

МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

Л.В. Сотникова, Ю.Н. Афонькина, Б.А. Сечкарев

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия

Высококочувствительные галогенсеребряные фотографические материалы создают на основе однородных гетероконтактных микрокристаллов (МК) галогенидов серебра (AgHal), структура, состав и форма которых оптимизированы для более эффективного использования энергии светового потока. Варьирование структуры гетероконтактных МК открывает широкие возможности управления их физико-химическими свойствами. На стадии кристаллизации закладываются только потенциальные возможности получения высоких значений светочувствительности. Наиболее важными стадиями для эффективного формирования центров светочувствительности являются химическая (ХС) и спектральная сенсibilизации (СС). В результате этих процессов на МК формируются электроно- или дырочноакцепторные примесные центры (ПЦ), взаимодействующие со спектральными сенсibilизаторами (красителями). Эффективность их взаимодействия определяет уровень светочувствительности спектрально-сенсibilизированного фотографического слоя.

Особенностью строения гетероконтактных пластинчатых МК является наличие у МК поверхностей, отличающихся галогенидным составом. Следует ожидать различную эффективность ХС и СС AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ фаз в гетероконтактных пластинчатых МК. Поэтому настоящая работа посвящена изучению эффективности СС тиакарбоцианиновыми красителями (Кр) МК различного галогенидного состава (AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$) с ПЦ разной химической природы и разработке методики проведения ХС и СС для достижения максимальных сенситометрических характеристик фотографических слоев с гетероконтактными пластинчатыми МК.

Сложное строение гетероконтактных пластинчатых МК затрудняет исследование процессов их химической и спектральной сенсibilизаций, поэтому мы оптимизировали условия проведения СС на ПЦ различной химической природы, созданных при разных типах ХС для МК AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ отдельно.

Известно, что присутствие Кр на МК вызывает десенсибилизацию собственной све-

точувствительности AgHal. Эффективная СС осуществляется, когда наряду с высокой квантовой эффективностью генерации свободных фотоэлектронов Кр в МК AgHal не наблюдается десенсибилизация из-за преобладания процессов рекомбинации с участием окисленной формы Кр. Кроме того, процесс взаимодействия света со спектрально-сенсibilизированным AgHal может происходить по различным схемам, в зависимости от электроно- или дырочноакцепторных свойств ПЦ в AgHal и энергетических уровней спектрального сенсibilизатора. Поглощение света в AgHal приводит к генерации пары свободных носителей заряда, а при поглощении кванта света Кр образуется свободный электрон и локализованная дырка (окисленная форма Кр), которая может многократно регенерировать за счет акцепторных центров поверхности AgHal [1]. Т.о. повышение эффективности образования скрытого изображения в МК AgHal возможно при условии локализации фотодырок AgHal и Кр. Используя различные типы ХС, мы можем регулировать состав ПЦ, а варьируя галогенидный состав поверхности МК – влиять на их дисперсность и размер, тем самым изменяя электроно- и дырочноакцепторных свойства ПЦ. Учитывая дуализм свойств ПЦ необходимо сравнивать уровень светочувствительности химически- и спектрально-сенсibilизированных фотослоев для выявления преобладания электроно- или дырочноакцепторных свойств у ПЦ, образующихся при каждом типе ХС, для МК AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$.

Для исследования влияния химической природы ПЦ на эффективность СС тиакарбоцианиновыми Кр были синтезированы, методом двухструйной кристаллизации [2], дисперсии, содержащие кубические МК AgBr ($d=0,8\pm0,2$ мкм и $C_v=8\pm5\%$) и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ ($d=0,85\pm0,2$ мкм и $C_v=10\pm5\%$). В качестве спектральных сенсibilизаторов использовали следующие красители: Кр 1 – 3,3'-(□-оксиэтил)-5,5'-диметокси-9-этилтиакарбоцианин-п-толуолсульфонат; Кр 2 – соль 3,3'-ди-γ-сульфопропил-9-этил-5,5'-диметокситиакарбоцианинбетаина и 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианина; Кр 3 – соль 1,1'-

МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

диэтил-2,2'-хиноцианина и 3,3'-ди-(γ-сульфопропил)-9-этил-4,5-бензо-[4",5"-диметилтиено (2",3")]-тиадиазолокарбоцианинбетаин. ПЦ различной химической природы создавали на поверхности МК AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ в ходе сернистой, сернисто-золотой, восстановительной, восстановительно-золотой и смешанной ХС. Для этого дисперсии с МК AgBr или $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ выдерживали при температуре 55 °С с химическими сенсibilizаторами. Оптимальные концентрации сенсibilizаторов: при сернистой ХС – $\text{CNa}_2\text{S}_2\text{O}_3=5,4 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag; при сернисто-золотой ХС – $\text{CNa}_2\text{S}_2\text{O}_3=5,4 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag, $\text{CSnCl}_2=1,7 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag; при восстановительной ХС – $\text{CSnCl}_2=5,4 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag; при восстановительно-золотой ХС – $\text{CSnCl}_2=5,4 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag, $\text{CSnCl}_2=1,7 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag; при смешанной ХС – $\text{CNa}_2\text{S}_2\text{O}_3=5,4 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag, $\text{CSnCl}_2=1,7 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag, $\text{CSnCl}_2=5,4 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag. В зависимости от типа ХС варьировался химический состав ПЦ. В ходе проведения сенсibilизации одновременно, через равные интервалы времени, поливали фотографические слои с МК, содержащими ПЦ следующего состава: $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$, Ag_m , Ag_mAu_k , $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m\text{Au}_k$, и такие же образцы со спектральными сенсibilizаторами. Концентрация Кр в дисперсии составляла $6,2 \times 10^{-5}$ моль/моль Ag. Полученные фотографические слои подвергали сенситометрическим испытаниям, по результатам которых строили характеристические кривые и определяли сенситометрические характеристики фотографических слоев. На основании экспериментальных данных были вычислены значения абсолютного прироста светочувствительности (S), которые рассчитывали по формуле:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (1)$$

где S_1 – светочувствительность без Кр;

S_2 – светочувствительность с Кр.

Известно [3], что фотографические слои с МК AgBr уступают по светочувствительности фотографическим слоям с МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$. Фотопроект в МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ идет более эффективно, так как фотодырки захватываются и удерживаются иодид-ионами. Кроме того, с ростом концентрации иодид-ионов в AgBr уменьшается растворимость МК, и, следовательно, уменьшается концентрация участвующих в реакциях с химическими сенсibilizаторами ионов серебра. Поэтому, ПЦ, формирующиеся в результате одного типа ХС на поверхности МК различного галогенидного состава, могут иметь различный размер и дисперсность. Примесные центры одного химического состава, в зависимости от размера могут быть акцепторами электронов или акцепторами дырок, поэтому эффективность фотопроекта в МК может изменяться по мере укрупнения ПЦ в ходе ХС.

Влияние химической природы ПЦ на эффективность фотографического процесса в МК AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ можно видеть, проводя сравнительный анализ характеристических кривых фотографических слоев, полученных в ходе ХС различными сенсibilizаторами (см. рис. 1). Приведенные характеристические кривые соответствуют оптимальному времени созревания дисперсий.

По рисунку 1 видно, что уровень светочувствительности фотографических слоев с МК AgBr практически не зависит от типа ХС, только при восстановительной ХС происходит увеличение уровня оптической плотности вуали. Мы полагаем, что из-за отсутствия центров акцептирования дырок в МК AgBr примесные центры оказываются местами рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда, поэтому эффективность фотопроекта в МК AgBr низкая.

По рисунку 1 видно, что уровень светочувствительности фотографических слоев с МК AgBr практически не зависит от типа ХС, только при восстановительной ХС происходит увеличение уровня оптической плотности вуали. Мы полагаем, что из-за отсутствия центров акцептирования дырок в МК AgBr примесные центры оказываются местами рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда, поэтому эффективность фотопроекта в МК AgBr низкая.

