

РАЗВИТИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОКОНТАКТНОГО ТИПА

Б.А. Сечкарев, Т.А. Ларичев, Л.В. Сотникова, Ф.В. Титов, Е.В. Просвиркина, Д.В. Дягилев, А.П. Проценко, К.А. Бодак, А. Б. Абишева, А.А. Владимиров

Статья представляет обзор основных направлений работы и достижений лаборатории исследования фотографических процессов КемГУ. Большое внимание уделено рассмотрению вопросов кристаллизации гетероконтактных систем и оптимизации в них физико-химических процессов. Представлены результаты исследования кристаллизации и фотосвойств эпитаксиальных систем на основе AgCl. Затронуты проблемы получения микрокристаллов с модифицированными гетеропереходами. Показана роль примесных ионов в матрице AgHal на протекание фотопроцесса.

Материалы для регистрации электромагнитных излучений на основе AgHal продолжают достаточно широко использоваться в различных областях науки и техники. Несмотря на интенсивное развитие цифровых средств записи оптической информации, галогенсеребряная фотография во многих сферах либо незначительно утратила свои позиции, оказывая серьезную конкуренцию, либо занимает лидирующую позицию, как, например, при получении твердых копий, которые по соотношению цена/качества не имеют равных. Частотно-контрастные характеристики и соотношение чувствительность/разрешающая способность AgHal-фотографических материалов значительно выше, чем у сопоставимых по себестоимости электронных аналогов. Однако, уровень чувствительности современных материалов далек от теоретически возможного. Это обусловлено недостаточной изученностью взаимосвязей структуры и состава регистрирующих сред с процессами, протекающими при взаимодействии излучений различных энергий с твердым телом. Вследствие этого невозможно контролировать процессы перераспределения носителей зарядов и образования стабильных продуктов взаимодействия электромагнитного излучения с микрокристаллами. В области физики и химии фотографического процесса к настоящему времени созданы основы подходов к решению этих задач - разработаны методы создания галогенидосеребряных микрокристаллов гетероконтактного типа. Использование гетероконтактных систем:

- Позволяет разделить фотоиндуцированные носители заряда, тем самым, снижая

процессы рекомбинации и увеличивая квантовый выход фотопроцесса.

- Позволяет управлять процессом локализации образования центров скрытого изображения, что приводит к значительному повышению фотоотклика.
- Повышает эффективность спектральной сенсibilизации.

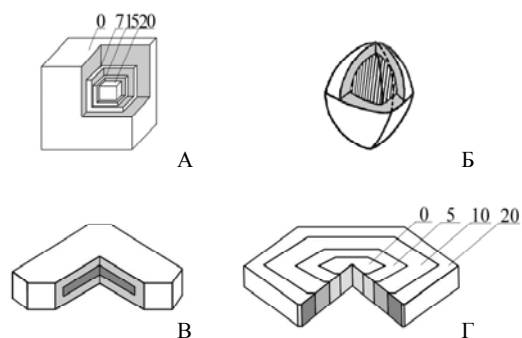


Рис. 1. Схемы МК типа «ядро-оболочка». Цифрами указана концентрация AgI (мольн. %) в фазе AgBr(I): а – кубический МК; б – октаэдрический МК; в – плоский МК с внутренним ядром AgBr(I); г – плоский МК с латеральными оболочками

Все это позволило создать фотографические эмульсии с микрокристаллами AgHal, обладающими светочувствительностью в 4-6 раз превышающей чувствительность микрокристаллов, традиционно используемых при изготовлении фотоматериалов. В настоящей статье на основе анализа экспериментальных результатов по исследованию фотопроцесса в гетероконтактных системах, проведенных авторами, рассмотрены пути создания наукоемких технологий получения фотографических материалов нового

графических материалов нового поколения для широкого спектра использования.

