

Оценка оптимального размера плоских микрокристаллов галогенида серебра для повышения светочувствительности и разрешающей способности фотопленок

А. Х. Ципинова, Э. Х. Шериева

Рассмотрен метод синтеза плоских нанокристаллов галогенида серебра на желатиновой матрице методом двухструйной эмульсификации. Полученные кристаллы изучались с помощью атомно-силового микроскопа и оптического микроскопа Velomet. Формирование центров скрытого изображения на кристаллах галогенида серебра связано с наличием дефектов, на которых скапливаются ионы серебра, образуя кластеры. Учен факт, изменения напряжённости электрического поля кластера с увеличением числа атомов серебра в кластере. Приведены теоретические расчеты длины пробега фотоэлектронов до их захвата центрами скрытого изображения. Сделан вывод о том, что эмульсионные нанокристаллы, размеры которых достигают 25–50 нм, являются наиболее оптимальными с точки зрения светочувствительности и разрешающей способности.

Ключевые слова: микрокристаллы галогенида серебра, центр скрытого изображения, ЦСИ, нанокристаллы, двухструйная эмульсификация, длина пробега, светочувствительность.

Ссылка: Ципинова А. Х., Шериева Э. Х. // Прикладная физика. 2018. № 5. С. 77.

Reference: A. Kh. Tsypinova and E. Kh. Sherieva, Prikl. Fiz., No. 5, 77 (2018).

Введение

Как известно, уникальными свойствами по светочувствительности обладают галогениды серебра, которые пока не имеют аналогов в современной фотографии. Необходимость создания фотографических пленок на их основе, сочетающих в себе как высокую светочувствительность, так и высокую разрешающую способность диктует новый подход к изучению механизмов формирования и роста кристаллов с заданными гранулометрическими и светочувствительными характеристиками.

При синтезе кристаллов необходимо учитывать, что чем меньше кристалл, тем выше его разрешающая способность, но, с другой стороны, светочувствительность кристалла при уменьшении размеров кристалла падает практически до нуля.

Целью данной работы являлось определение оптимального размера плоских микрокристаллов

галогенида серебра для максимального повышения светочувствительности и разрешающей способности соответствующих фотопленок.

Постановка работы

Фотографические эмульсии на желатиновой матрице с плоскими микрокристаллами получены методом контролируемой двухструйной эмульсификации. Схема метода представлена на рис. 1.

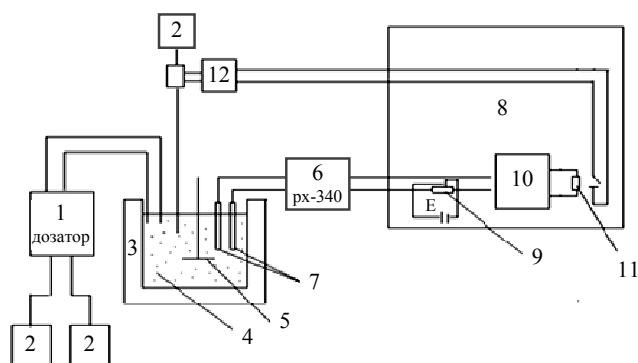


Рис. 1. Схема получения микрокристалла: 1 – дозатор; 2 – исходные растворы; 3 – ультратермостат; 4 – раствор желатины; 5 – мешалка; 6 – рН-метр; 7 – платиновые электроды; 8 – блок автоматического титрования; 9 – датчик конечной точки титрования; 10 – усилитель; 11 – реле, управляющий магнитным клапаном; 12 – магнитный клапан.

Ципинова Аминат Хажмусовна, доцент, к.ф.-м.н.
Шериева Эльвира Хусеновна, вед. инженер, соискатель.
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х. М. Бербекова.
Россия, 360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
E-mail: teuva.ella@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28 мая 2018 г.

© Ципинова А. Х., Шериева Э. Х., 2018

Постоянная скорость подачи растворов производилось с помощью дозатора 1, позволяющего подавать исходный раствор под давлением со скоростью $96 \pm 0,03$ мг/мин. Температура исходных растворов 2 в интервале температур $20 \div 80$ °С поддерживалась с помощью терморегулятора. Для равномерного распределения температуры в ультратермостате 3, находящаяся в нем жидкость 4 перемешивалась с помощью электродвигателя с мешалкой 5. Постоянные величины pH контролировались потенциометрически. Для этого использовался pH-метр 6. В качестве рабочего электрода применялся платиновый электрод 7, один конец которого соединялся со штепсельным контактом и через последний с pH-метром, а другой конец находился в рабочей ячейке.