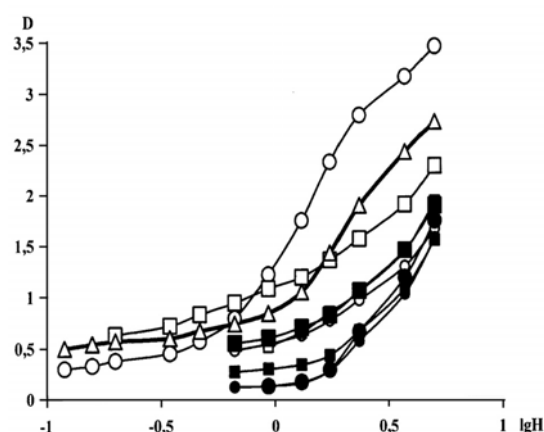


Рисунок 1 – Характеристические кривые химически-сенсibilизированных фотослоев с МК AgBr (черные маркеры) и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ (белые маркеры). Химический состав ПЦ: $\bullet$ $\circ$ – $(\text{Ag}_2\text{S})_n$; $\bullet$ $\circ$ – $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$; $\blacksquare$ $\square$ – Ag_m ; $\blacksquare$ $\square$ – Ag_mAu_k ; $\blacktriangle$ $\triangle$ – $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m\text{Au}_k$

Для МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ химическая природа ПЦ оказывает влияние на уровень светочувствительности фотографических слоев. Различная эффективность ПЦ на МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$

становится заметна благодаря присутствию иодид-ионов. Как было отмечено выше, в МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ фотодырки локализуются на иодид-ионах, а ПЦ, созданные в ходе ХС, акцептируют фотоэлектроны. Разделение носителей заряда приводит к повышению уровня светочувствительности фотографического слоя. Самыми эффективными акцепторами электронов являются $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$ ПЦ, образующиеся при сернисто-золотой ХС. Неэффективность восстановительной и сернистой ХС на МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ говорит об отсутствии акцептирования электронов $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ и Ag_m ПЦ, поэтому в этом случае ПЦ проявляют дырочноакцепторные свойства. Только в присутствии золотосодержащих ПЦ восстановительная и сернистая ХС становятся эффективными, т.к. ионы золота стабилизируют центры $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ и Ag_m . Согласно нашим данным, ПЦ $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m\text{Au}_k$, образующиеся при смешанной ХС, проявляют электроноакцепторные свойства.

На фотографических слоях с МК AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$, подвергнутыми спектральной сенсibilизации Кр-1, было продолжено исследование электроно- и дырочноакцепторных свойств центров $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$, Ag_m , Ag_mAu_k , $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m\text{Au}_k$. Для этого по экспериментальным данным были вычислены значения абсолютного прироста светочувствительности (S) по формуле 1. Результаты расчета S представлены на рисунке 2.

Сравнивая кривые изменения абсолютного прироста светочувствительности для фотографических слоев с МК AgBr и МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ (см. рис. 2) можно заключить, что для большинства ПЦ в ходе ХС эффективность формирования скрытого изображения увеличивается. Для фотографических слоев с МК AgBr обнаруживается значительное влияние химической природы ПЦ на эффективность фотографического процесса в присутствии спектрального сенсibilизатора (Кр 1). Как мы видели ранее (см. рис. 1), на МК AgBr химические сенсibilизации идут не эффективно, однако с учетом данных, представленных рисунке 2 а, становится понятно, что причина неэффективности ХС МК AgBr заключается не в том, что химические сенсibilизаторы не создают эффективных ловушек для электронов.

Полученный результат указывает на необходимость акцептирования не только электронов, но и фотодырок. Электроны, генерируемые при поглощении Кр акцептируются ПЦ в МК AgBr , при этом локализованные дырки Кр не окисляют скрытое изображение.

На МК AgBr спектральная сенсibilизация эффективна на $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$ и Ag_mAu_k ПЦ. Рост эффективности СС с увеличением времени восстановительно-золотой ХС говорит о том, что укрупняющиеся со временем ХС Ag_mAu_k центры акцептируют электроны лучше.

Кривая изменения абсолютного прироста светочувствительности от СС на МК с $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$ ПЦ имеет излом, что говорит о резком изменении акцептирующей способности ПЦ $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$ в процессе ХС. Рост эффективности можно связать с формированием Ag_m составляющей в центрах $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$. Наибольшая эффективность СС для МК AgBr достигается на Ag_mAu_k ПЦ.

На МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ наибольший прирост светочувствительности от СС происходит на ПЦ $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$ и $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m\text{Au}_k$. Центры $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ и Ag_m на МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ оказались не эффективными акцепторами электронов в присутствии Кр, полученный результат согласуется с данными рисунка 1.

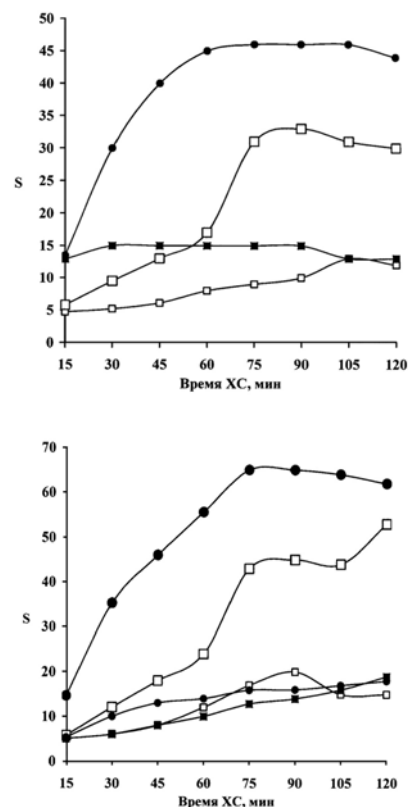


Рисунок 2 – Кинетика изменения абсолютного прироста светочувствительности (S) от времени формирования ПЦ (а – МК AgBr , б – МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$). Химический состав ПЦ: $\square$ – $(\text{Ag}_2\text{S})_n$, $\square$ – $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$, $\blacksquare$ – Ag_m , $\bullet$ – Ag_mAu_k , $\bullet$ – $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m\text{Au}_k$.

МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

При восстановительной ХС на поверхности МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ образуются Ag_m центры малого размера, которые не могут эффективно акцептировать фотоэлектроны. Исходя из хода зависимости, можно видеть, что эффективность восстановительной сенсibilизации растет со временем ХС, можно полагать, что причиной роста является укрупнение ПЦ. Из-за уменьшения растворимости МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ центры Ag_mAu_k также мало эффективны. Кривая изменения абсолютного прироста светочувствительности СС на ПЦ $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m$ имеет несколько участков, что говорит об изменении химического состава и размера примесных центров во время проведения ХС. Наибольший прирост светочувствительности от СС на МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ позволяет получить смешанная ХС. Центры $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Ag}_m\text{Au}_k$ обладают наилучшей способностью акцептировать электроны в присутствии красителя.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что для эффективной СС МК AgBr необходимо проводить восстановительно-золотую ХС. Для МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ высокую эффективность СС можно ожидать после сернисто-золотой ХС. В присутствии растворителя (тиосульфата натрия) эффективность восстановительной ХС МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ увеличивается.

Полученные выводы были проверены на примере Кр 2 и Кр 3. На рисунке 3 приведены характеристические кривые спектрально-сенсibilизированных фотографических слоев с МК AgBr и $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$. Характеристические кривые приведены для примесных центров, образованных при сернисто-золотой и восстановительно-золотой ХС.

Из данных рисунка 3 видно, что большая эффективность СС на фотослоях с МК AgBr наблюдается после использования восстановительно-золотой ХС, а на фотослоях с МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ лучший результат получен после сернисто-золотой ХС. Результат полностью согласуется с данными, полученными для СС Кр 1.

На фотографических слоях с МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$, используя Кр 2 и Кр 3, были проведены сравнительные исследования эффективности СС для ПЦ, созданных в ходе проведения сернисто-золотой и смешанной ХС (см. рисунок 4). Кроме того, ПЦ, образующиеся при смешанной и сернисто-золотой ХС, позволяют получать одинаково высокий прирост светочувствительности от СС (см. таблица 1) на МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$.