Совершенствование методики производства фотографических материалов закономерно привело к началу использования в светочувствительных слоях сначала монодисперсных изометрических микрокристаллов, а затем и гетерофазных изометрических микрокристаллов типа «ядро-оболочка». При этом было обнаружено, что использование подобных систем позволяет осуществить давнюю мечту специалистов в области фотографической химии, а именно, контролировать протекание процесса формирования изображения на каждой его стадии. Предложенные для решения локальных задач данные системы проявили целый ряд неожиданных свойств, которые смогли произвести поистине революционные улучшения потребительских свойств коммерческих фотоматериалов, и стали источником целого ряда принципиально новых направлений поиска в области, как фундаментальной науки, так и технологии.

Итак, исторически первой, работоспособной системой гетероконтактного типа в галогенидосеребряной фотографии стали изометрические микрокристаллы типа «ядро-оболочка» (рис.1 а, б).

На современном этапе развития фотографической технологии существуют, по меньшей мере, два способа изготовления эмульсии типа «ядро-оболочка». По первому [1], методом управляемой двухструйной кристаллизации синтезируют монодисперсные ядровые МК. По завершении процесса кристаллизации поверхности ядровых МК могут быть подвергнуты различным видам обработки, таким как химическая, сенсibilизация, вуалирование, стабилизация одного или нескольких типов граней. Затем возобновляется процесс кристаллизации без образования новой фазы. Поскольку МК растут равномерно и медленно, толщина наружной оболочки, покрывающей ядро, задается расходом AgHal на втором этапе роста. Галогенидный состав ядра и оболочки может быть идентичен, или различен.

По второму способу, смешиваются две эмульсии, одна из которых имеет зерна очень малого размера, и выдерживаются некоторое время при повышенной температуре. При этом за счет Оствальдовской рекристаллизации галогенид серебра МК меньшего размера переносится к большим зернам с образованием оболочки [1, 2]. Нарастивание оболочки вторым способом обеспечивает более мягкие

условия роста и, тем самым, позволяет получить более однородные по галогенидному составу и толщине оболочки. Оба эти способа позволяют создавать на поверхности МК «ядровой» эмульсии центры светочувствительности различной природы: S; S+Au; Ag с последующим наращиванием оболочки AgHal с любой желаемой толщиной. Такая методика представляет возможность изменять и горизонтальное (т.е. число и размеры), и вертикальное (глубина залегания) распределение внутренних центров светочувствительности.

Еще в конце 70-х гг. XX в. появились патентные публикации, указывающие на то, что в прямопозитивных системах типа «ядро-оболочка» с ядром из бромида серебра и оболочкой из бромодида с содержанием иодида свыше 6 мольн. % не требуется специальной химической сенсibilизации ядер для создания на них электроноакцепторных центров. Этот эффект большинство специалистов объясняет исходя из механизма так называемой «полупроводниковой сенсibilизации», впервые предложенного и детально исследованного Леви [3].

Впоследствии Бандо с сотрудниками исследовал некоторые характеристики МК двойной структуры, состоящие из ядра $\text{AgBr}_{0,9}\text{I}_{0,1}$ и AgBr -оболочки и обнаружил, что фотоэлектроны, генерируемые в ядре, могут принимать участие в формировании поверхностного СИ также эффективно, как и в оболочке [4]. Эти результаты позволили сделать вывод об эффективности использования МК с различными галогенидными составами ядра и оболочки. МК типа «ядро-оболочка» сравнивались с однородными МК различного галогенидного состава (AgBr ; $\text{AgBr}_{0,95}\text{I}_{0,05}$; $\text{AgBr}_{0,9}\text{I}_{0,1}$). Оптические свойства первых и однородных МК AgBr оказались очень близки, а фотографическая чувствительность МК типа «ядро-оболочка» была выше, чем однородных МК AgBr . Авторы, на основе проведенных экспериментов по исследованию формирования СИ, сделали вывод о том, что фотоэлектроны, генерируемые в ядре или оболочке, могут в равной мере участвовать в образовании поверхностного СИ.

