

УДК 535.37

ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПОЛЕВОЙ КОАЛЕСЦЕНЦИИ АТОМОВ СЕРЕБРА В МИКРОКРИСТАЛЛАХ ЕГО ГАЛОГЕНИДОВ

Шишканов О. Н., Бойченко А. П., Яковенко Н. А.

PHOTOCHEMICAL STUDIES PROCESSES ELECTRIC-FIELD COALESCENCE
SILVER ATOMS IN MICROCRYSTALS HALIDES

Shishkanov O. N., Boychenko A. P., Yakovenko N. A.

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia
e-mail: bojchenko@yandex.ru

Abstract. By known methods and techniques of chemical-photographic processing silver halide photographic materials presented research electric-coalescence of atoms in microscopic silver halide film an example of X-ray photographs. It is shown that the developing agent as effective reducing agents in various combinations with each other and the other components of the developing solution to provide differential action centers of latent electric-field image depending on the morphology of the microcrystals AgHal, shaped voltage pulses of different polarities. The features of this action on the plate microcrystals AgHal hetero-contact type of X-ray film "Agfa", consisting in the absence of manifest differences electro-field images for bipolar pulses.

Using known techniques locking surface mobility of the ions Ag^+ , separation images in the depth and surface components shown that Ag-centers electric-field of latent images are formed mainly on the surface only in terms of homogeneous microcrystals. In the case of T-crystal structure of the nuclear-film "Agfa" almost half of these centers are concentrated in their depths. Moreover, in the negative polarity voltage pulses share depth imaging is 45% more of the same image formed on the pulse of positive polarity. For the studied films "Agfa" and "PT-4sh" defined thresholds the electric field strength at which begins the formation of a reliable electric-image, that is effective clustering of silver atoms. Based on the results of the research laid the foundations of metrology electric-field for photos with specific parameters AgHal-films – electric-field sensitivity and electric-field exposure.

Keywords: electric-field coalescence, electro-field image, silver halides, clusters of silver, electric-field sensitivity, electric-field exposure.

Процессы управляемого формирования наноразмерных структур с заданными свойствами представляют одну из актуальных задач нанотехнологии и смежных с ней областей. Особый интерес имеет разработка методик поатомной сборки кластеров из определенных химических элементов или соединений на границах раздела двух и более фаз микронного масштаба в объеме различных композиционно-дисперсных материалов. В данном направлении наибольшее распространение получили фотолитографические технологии, основанные на диффузии атомов, стимулированной оптическим излу-

чением и вариацией температуры [1, 2]. Однако применимость названных методов ограничена требованием к оптическим свойствам основного материала (матрицы) и содержащихся в нем микровключений. Например, первый должен обладать прозрачностью к ультрафиолетовому излучению, а включения, наоборот, сильно поглощать его. От перечисленных ограничений свободен электрофотографический (ЭТГ) метод [3–5], основанный на эффекте движения атомов по поверхности микрокристаллов (МК) во внешнем неоднородном электрическом поле и образовании из этих атомов класте-

Шишканов Олег Николаевич, аспирант кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: shishkanovoleg@mail.ru.

Бойченко Александр Павлович, д-р физ.-мат. наук, доц. кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: bojchenko@yandex.ru.

Яковенко Николай Андреевич, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: dean@phys.kubsu.ru.

Таблица 1. Геометрические и электрические характеристики исследованных фотопленок

Электро-геометрические параметры фотопленок	$d_p \cdot 10^{-6}$, м	$d_f \cdot 10^{-6}$, м (с двух сторон)	ε_p	ε_f
«RETINA»	170	5	3,35	5,25
«Primax»	180	5	3,43	5,75
«Agfa»	170	5	3,27	3,77
«РТ-4ш»	180	10	4,57	7,46

