглощение энергии в кристалле приводит к освобождению электронов проводимости и появлению эквивалентного числа междоузельных ионов серебра.

Ионы серебра в поверхностных узлах не захватывают электронов проводимости при комнатной температуре. Предцентры скрытого изображения, состоящие из атомов серебра, адсорбированных по соседству с поверхностными ионами серебра, образуются только, если глубина ловушек возрастает в результате тесного приближения к ним междоузельных ионов серебра. В этом случае электрон проводимости соединяется с междоузельным ионом серебра, образуя адсорбированный атом серебра или предцентр скрытого изображения, обладающий коротким временем жизни при комнатной температуре. Повторение описанного процесса приводит к превращению предцентров в более устойчивый субцентр скрытого изображения, состоящий из двух атомов серебра, адсорбированных по соседству с поверхностным ионом серебра. При таком механизме

на начальных стадиях образования скрытого изображения никогда не возникает локального отрицательного заряда, который мог бы притянуть дырку. Ясной становится также необходимость в избыточных ионах серебра (часть которых может присутствовать в виде диффузионного объемного заряда из междоузельных ионов серебра) для образования пред- и субцентров скрытого изображения. Отсюда же вытекает объяснение зависимости невзаимозаменяемости при низких освещенностях (см. § 8,2 и 8.3) от концентрации ионов серебра в системе.

Неустойчивость предцентров обуславливает образование дискретных групп из атомов серебра. Если за свое короткое время жизни предцентры не успеют превратиться в субцентры в результате повторения фотохимического акта, то они диссоциируют на электроны проводимости и междоузельные ионы серебра, которые рекомбинируют на центрах скрытого изображения, увеличивая тем самым размеры последних. В таких условиях образуется небольшое число крупных центров скрытого изображения.

Для объяснения того факта, что центры скрытого изображения и крупные видимые частицы серебра не являются центрами рекомбинации для дырок и электронов проводимости, мы постулировали, что при комнатной температуре группы из трех и более атомов серебра адсорбируют соседние поверхностные и о н ы серебра и поэтому заряжены положительно. Компенсирующий отрицательный заряд создается ближайшими вакантными узлами ионов серебра. Это понижает наивысшие занятые энергетические уровни центров под потолок заполненной зоны и поэтому эти центры не захватывают дырок.

В результате захвата электрона проводимости образуется незаряженный центр, который не оказывает дальнедействующее влияние (притяжение) на дырку. Вакантный узел иона серебра, который обычно не находится в ближайшем соседстве с центром, также не захватывает положительной дырки при комнатной температуре. Положительный заряд центра скрытого изображения восстанавливается в результате адсорбции нового поверхностного и о н а серебра. При этом образуется второй вакантный узел иона серебра. Дырка захватывается в некоторых других местах поверхности, а образующийся при этом междоузельный ион серебра диффундирует к центру скрытого изображения и соединяется с одним из вакантных узлов иона серебра, устраняя тем самым разность потенциалов, возникающую в результате захвата электрона и дырки в пространственно разделенных местах кристалла. Таким образом, предложенный детальный механизм полностью согласуется с принципом Герни — Мотта, описывающим фотохимические процессы в галогенидах серебра<sup>281, 282</sup>.

*(Продолжение и цитированная литература в следующем выпуске.)*