Таким образом, в случае практической реализации вышеприведенных схем появляется возможность реально управлять перемещением в микрокристаллах фотоиндуцированных носителей зарядов. Развитие гетерофазных систем типа «ядро-оболочка» наглядно продемонстрировало огромные возможности, которые дает использование достижений фундаментальных наук при созда-

РАЗВИТИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОКОНТАКТНОГО ТИПА

нии фотоматериалов нового поколения.

Новые вызовы времени потребовали дальнейшего совершенствования фотографических свойств систем гетерофазного типа. В настоящее время данный процесс протекает, по меньшей мере, по нескольким направлениям. Одним из наиболее перспективных является использование таблитчатых микрокристаллов типа «ядро-оболочка» (рис. 1 в, г и рис. 2).

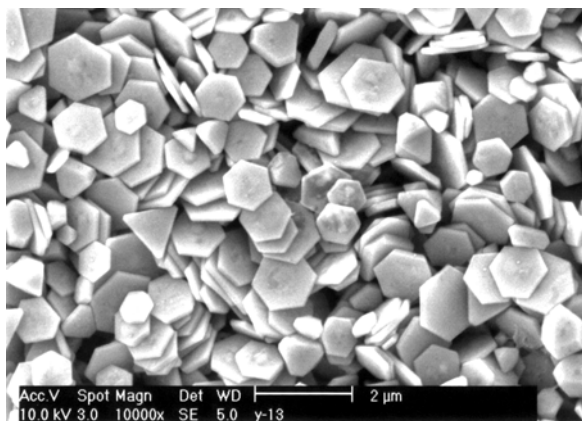


Рис. 2. Электронная микрофотография фотоэмульсионных плоских микрокристаллов типа «ядро-оболочка»

Таблитчатые кристаллы галогенидов серебра обладают рядом уникальных свойств, которые определяют их преимущество по сравнению с микрокристаллами других форм. Именно это обстоятельство обуславливает их широкое применение в современных коммерческих фотоматериалах. Однако не следует забывать, что предварительно специалистам в области фотографической химии пришлось решить целый ряд проблем принципиального характера, мешающих в полной мере использовать все положительные стороны таблитчатых кристаллов.

Одной из таких проблем являлось быстрое снижение светочувствительности с увеличением среднего эквивалентного диаметра таблитчатых кристаллов свыше 1,5 мкм. Как известно, в крупноразмерных кристаллах невозможно обеспечить эффективный захват всех генерируемых при экспонировании фотоэлектронов на единственном центре светочувствительности из-за ограниченной длины пробега этих самых фотоэлектронов. Как следствие, в крупных кристаллах возникает несколько центров концентрирования фотолитического серебра, конкуренция между которыми снижает общую эффективность фотопроцесса. Частично проблема мо-

жет быть решена при использовании эпитаксиальных систем, в которых количество и расположение центров светочувствительности регулируется положением эпитаксиальных наростов.

Другая проблема была связана с низкой эффективностью спектральной сенсibilизации таблитчатых кристаллов. Выраженная десенсибилизация имела место уже при заполнении только 10% поверхности кристаллов молекулами красителей. Данное явление было обусловлено формированием протяженных J-агрегатов, непосредственное взаимодействие которых с центрами светочувствительности приводило к разрушению последних.

Было установлено, что решение вышеупомянутых проблем в комплексе возможно при использовании в качестве регистрирующих элементов фотослоя гетерофазных таблитчатых микрокристаллов с латеральными оболочками переменного галогенидного состава (T-Ln-кристаллов). Детальное исследование закономерностей формирования и роста подобных МК, а также их фотосвойств было проведено сотрудниками Кемеровского госуниверситета [5].

