

05;07
©1993

О ПРИРОДЕ КОНЦЕНТРИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ AgBr

А.Л.Картужанский

Одним из неясных пунктов в механизме фотолиза микрокристаллов (МК) AgBr фотоэмульсий, особенно при образовании скрытого изображения, т.е. атомарно-кластерных продуктов, остается причина, по которой фотоэлектроны, генерируемые случайным образом во всем объеме МК, участвуют в образовании кластеров Ag лишь в немногих точках на поверхности МК. Такими точками являются примесные центры (обычно Ag_2S или $Ag_{2-x}Au_xS$), формируемые в малом числе при созревании МК и служащие местами локализации фотоэлектронов достаточно длительной, чтобы прошла реакция $e^- + Ag_i^+ \rightleftharpoons Ag^0$. Реакция повторяется на этих центрах столько раз, сколько нужно для формирования кластера Ag_n^0 с числом n не ниже критического, обеспечивающего и термическую стабильность кластера, и его каталитическую активность при восстановлении всего МК до Ag на стадии проявления.

Предложенное еще в основополагающей работе Гэрни и Мотта [1], это описание остается пока феноменологическим: оно не содержит ни механизма, ни даже физических причин, по которым из всего объема МК электроны устремляются к примесным центрам и образующееся скрытое изображение концентрируется именно на них, а не расплывается по всему объему и не исчезает вследствие обратимости написанной реакции. Упоминаемая в [1] большая глубина электронных ловушек, связанных с примесными центрами, объясняет лишь сравнительно большое время жизни электронов на них в ожидании интерстициалов Ag_i^+ и не объясняет, почему электрон окажется там, если генерирован например на противоположной стороне МК (для справки: типичные МК большинства современных эмульсий несут всего 1–2, редко 3 центра при диаметре МК 0.2–0.5 мкм). Следовательно, в МК явно действует некоторое обусловленное примесными центрами направляющее электрическое поле, происхождение и напряженность которого служат предметом обсуждения в данной заметке.

Впервые этот вопрос поднимал Мейкляр [2], назвавший две возможных причины появления поля. Одна — воз-

никновение контактной разности потенциалов на границе $n\text{-Ag}_2\text{S}/\text{AgBr}$, имеющее следствием переход электронов в AgBr и приповерхностное искривление (загиб вниз) зон в нем, вторая — диффузионное выравнивание электронной концентрации между освещенной и неосвещенной частями данного МК. Для иных допущений имевшаяся в то время информация поводов не давала. Однако на современном уровне знаний обе причины, похоже, отпадают: примесные центры, если и электроноизбыточны относительно МК, то лишь при освещении, а не до того [3], а граница света и тени слишком крупномасштабна для микроэффектов на длине порядка диаметра единичного МК. К тому же, современные представления о природе свободных зарядов в примесных центрах Ag_2S , $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ и родственных соединений до освещения отличаются от использованных в [2] и позволяют сразу объяснить происхождение направляющего поля внутри МК.

В [4] автор этой заметки показал, что граница AgBr/AgI или $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ при частичном конвертировании AgBr — МК играет роль центра концентрирования скрытого изображения, и связал это свойство со способностью AgI и Ag_2S переходить в суперионную фазу. Подробный анализ [5] ожидаемого поведения Ag_2S - и $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ -эпитаксов на AgBr -субстрате, исходя из данных о свойствах этих соединений, подтвердил определяющую роль суперионных свойств таких эпитаксов для концентрирования фотолитического продукта, а прямой модельный опыт на МК AgI с эпитаксами Ag_2HgI_4 подтвердил [6], что именно суперионность определяет свойство примесных эпитаксов концентрировать фотолитическое Ag . Наконец, работы [4-6] показали, что хотя обычно переход Ag_2S , AgI , Ag_2HgI_4 и других эпитаксантов в суперионную фазу происходит при температурах определенно выше комнатной, в малых эпитаксах в силу квантово-размерных эффектов, поверхностного натяжения на границе с субстратом и других причин температура фазового перехода намного ниже и уже при комнатной температуре они являются либо суперионниками, либо близкими к таковым по разупорядоченности решетки.

Как известно [5], эпитаксы солей серебра на поверхности AgBr катионоизбыточны, без чего и не могли бы выполнять функции центров чувствительности; этот избыток формируется на стадии химического созревания, т.е. заведомо до экспонирования. Степень избытка поначалу [5] предполагалась малой, но прямые люминесцентные опыты [7] указывают на состав центров Ag_2S либо Ag_3S^+ , либо, во всяком случае, Ag_mS^+ ($m \geq 3$), а недавний микрозондовый электро-

нографический анализ [8] сразу выявил целый спектр значений m от ~ 7 до ~ 2 . Поэтому для дальнейших оценок число сверхстехиометрических ионов Ag^+ примем равным единице на одну молекулу Ag_2S в его эпитаксе на AgBr .