При отклонении значения pH от заданного, блок автоматического титрования 11 дает сигнал на открытие электромагнитного клапана 12, и из емкости 2 в реактор поступает дополнительное количество раствора реагента. Нами синтезированы и исследованы плоские микрокристаллы бромида серебра.

Характеристики эмульсий

Полученные фотографические эмульсии с плоскими микрокристаллами бромида серебра изучались с помощью атомно-силового микроскопа и оптического микроскопа Velomet. На рис. 2 представлена фотография бромида серебра, полученная атомно-силовым микроскопом, где видны ступени роста с указанием размера в мкм. На рис. 3 представлена обзорная фотография микрокристалла (МК) бромида серебра, полученная с помощью оптического микроскопа. Как видно, при выращивании плоских МК методом контролируемой двухструйной эмульсификации имеется разброс по форме и размерам МК. Поэтому важной дальнейшей задачей является усовершенствования метода выращивания плоских МК с заданными морфологическими характеристиками для повышения светочувствительности и разрешающей способности фотоэмульсий.

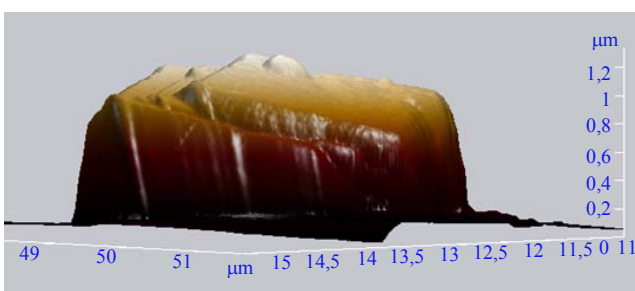


Рис. 2. Фотография микрокристалла AgBr, полученная с помощью атомно-силового микроскопа.

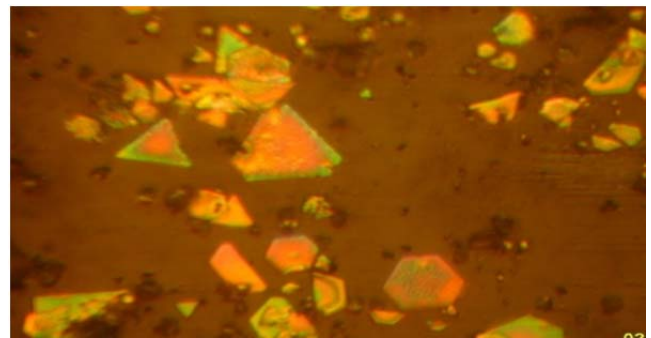


Рис. 3. Обзорная фотография микрокристаллов AgBr, полученная с помощью оптического микроскопа Velomet.

Как известно, фоточувствительность наночастиц связана с формированием и ростом центров скрытого изображения (ЦСИ). Микрокристаллы серебра с галогенами (AgHal) характеризуются наличием большого количества дефектов по Френкелю, представляющих собой наличие межузельных ионов серебра Ag_i^+ и соответствующих вакансий в узлах, что приводит к высокой ионной проводимости [1, 2]. При действии излучения на микрокристаллы AgHal образуются фотоэлектроны и фотодырки.

Исследование фоточувствительности эмульсий

Микрокристаллы подвергались экспозиции видимым светом в области поглощения бромида серебра, т. е. с длиной волны порядка 420 нм, в течение 1 мкс. После экспонирования фотоматериала часть микрокристаллов галогенида серебра, на которые подействовал свет, приобретают новое качество [8], что и обуславливает их восстановление в проявляющем растворе до металлического серебра (рис. 4).

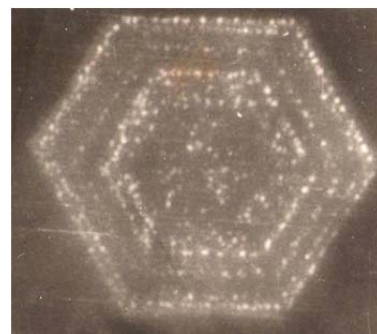


Рис. 4. Восстановление металлического серебра (автодекорирование микрокристалла бромистого серебра AgBr).

Формирование ЦСИ в основном происходит на поверхностных дефектах микрокристаллов, которые представляют собой изломы и ступени с Ag_i^+ и $+e/2$ зарядом [3] (рис. 5).