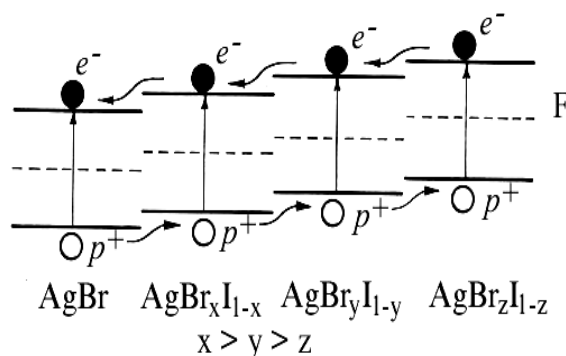


Рис. 3. Зонная схема гетероконтakтного перехода для T – кристалла AgBr с латеральными оболочками AgBr(I)

Эффект направленной трансляции фотоиндуцированных носителей зарядов наблюдался уже при различии в концентрации AgI в составе контактирующих фаз в 2% (рис. 3). Это позволяло получать таблитчатые кристаллы с размером порядка 3-5 мкм, в которых образующиеся фотоэлектроны транслировались в ядровую область, где и захватывались на центрах светочувствительности.

Отличительной особенностью T-Ln-кристаллов является выход границы раздела фаз на поверхность. Было обнаружено, что

образующиеся при химической сенсibilизации примесные центры также локализуются в этой области, что позволяет дополнительно увеличить эффективность формирования центров скрытого изображения, и, кроме того, снизить количество добавок, вводимых в эмульсию на стадии химического созревания.

Показано также, что, варьируя галогенидный состав (содержание иодида) в таблитчатом кристалле, можно осуществлять эффективный контроль процесса проявления (в т.ч. и цветного, без использования DIR-компонент).

Одним из известных способов повышения эффективности фотопроцесса в МК AgBr(I), является использование МК с угловыми эпитаксиями AgCl.

Для того чтобы повысить квантовую эффективность фотопроцесса и светочувствительность МК, необходимо ограничить число центров СИ. Возможность контролировать локализацию СИ впервые была продемонстрирована на примере фотографических эмульсий, содержащих эпитаксиальные МК AgCl/ β -AgI [6]. Эти кристаллы содержали субстрат β -AgI с эпитаксом AgCl.

При экспонировании таких эпитаксиальных кристаллов фотоэлектроны, индуцируются преимущественно в β -AgI-фазе и транслируются к малым эпитаксиальным наростам AgCl-фазы, где они и образуют СИ. Этот процесс позволяет разделять фотоэлектроны и дырки, вследствие чего уменьшается их рекомбинация. Кроме того, более растворимая AgCl-фаза должна селективно химически сенсibilизироваться.

Эпитаксиальные системы AgBr/AgCl, AgBr(I)/AgCl по сравнению с обычными изометрическими и Т-кристаллами AgHal обладают целым рядом преимуществ. Энергетические расчеты зонных схем показывают, что поскольку относительное положение дна зоны проводимости AgCl находится выше дна зоны проводимости AgBr, то фотоэлектроны, генерированные в бромиде серебра, не могут транслироваться через гетерокontakt к AgCl-фазе [7].

Однако, эти две фазы, приведенные в эпитаксиальный контакт, из-за различий в структуре решеток имеют довольно высокую концентрацию дислокаций на границе гетероконтакта, которые способны заряжаться положительно и служить ловушками для фотоэлектронов.

На рис. 4 приведены некоторые возможные структуры эпитаксиальных систем, а на

рис. 5 – электронные микрофотографии реальных эмульсионных эпитаксиальных МК.

