

П. В. МЕЙКЛЯР

ПРИРОДА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 I 1951)

Как известно, основной частью фотографического слоя являются кристаллы галоидного серебра, взвешенные в желатине. Работами Т. П. Кравца и его учеников ⁽¹⁾ было установлено, что при освещении фотографического слоя в кристаллах образуются мельчайшие частицы серебра, являющиеся центрами скрытого изображения. В настоящее время принято считать, что процесс образования скрытого изображения начинается с поглощения квантов света ионами галоида кристаллов галоидного серебра. Освобождающиеся при этом электроны мигрируют по кристаллу и закрепляются у центров чувствительности — мельчайших частиц серебра ⁽²⁾, образующихся на кристаллах в процессе изготовления эмульсии. Далее происходит процесс нейтрализации закрепившихся электронов ближайшими к ним ионами серебра ⁽¹²⁾ с образованием дополнительного количества серебра у центров чувствительности. Центр чувствительности превращается в проявляемый центр скрытого изображения.

Нами совместно с Е. К. Пуцейко ⁽³⁾ было показано, что в кристаллах галоидного серебра могут образовываться F -центры, причем мы, в согласии с данными, известными для галоидных солей щелочных металлов ⁽⁴⁾, приняли, что F -центр есть электрон, закрепившийся в вакантном узле иона галоида. F -центры обнаруживаются и по полосе поглощения и по полосе фотоэлектрической чувствительности.

Положение по спектру этих полос различно для разных галогенидов серебра. Смешанные кристаллы, составленные из разных галогенидов серебра, характеризуются своими полосами поглощения и фотоэлектрической чувствительности F -центров с разным спектральным положением полос в зависимости от соотношения галогенидов. Это иллюстрирует рис. 1, где нанесены кривые фотоэлектрической чувствительности F -центров для бромистого серебра, иодистого серебра и смешанных бром-иодосеребряных кристаллов при разном соотношении галогенидов.

И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский ⁽⁵⁾ исследовали спектральную чувствительность фотографических слоев, изготовленных из таких смешанных кристаллов. Сравнение кривых спектральной чувствительности, полученных этими авторами, с нашими кривыми фотоэлектрической чувствительности F -центров показывает, что имеется хорошее соответствие в положении максимумов кривых. В табл. 1 сведены значения $\lambda_{\text{макс}}$ по данным Брейдо и Гороховского и значения $\lambda_{\text{макс}}$ для наших кривых.

Сравнение данных привело нас к выводу о том, что максимум спектральной чувствительности фотографического слоя, наблюдаемый в си-

ней части спектра, определяется поглощением света F -центрами, образующимися в процессе изготовления эмульсии. Некоторое расхождение между значениями $\lambda_{\text{макс}}$ объясняется различным способом изготовления кристаллов в эмульсии и в плаве. Чувствительность фотографического слоя в более коротковолновой области спектра определяется поглощением света основной решеткой галогенида серебра, т. е. ионами галоида. Эмульсионные кристаллы более высокочувствительных фотографических

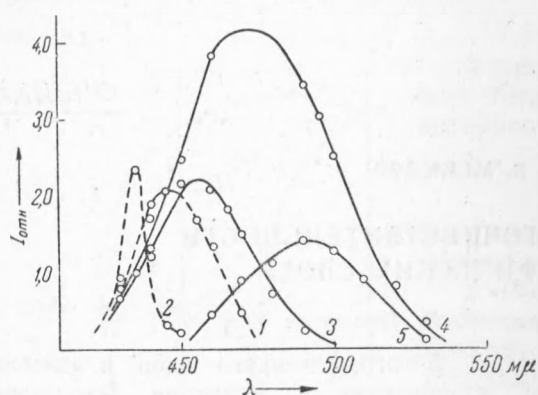


Рис. 1. 1 — AgBr, 2 — AgJ, 3 — AgBr:AgJ = 98:2, 4 — AgBr:AgJ = 90:10, 5 — AgBr:AgJ = 70:30

слоев содержат большое число F -центров, что приводит к более отчетливо выраженному максимуму спектральной чувствительности в области поглощения F -центров и к более крутому падению чувствительности слоя при переходе к более коротким волнам (6). Соответственно и максимум спектральной чувствительности более низкочувствительных фотографических слоев смещен в более коротковолновую область спектра. Б. А. Барщевский (7) обнаружил, что спектральное распределение фотоэффекта зависит от толщины кристалла. В тончайших кристаллах фотоэлектрическая чувствительность бромистого серебра в основном располагается в ультрафиолетовой области спектра, и только для более толстых кристаллов наблюдается полоса фотоэлектрической чувствительности у 440—450 мμ.

Это может быть объяснено, если приписать, как это мы делаем, полосу фотоэлектрической чувствительности с максимумом у 440—450 мμ F -центрам. При увеличении толщины кристалла количество F -центров увеличивается, что и проявляется в росте фотоэффекта в этой области спектра. Собственное же поглощение кристалла происходит в основном на поверхности кристалла (8).