ров. Описанный эффект впервые обнаружен в 1970 г. авторами [3, 4] на галогенсеребряных (AgHal) фотоматериалах. Результат коалесценции атомов определялся ими путем обычной химико-фотографической обработки экспонированных в поле AgHal-фотоматериалов с последующей оценкой оптической плотности электрополевых изображений (ЭПИ), сформированных серебряными (Ag) кластерами. Названный способ обработки изображений широко используется во всех видах фотографии на всевозможных фотохимических средах регистрации информации, включая фотографическую метрологию [6]. Он позволяет также дифференцированно исследовать характер распределения кластеров по всему объему МК AgHal с выявлением деталей топографии. Большинство возможностей химико-фотографической обработки ЭПИ авторами [3–5] не использовалось, из-за чего вопрос о деталях кластеризации остался открытым (например, о влиянии на этот процесс габитуса и структуры МК). Поэтому в настоящей работе ставилась цель расширения химико-фотографических исследований ЭТГ-эффекта на AgHal-фотоматериалах с МК различных размеров и морфологии. Для ее достижения требовалось решить следующие задачи: выявить влияния различных проявителей (восстановителей Ag) на формирование ЭПИ; исследовать их топографию и действие блокираторов подвижности поверхностных ионов серебра Ag^+ ; установить пороговую величину напряженности формирования ЭПИ для исследуемых AgHal-фотоматериалов.

1. Экспериментальная часть

Для решения поставленных задач выбирались рентгеновские фотопленки отечественного и зарубежного производства с фотоэмульсионными МК AgHal линейным размером до $\sim 10^{-6}$ м, на кото-

рых, согласно [3–5], наиболее эффективна реализация ЭТГ-эффекта. Этими фотоматериалами являлись: «РТ-4ш» («Свема», Украина), «RETINA XBM» (Fotochemische Werke GMBH, Германия), «PRIMAX RTG-B» (Foto-Handelsgesellschaft MBH, Германия) и «Agfa F8-DNT-1200» (Agfa HealthCare NV, Бельгия). (Далее по тексту будут указываться сокращенные названия: «РТ-4ш», «RETINA», «PRIMAX» и «Agfa»). Для каждой фотопленки измерялась толщина и диэлектрическая проницаемость их подложек d_p , ε_p и фотоэмульсионных слоев d_f , ε_f , соответственно. Последний параметр определялся по ГОСТ 22372–77 на частоте переменного поля 1000 Гц с использованием прибора Р-577. Результаты названных измерений приведены в табл. 1 с погрешностью не более 2%.

Судя по полученным величинам ε_f , они соответствуют значениям этого параметра, измеренного в работе [7] для снятого с подложки фотоэмульсионного слоя, а также измерений других авторов [8, 9]. Кроме того, для каждой фотопленки были получены оптические микрофотографии их эмульсионных МК AgHal, представленные на рис. 1.

Как видно по микрофотографиям, максимальный размер имеют МК у пленки «Agfa», а минимальный — у «РТ-4ш», составляющий $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ и $\sim 10^{-7}$ м, соответственно. Электрополевая экспозиция (ЭПЭ) фотоматериалов осуществлялась на установке, схема конструкции которой приведена на рис. 2.

Исследуемый образец фотопленки размещался на электроде 2 и фиксировался сверху электродом 1. На них подавались одиночные импульсы напряжения различной полярности и длительностью 1 с от стабилизированного высоковольтного источника [10]. Все эксперименты проводились в пятикратной повторности при неактивном освещении. Для полученных на фотопленках изображе-