Коль скоро примесный центр есть суперионный эпитакс на экспонируемом МК, он поэтому обладает локальным пересыщением по интерстициалам Ag_i^+ относительно AgBr и представляет собой (в терминах работы [9]) “рич”-область. Если область мала в сравнении с диаметром МК (по оценкам [10], это поверхностный диск с радиусом 5–10 постоянных решетки AgBr), ее можно описывать как квази-точечный источник кулоновского поля притяжения для электронов из всего объема. Для направленного движения фотоэлектрона к эпитаксу из любой точки МК необходимо выполнение условия $e\varphi > kT$, где потенциал поля $\varphi = nq_i/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$ (q_i — заряд интерстициала, n число их в эпитаксе). Отсюда при $q_i = e$ имеем $r < ne^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 kT$; для AgBr $\epsilon = 13$, а n в силу сказанного выше составляет $\sim 10^2$, т.е. при $T = 300$ К $r < 0.44$ мкм. Последнее достаточно близко к радиусу МК всех современных эмульсий или превосходит его, т.е. кулоновское поле суперионных эпитаксов способно эффективно извлекать фотоэлектроны из любой точки в объеме МК, а присутствующие в эпитаксах многочисленные ионы Ag_i^+ благоприятствуют быстрому (за ~ 1 мкс по оценке [10]) образованию Ag^0 .

Предполагаемое кулоновское поле не окажет действия на фотоэлектроны, если на одном МК будет много эпитаксов: суперпозиция разнонаправленных полей приведет к их взаимной компенсации. Вероятно, по этой причине на практике произошел неосознанный “естественный отбор” методов эпитаксирования МК, и в технологии сенсibilизации фотоэмульсий удержались лишь те, которые формируют, как уже упоминалось, не более 2–3 примесных эпитаксов на одном МК.

Следует отметить, что контакт эпитакса (где концентрация Ag_i^+ высока) с субстратом (где концентрация Ag_i^+ много ниже) не ведет к выравниванию концентраций — иначе предполагаемое кулоновское поле невозможно. Почему это так, на примере конкретной системы AgBr/AgS будет обсуждено в отдельной публикации на основе т.наз. модернизированной геометрической модели кристаллов [11]. Пока же отметим, что прямой эксперимент [12] показал отсутствие выравнивания даже в системе AgBr/AgCl со структурно тождественными субстратом и эпитаксом.

Введенная гипотеза хорошо подтверждается всем многообразием данных [13] о сравнительной эффективности различных способов химической сенсibilизации фотоэмульсий (т.е. эпитаксирования МК). Так, сразу находят объяснение: низкая эффективность восстановительной сенсibilизации, формирующей массивно-металлические или кластерные Ag-эпитаксы, неспособные к созданию катионного кулоновского поля; высокая эффективность сернистой и, особенно, сернисто-золотой сенсibilизации, формирующей Ag₂S и Ag_{2-x}Au_xS-эпитаксы соответственно (вопрос об Ag₂S уже затрагивался, а двойным сульфидом становятся не все Ag₂S-содержащие центры); худшая сенсibilизируемость МК с огранкой (111), нежели с огранкой (100), поскольку первая более благоприятна для множественного образования Ag₂S-эпитаксов и суперпозиции их полей в МК, нежели вторая.

Список литературы

- [1] Gurney R.W., Mott N.F. // Proc. Roy. Soc. 1938. V. 164A. P. 151.
- [2] Мейкляр П.В. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1965. Т. 10. В. 1. С. 46.
- [3] Картужанский А.Л. и др. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1989. Т. 34. В. 5. С. 378.
- [4] Картужанский А.Л. и др. // В сб.: Физ. процессы в светочув. системах на основе солей серебра. Кем. ГУ, 1986. С. 45.
- [5] Van Doorselaer M.K. // J. Photogr. Sci. 1987. V. 35. N. 2. P. 42.
- [6] Картужанский А.Л. и др. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. В. 2. С. 332.
- [7] Картужанский А.Л., Лиев А.Х. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. Т. 33. В. 1. С. 74; J. Inform. Record. Mater., 1989. V. 17. N 1. P. 69.
- [8] Олешко В.П. и др. // Хим. физика. 1993. Т. 12. В. 1. С. 49.
- [9] Рябыл С.М. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28. В. 6. С. 434.
- [10] Рябыл С.М., Картужанский А.Л., Плаченов Б.Т. // Ж. научн. и прикл. фотогр. 1993. Т. 38. В. 1. С. 8.
- [11] Рябыл С.М., Бугаенко Л.Т. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1990. В. 2. С. 77.
- [12] Колесников Л.В., Сергеева И.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В печати.
- [13] Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.

Санкт-Петербургский
торгово-экономический
институт

Поступило в Редакцию
24 апреля 1993 г.
В окончательной редакции
10 октября 1993 г.