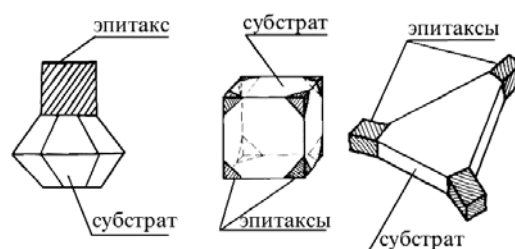


Рис. 4. Типы эпитаксиальных микрокристаллов AgHal

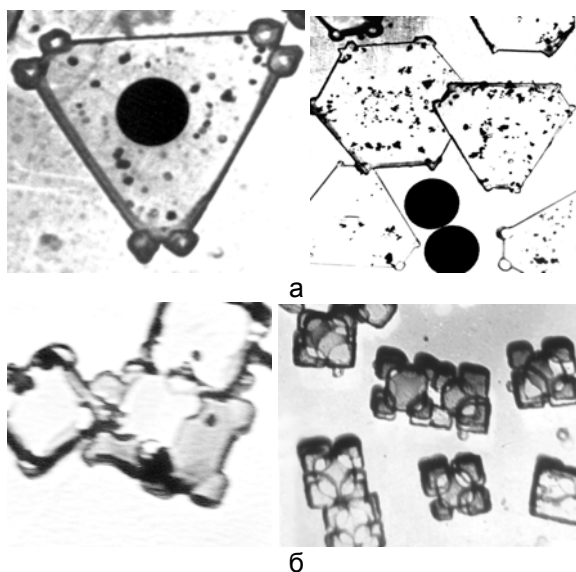


Рис. 5. Электронные микрофотографии угольных реплик изометрических микрокристаллов AgBr с угловыми эпитаксиями AgCl: а – Т-кристаллы; б – изометрические МК

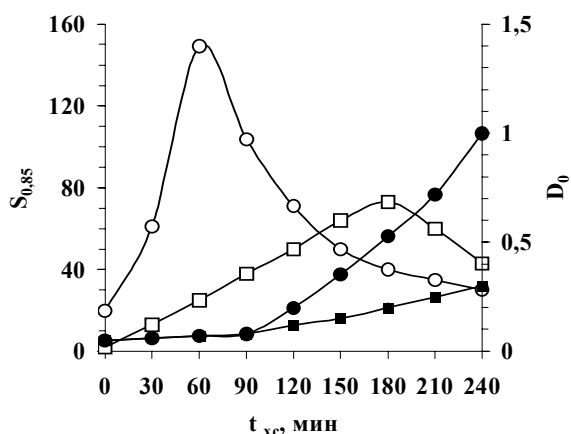


Рис. 6. Зависимость светочувствительности $S_{0,85}$ и оптической плотности вуали D_0 от времени сенсibilизации: 1 – (D_0), 2 – ($S_{0,85}$) – субстратные МК; 3 – (D_0), 4 – ($S_{0,85}$) – МК с эпитаксиями AgCl

Как установлено нами кинетика ХС субстрата – основная эмульсия с Т-кристаллами

РАЗВИТИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОКОНТАКТНОГО ТИПА

AgBr с конвертированной йодидом поверхностью основных граней, и эпитаксиальной эмульсии, как видно из рисунка 6, протекают различно. Значение максимальной светочувствительности у эпитаксиальных систем в 2 раза выше, чем у субстрата при неизменном уровне оптической плотности вуали.

Как указано выше Т-Ln-кристаллы представляют собой фотографические элементы, в которых путем организации структуры создаются условия для целенаправленной межфазовой трансляции фотоиндуцированных носителей зарядов и увеличения эффективности формирования ЦСИ. Поэтому, Т-Ln-кристаллы AgBr/AgBr(I) позволяют получать светочувствительность в несколько раз более высокую, чем Т-кристаллы AgBr. Однако, при контакте фаз, различающихся галогенидным составом, возникает изгиб энергетических зон, приводящий к образованию барьера, осложняющего перенос фотоиндуцированных носителей заряда и уменьшающего эффективность формирования ЦСИ. Кроме того, наличие этого барьера приводит к усилению рекомбинации электронов и дырок в зоне гетероконтакта, вследствие кинетических затруднений перехода фотоэлектронов через гетероконтакт, что особенно сказывается при экспонировании с высокой освещенностью.

Возможно ли каким-либо образом препятствовать протеканию нежелательных процессов в зоне гетероконтакта?