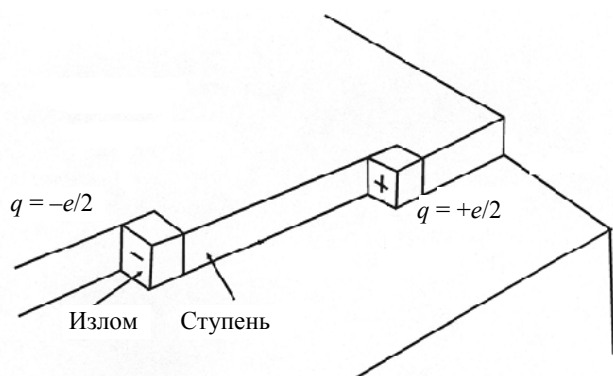
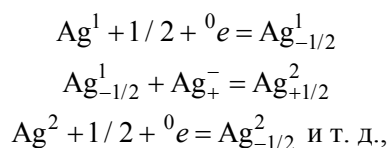


Рис. 5. Поверхность кристалла со ступенькой и изломом.

Захват электрона происходит благодаря согласованной диффузии к мелкой ловушке, причем как электрона проводимости, так и Ag_i^+ . После захвата электрона ловушка приобретает заряд $-e/2$ и теперь способна притягивать подвижные Ag_i^+ или фотодырки. После взаимодействия с Ag_i^+ центр приобретает вновь заряд $+e/2$, т. е. способен вновь притягивать электрон.

Рост центра происходит по следующей схеме:



где верхний индекс означает число атомов серебра, а нижний – заряд кластера.

Таким образом, представление о ловушке с дробным зарядом приводит к перемене знака заряда после каждого элементарного акта в процессе образования ЦСИ, что создает чисто электростатическую силу со стороны растущего центра. Это определяет как электронные, так и ионные процессы образования ЦСИ.

В современном фотографическом процессе общепризнано что при образовании кластера, состоящего из трех-четырех атомов серебра, они концентрируются в одну частицу [5, 10], образуя центр скрытого изображения и делая возможным проявление этого кластера. Следовательно, для образования ЦСИ требуется образование хотя бы 4–5 электронов в запрещенной зоне, причем каждый электрон должен генерироваться внутри области порядка длины пробега электрона до его захвата ловушкой [4].

Теоретические оценки

Для оценки оптимального размера кристаллов галогенида серебра, способных к эффективно-

му проявлению, рассмотрим механизм диффузии электронов и ионов серебра к дефекту на изломе, приводящий к формированию ЦСИ. Ранее в работах [6, 7] мы оценили размеры микрокристаллов AgHal без учета изменения размера ЦСИ.

В данной работе мы учитываем тот факт, что с ростом числа атомов серебра на ЦСИ, напряженность поля E , создаваемая кластером, будет меняться. Учтем изменение радиуса кластера по формуле из работы [9]:

$$R_{\text{кл}} = 0,9r_0\sqrt[3]{i}, \tag{1}$$

где r_0 – радиус атома серебра; i – число атомов в кластере. Тогда заряд, приходящийся на кластер можно представить в виде

$$q = \frac{1}{2} \frac{r_0 e}{R_{\text{кл}}}. \tag{2}$$

Напряженность поля, создаваемого растущим ЦСИ в кристалле галогенида серебра с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 10$, представим в виде

$$E = \frac{1}{7,2\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e}{\sqrt[3]{i} \cdot r^2}. \tag{3}$$

С увеличением числа атомов i в кластере напряженность поля E уменьшается, что приводит к уменьшению зоны действия кластера. Оценим длину пробега фотоэлектрона, до его захвата ЦСИ. Заряженный центр Ag_i^+ притягивает фотоэлектроны которые движутся к нему со скоростью

$$v = \mu E, \tag{4}$$

где $\mu = (50-100) \times 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В с})$ – дрейфовая подвижность электронов.

За время жизни t электрон проходит расстояние $dr = v(r)dt$, откуда получаем выражение:

$$t = \int_{r_0}^L \frac{dr}{v(r)}. \tag{5}$$

С учетом формул (3) и (4), получим длину пробега электрона в виде соотношения:

$$L = \sqrt[3]{\frac{\mu e t}{0,6\sqrt[3]{i}} + r_0^3}. \tag{6}$$

Для временного интервала $t = 10^{-10} \text{ с}$ расчеты по формуле (6) при различных значениях i дают следующие величины L , представленные в таблице.