Таблица 1

Кристалл	AgCl	AgBr	AgJ	AgBr:AgJ = = 98:2	AgBr:AgJ = = 90:10	AgBr:AgJ = = 70:30
$\lambda_{\text{макс}}$ спектр. чувствит. фотослоя в мμ . . .	350	430—450	435	455	460	480
$\lambda_{\text{макс}}$ фотоэлектрич. чувствит. F -центров в мμ	365	440—455	435	457	472	492

И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский (9) обнаружили, что кривая спектральной чувствительности однослойного препарата эмульсионных кристаллов не имеет максимума, характерного для обычных фотографических слоев. Нам представляется, что кривую спектральной чувствительности однослойного препарата следует сравнивать с кривой спектрального распределения фотоэффекта для кристаллов, толщина которых равна толщине эмульсионного кристалла. Кривую же спектральной чувствительности фотографического слоя следует сравнивать с кривой фотоэффекта для кристалла, толщина которого равна сумме толщин всех эмульсионных кристаллов, расположенных на пути луча света, проходящего через слой (если пренебречь отражением от поверхностей кристаллов). Действительно, на кристаллы, расположенные более глубоко в эмульсионном слое, действует свет несколько другого спектраль-

ного состава, чем свет, действующий на кристаллы, расположенные на поверхности эмульсионного слоя. Ультрафиолетовое излучение в большой степени поглощается кристаллами, расположенными на поверхности; излучение же, поглощаемое F -центрами, поглощается кристаллами в меньшей степени. Число освобожденных электронов на единицу поглощенной энергии значительно больше при поглощении света F -центрами ⁽³⁾. Это приводит к тому, что в кристаллах, более глубоко лежащих в слое, так же как в глубине толстого кристалла, освобождаются электроны, главным образом, при поглощении света F -центрами. Уменьшение чувствительности слоя при уменьшении длины волны в области собственного поглощения кристаллов галоидного серебра было объяснено И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховским ⁽⁹⁾. Оно определяется тем, что с увеличением поглощения ультрафиолетового излучения почернение образуется в более тонком слое.

Уже давно обращали внимание на роль сернистого серебра в увеличении чувствительности фотографического слоя ⁽¹⁰⁾. Было замечено также, что небольшая примесь сернистого серебра увеличивает фотохимическую чувствительность кристаллов галоидного серебра ⁽¹¹⁾. По нашим данным, добавление сернистого серебра к кристаллу галоидного серебра просто приводит к образованию большого числа F -центров. Это видно из рис. 2, где приведены кривые поглощения кристаллов бромистого серебра с примесью сернистого серебра, полученные по измерениям относительно кристалла без примесей. Здесь видно, что добавление сернистого серебра вызывает усиление полосы поглощения F -центров. Изменение этой кривой поглощения при нагревании кристалла имеет такой же характер, как и изменение кривой поглощения F -центров в кристалле без примесей, описанное нами ранее ⁽³⁾. Аналогичные результаты были получены нами для кристаллов хлористого серебра с примесью сернистого серебра. Обработка кристаллов бромистого серебра с примесью сернистого серебра в порах брома приводит к уменьшению концентрации F -центров, что проявляется в значительном уменьшении поглощения света в этой области спектра.

Таким образом, образование сернистого серебра на эмульсионных кристаллах в процессе изготовления эмульсии приводит к образованию большого числа F -центров и в этом смысле увеличивает чувствительность фотографического слоя.

Процесс образования скрытого изображения при поглощении света F -центрами следует представлять себе следующим образом. При поглощении квантов света F -центрами освобождаются электроны, которые мигрируют по кристаллу и закрепляются у центров чувствительности. В дальнейшем происходит нейтрализация этих электронов ближайшими к ним ионами серебра благодаря уходу от центра чувствительности ионов галоида ⁽¹²⁾. Ионы галоида движутся по вакантным местам этих ионов.

Природа центров чувствительности, у которых закрепляются свободные электроны, была выяснена работами К. В. Чибисова с сотрудниками. Эти центры представляют собой мельчайшие частицы серебра. Ранее ⁽³⁾ мы указывали, что нагревание кристаллов галоидного серебра в вакууме приводит к образованию на его поверхности металлического серебра. Мы производили, далее, нагревание кристаллов в воде и обнаружили, что и в этом случае поверхность кристалла покрывается слоем

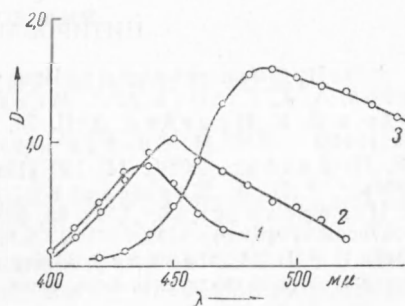


Рис. 2. 1 — 0,01 мол. % Ag_2S , 2 — 0,05 мол. % Ag_2S , 3 — 0,2 мол. % Ag_2S

металлического серебра. Можно думать, что процессы, происходящие в эмульсионных кристаллах в процессе второго созревания, аналогичны процессам, происходящим при нагревании кристаллов в среде, способной удалять с их поверхности атомы галоида. При втором созревании эмульсия выдерживается определенное время при повышенной температуре и роль акцептора галоида играет желатина. Поэтому в результате второго созревания и образуются мельчайшие частицы серебра — центры чувствительности. При этом происходит термический процесс образования *F*-центров и атомов галоида. Атомы галоида связываются желатиной, а *F*-центры частично соединяются в частицы металлического серебра.

Поступило
15 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Савостьянова, Изв. ФМИ АН СССР, 3, 169 (1930). ² К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ЖФХ, 21, 643 (1947). ³ П. В. Мейкляр и Е. К. Пуцейко, ДАН, 73, 63 (1950). ⁴ F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946). ⁵ И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский, ЖФХ, 18, 152 (1944). ⁶ И. И. Брейдо, ЖТФ, 14, 199 (1944). ⁷ Б. А. Барщевский, ЖЭТФ, 16, 815 (1946). ⁸ Б. А. Барщевский, ДАН, 65, 25 (1949). ⁹ И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский, ДАН, 65, 633 (1949). ¹⁰ К. Миз, Теория фотографических процессов, 1949, стр. 111. ¹¹ O. Stasiw u. J. Teltow, Nachr. Wiss. Göttingen, 93 (1941). ¹² П. В. Мейкляр, Отчет о конференции по вопросам природы светочувствительности фотографического слоя, изд. АН СССР, 1950.