Одним из вариантов может быть уменьшение подвижности дырок в AgHal, что может способствовать увеличению количества фотоэлектронов, успевающих миновать гетероконтакт, образовать ЦСИ. Достигнуть эту цель можно путем введения в МК примесных ионов (допирования), способствующих акцептированию фотодырок, и тем самым приводящим к уменьшению процессов рекомбинации в зоне гетероконтакта и увеличению эффективности процесса концентрирования фотолитического серебра для Т-Ln-кристаллов.

В работах [8] установлено, что существенное улучшение сенситометрических характеристик эмульсионных слоев возможно при допировании Т-Ln-кристаллов ионами кадмия.

Особенно обращает на себя внимание тот факт, что такие МК чувствительны к местоположению примесных ионов. Характеристическая кривая эмульсионного слоя состава AgBr/AgBr(I) имеет область соляризации при высокой освещенности. При введении в

зону гетероконтакта или в фазу AgBr(I) ионов Cd(II) изменяется вид характеристической кривой в области больших экспозиций: эффект соляризации исчезает, кроме того, в 1,5 – 2 раза возрастает коэффициент контрастности (рис. 7). Очевидно, что эффект соляризации обуславливается усилением процессов электронно-дырочной рекомбинации, снижающей эффективность процессов образования ЦСИ.

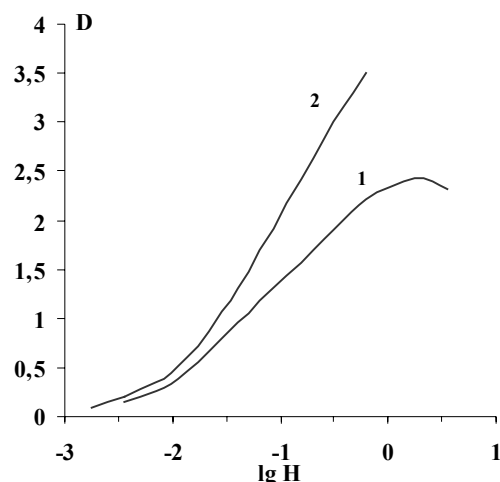


Рис. 7. Характеристические кривые фотослов на основе: 1 – Т – МК состава AgBr/AgBr_{0,96I_{0,04}}; 2 – Т – МК состава AgBr/AgBr(Cd)Br_{0,96I_{0,04}}

Модификация гетероперехода введением ионов Cd(II) приводит к изменению соотношения количества электронов, участвующих в образовании ЦСИ и количества электронов, рекомбинирующих с дырками в пользу образования СИ.

Таким образом, на основании результатов проведенных экспериментов была выбрана оптимальная схема введения ионов кадмия в матрицу Т-Ln-кристаллов AgBr/AgBr(I) — в зону гетероперехода.

Возможен также другой способ модернизации гетероперехода: создание локальных энергетических уровней в запрещенной зоне AgHal способных к временному акцептированию фотоэлектронов. В качестве таких центров способны выступать ионы Ir^{3+} , в работе [9] было показано, что наличие этих ионов в решетки AgHal приводит к образованию локальных энергетических уровней в запрещенной зоне. Временное акцептирование электронов на иридиевых центрах приводит к увеличению времени жизни фотоэлектронов, а значит и снижению пиковых концентраций в зоне гетероконтакта и растягиванию по времени стадии образования ЦСИ. Это приводит к меньшей деконцентрации ЦСИ при больших

освещенностях, и как следствие снижению отклонения от закона взаимозаместимости (рис. 8), что приводит к стабильности фотосвойств материала при любых условиях экс-