Таблица

Оценка длины пробега электрона

Число атомов в кластере, i	Длина пробега, L [нм]
1	50,0
2	39,68
3	34,67
4	25,0

Заключение

Таким образом, полученные нами методом контролируемой двухструйной эмульсификации нанокристаллы соответствуют оптимальному размеру для получения высокой светочувствительности и хорошей разрешающей способности. Из полученных экспериментальных и теоретических рассуждений очевидно, что эмульсионные нанокристаллы, размеры которых достигают 25–50 нм ведут себя как светочувствительные фотографические единицы. Результаты, полученные по теоретическим построениям, соответствуют размерам МК (рис. 2), которые являются наиболее оптимальными в сочетании свойств светочувствительности и разрешающей способности фотоплёнок.

При больших размерах микрокристалла на одном микрокристалле будут формироваться несколько ЦСИ, и разрешающая способность будет

уменьшаться. Соответственно при уменьшении размеров плоских микрокристаллов меньше указанного будет падать его светочувствительность, в связи с ограничением числа электронов и ионов серебра необходимых для формирования ЦСИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. – Л.: Химия, 1980.
2. Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. – М.: 2000.
3. Гранзер Ф. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1986. Т. 31. № 2. С. 146.
4. Горяев М. К., Смирнов А. П. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2014. № 165. С. 52.
5. Мейклер П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического процесса. – М.: Наука, 1972.
6. Azizov I. K., Belimgotov B. A., Kardanova Z. I., Tsypinova A. Kh. // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. № 1. P. 9.
7. Азизов И. К., Белымготов Б. А., Карданова З. И., Ципинова А. Х. Фотохимический размерный эффект в нанокристаллах галогенида серебра. Известия КБГУ. Нальчик. 2011. Т. 1. № 3. С. 56.
8. Азизов И. К., Ципинова А. Х. // Вестник Дагестанского научного центра РАН. 2002. № 1. С. 37.
9. Резников М. А., Фок М. В. // Успехи научной фотографии. 1986. Т. 24. С. 143.
10. Чернов С. Ф. Образование новой фазы в системах с малым объемом. – Москва: Наука, 2001.

PACS: 68.03.Hj

Assessment of the optimal size of flat microcrystals of silver halide to increase the photosensitivity and resolution capability of films

A. Kh. Tsypinova and E. Kh. Sherieva

Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevskogo str., Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, 360004, Russia
E-mail: teuva.ella@mail.ru

Received May 28, 2018

The method of synthesis of flat nanocrystals of silver halide on gelatin matrix by two-jet emulsification is considered. The obtained crystals were studied using the atomic force microscope and the Velvet optical microscope. The formation of hidden image centers (CLI) on silver halide crystals is associated with the presence of defects on which silver ions accumulate, forming clusters. The fact of changes in the electric field of the cluster with an increase in the number of silver atoms in the cluster is taken into account. Theoretical calculations of the path length of photoelectrons before they are captured by the centers of the hidden image are presented. It is concluded that emulsion nanocrystals with sizes reaching 25–50 nm are the most optimal in terms of light sensitivity and resolution.

Keywords: microcrystals of silver halide, the latent image center (CLI), nanocrystals, double-jet emulsification, the path length, the light sensitivity.

REFERENCES

1. T. Kh. James, *Theory of the photographic process* (Leningrad, Chemistry, 1980) [in Russian].
2. B. I. Shapiro. *The theoretical principles of the photographic process*. (Moscow, 2000) [in Russian].
3. F. Granzer, *Journal of Scientific and Applied Photography and Cinematography* **31** (2), 146 (1986).
4. M. K. Gorjaev and A. P. Smirnov, *Izvestiya of the Russian State Pedagogical University*, No. 165, 52 (2014).
5. P. V. Meikler, *Physical processes in the formation of a hidden photographic process*. (Moscow, Nauka, 1972) [in Russian].
6. I. K. Azizov, B. A. Belingotov, Z. I. Kardanova, and A. Kh. Tsypinova, *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta*, No. 1, 9 (2013).
7. I. K. Azizov, B. A. Belingotov, Z. I. Kardanova, and A. Kh. Tsypinova, *Izvestiya KBSU* **1** (3), 56 (2011).
8. I. K. Azizov and A. Kh. Tsypinova, *Bulletin of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, No. 1, 37 (2002).
9. M. A. Reznikov and M. V. Fock. *Uspekhi Nauch. Fotograf.* **24**, 143 (1986).
10. S. F. Chernov, *Formation of a new phase in systems with small volume*. (Moscow, Nauka, 2001) [in Russian].