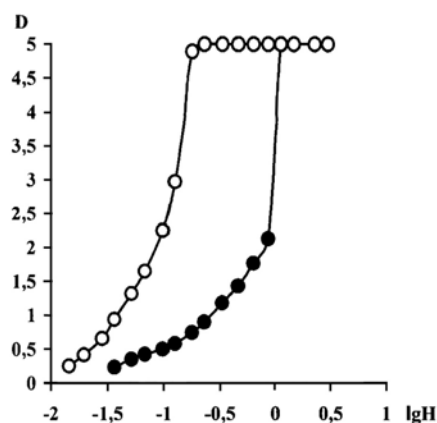
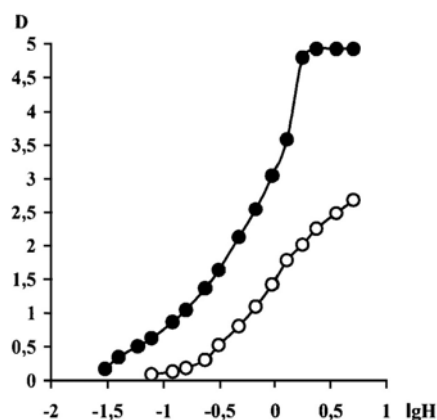


Рисунок 3 – Характеристические кривые спектрально-сенсibilизированных (Кр 2) фотослоев с ПЦ $(\text{Ag}_2\text{S})_n\text{Au}_k$ (o) и Ag_mAu_k (•): а – МК AgBr , б – МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$.

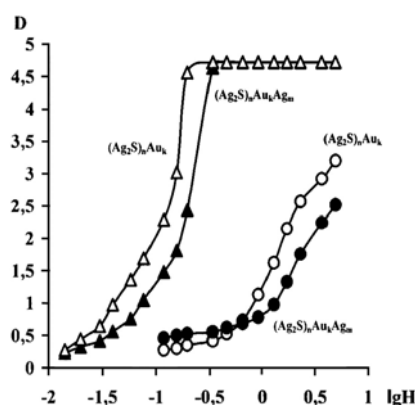


Рисунок 4 а – Характеристические кривые спектрально- и химически сенсibilизированных фотослоев с МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$

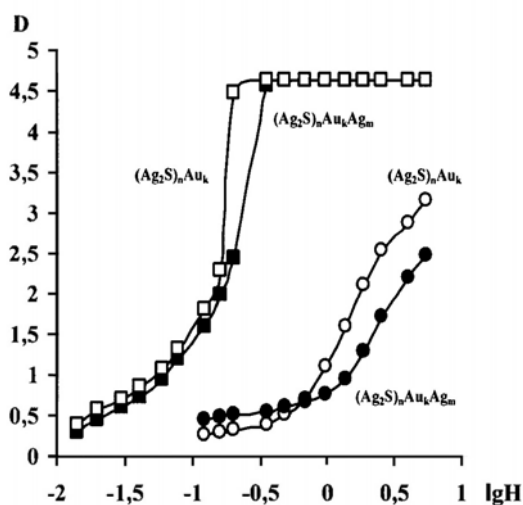


Рисунок 4 б – Характеристические кривые спектрально- и химически sensibilizированных фотослоев с МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$: а – Кр 2; б – Кр 3. Тип ПЦ указан на графиках

Обобщая полученные экспериментальные данные можно заключить, что для достижения максимальных сенситометрических характеристик на спектрально-сенсibilizированных фотографических слоях с гетероконтakтными пластинчатыми МК необходимо использовать смешанную ХС.

Таблица 1 – Сенситометрические характеристики спектрально-сенсibilizированных фотографических слоев с МК $\text{AgBr}_{0,96}\text{I}_{0,04}$

Тип ХС	Спектральный сенсibilizатор	Сенситометрические характеристики			Абсолютный прирост светочувствительности	
		$S_{0,85}$	D_0	$D_{\max}$	$\Delta S_{\text{кр}2}$	$\Delta S_{\text{кр}3}$
сернисто-золотая	Кр 2	200	0,27	>5	188	
	Кр 3	160	0,42	>5		144
смешанная	Кр 2	130	0,22	>5	124	
	Кр 3	160	0,31	>5		150

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. – 672 с.
2. Бреслав Ю.А., Пейсахов В.В., Каплун Л.Я. // Успехи научной фотографии. – 1986. – Т.24. – С. 5.
3. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 288 с.