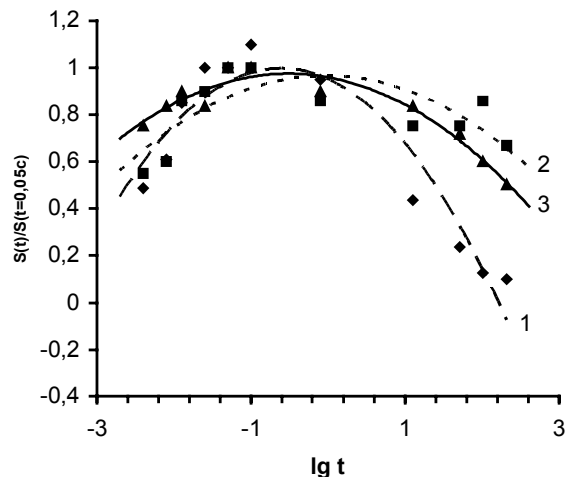
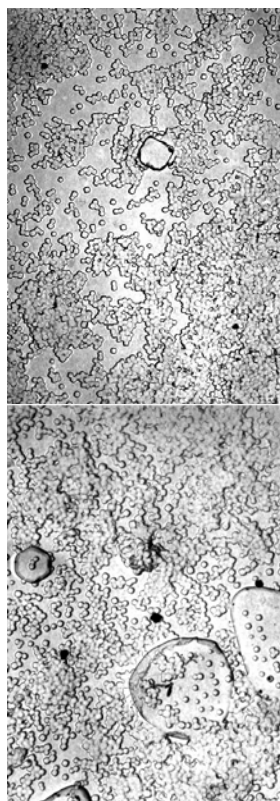


Рис. 8. Относительная светочувствительность, для различного времени экспонирования, эмульсионных слоев содержащих: 1 – кубические МК AgBr; 2 – кубические МК AgBr с эпитаксами AgCl; 3 – эпитаксиальные МК AgBr/AgCl допированные ионами Ir^{3+}

Все выше сказанное в большей мере относится к проблемам управления свойствами на уровне единичного кристалла, создание так называемого ансамбля микрочастиц с заранее заданными свойствами [10]. Осуществление предложенных схем модернизации гетероперехода примесными ионами, эпитаксиальное управление процессами образования ЦСИ, формирование многооболочечных систем трудно осуществимо на полидисперсных, неоднородных микрокристаллах. Все решения по оптимизации тех или иных стадий процесса получения фотоэмульсионных микрокристаллов относится к некому усредненному (по размеру, форме) микрокристаллу. Такой подход противоречит самому понятию управления светочувствительностью на уровне одного кристалла. Следовательно, возникает необходимость получения как можно более однородных (по размерам, форме, галогенидному составу) микрокристаллов. Учитывая, что в литре полученной эмульсии содержится не менее 10^{16} таких кристаллов, а также весьма низкую растворимость галогенидов серебра и их высокую термо- и фоточувствительность, можно прогнозировать сложность получения подобных систем. Однако получение однородных изометрических МК не вызывает больших трудностей, в отличие от кристаллизации одно-

родных плоских микрокристаллов. Эта задача требует более пристальных исследований процессов зародышеобразования и роста МК в ходе массовой кристаллизации. Было установлено, что процесс гомогенного фазообразования AgHal в ходе кристаллизации протекает практически непрерывно, с образованием первичных микрочастиц размером около 20-30 нм [11]. Процесс укрупнения МК после стадии зародышеобразования происходит за счет растворения менее крупных частиц той же фазы. Наблюдением с помощью электронного микроскопа, показано, что рост Т-МК в ходе физического созревания сопровождается снижением концентрации малоразмерных частиц, при этом размер самих малоразмерных кристаллов практически не изменяется (рис. 10)[12].



а

б

РАЗВИТИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОКОНТАКТНОГО ТИПА

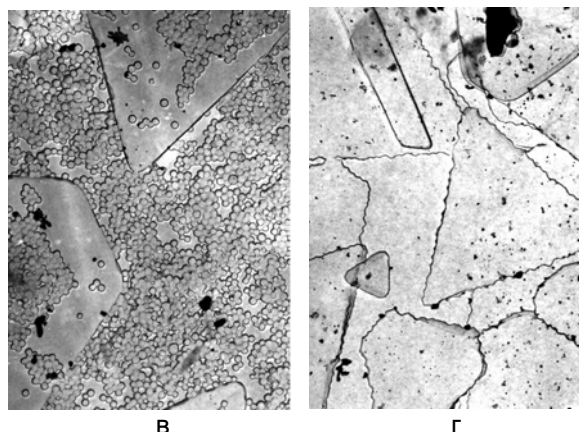


Рис. 10. Электронные микрофотографии угольных реплик микрокристаллов AgBr в ходе Оствальдовского созревания ($T = 60^\circ\text{C}$, $PBr = 1,0$): а – исходные микрокристаллы; б – Через 30 мин. созревания; в – через 60 мин. созревания; г – итоговые микрокристаллы

Таким образом, рассмотренные в настоящей статье возможности повышения эффективности протекания фотопроцесса в галогенидах серебра, а именно:

- использование высокооднородных эмульсионных МК AgHal;
- использование гетерофазных МК AgHal;
- допирование МК AgHal.

Открывают дальнейшие перспективы совершенствования AgHal фотоматериалов.

Это говорит о том, что галогенидсеребряные системы как средства регистрации оптической информации не исчерпали свои возможности. Можно надеяться, на значительное продвижение в области оптимизации характеристик фотографических материалов основанных на новых нестандартных гетеросистемах. Это позволяет прогнозировать сохранение на рынке классических галогенидсеребряных фотоматериалов, которые, по завершении интенсификации развития циф-

ровой фотографии, займут свое место на поле регистрирующих оптических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бреслав Ю.А., Кантарович В.Д., Звиденцова Н.С., Каленьтьев В.К., Майборода В.Д. Фотографические системы ядро-оболочка и двойная структура, Обз. Инф. / М, НИИТЭХИМ, 1986, 50с.
2. Прохоцкий Ю.М. О физическом созревании в смеси AgCl – AgBr эмульсий. Журнал научной и прикладной фотографии. 1962г. Т.7, С. 148.
3. Levy B., Lindsey M. Semiconductor Sensitization of Photosensitive Materials / Phot. Sci. and Engineering. 1972. V.16, №6, P. 389-394.
4. Bando S., Shibahara Y., Ishimaru S. Photographic silver halide emulsion containing double structure grains / J. Imag. Sci. 1985, V.25. № 5, P. 193-195.
5. Каракин Е.И., Бреслав Ю.А., Ларичев Т.А., Мохов А.И., Плоские микрокристаллы галогенидов серебра с латеральными оболочками. I. Синтез Т – L – кристаллов / Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1991, Т. 36, С. 353 – 359.
6. Wilgus H.S., Haefner J.A., High aspect ratio silver bromiodide emulsions and processes for their preparation / Pat. USA № 4434226, 1984.
7. Granzer F. Physical properties of phase boundaries in silver halide crystals in relation to photography. Part I. Band structures of abrupt phase boundaries between different silver halide crystals. / J. Imag. Sci. 1989. V. 33, №6, P. 207-216.
8. Титов Ф.В. Влияние ионов Cd(II) на кристаллизацию и свойства плоских микрокристаллов гетероконтанного типа. Дис. канд. хим. наук. Кемерово, 1999.
9. R.S. Eachus and R. E. Graves, J. Chem. Phys. 1976, V. 65, P. 1530.
10. Sugimoto T. Preparation of Monodispersed Colloidal Particles. / Advances in Colloid and Interface Science. 1987. V. 28, P. 65-108.
11. Berry C.R. A New Model for Double-Jet Precipitation. / Photographic Science and Engineering. 1976. V.20, №1, P. 1-4.
12. Ларичев Т.А., Каракин Е.И. О роли коалесцентного и ионного механизмов в процессе роста AgHal таблитчатых кристаллов / Журнал научной и прикладной фотографии. 1999. Т.44, №3, С. 12-18.