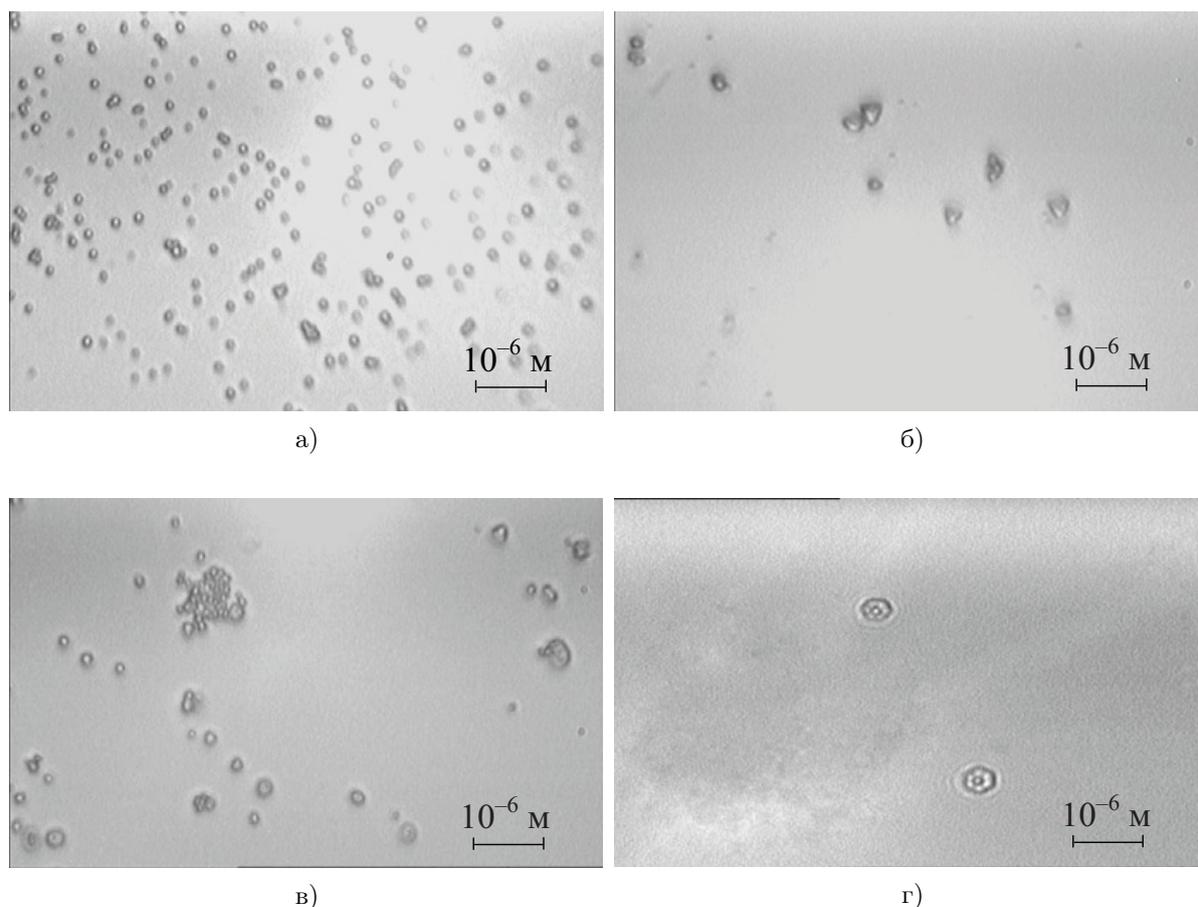


Рис. 1. Оптические микрофотографии фотоэмульсионных МК AgHal:
a — «РТ-4ш»; *б* — «RETINA»; *в* — «PRIMAX»; *г* — «Agfa»

ний по стандартной методике оценивалась их интегральная D_i и дифференциальная оптическая плотность d_i , а также оптическая плотность вуали D_v . Обработка результатов осуществлялась в программе Mathcad, в том числе с помощью пакета, предназначенного для работы с изображениями (производилась оценка d_i).

1.1. Влияние проявителей на формирование ЭПИ

Рентгеновские фотоматериалы обычно обрабатываются контрастными проявителями, принцип действия которых обусловлен энергичным восстановлением зерен серебра на сильно экспонированных МК AgHal без существенного протекания этого же процесса на слабо экспонированных кристалликах [11], благодаря чему достигается эффект контраста. Как правило, названные проявители обычно содержат вещества невысокой активности (гидрохинон) и сильные щело-

чи (углекислый натрий или калий, гидроксиды названных металлов), характеризующиеся малым временем проявления (180–360 с) [11]. Однако при достижении наибольшего контраста уменьшается чувствительность фотоматериала.

В настоящее время для обработки рентгеновских фотоматериалов наибольшее распространение получил проявитель под коммерческим названием «Ренмед-В-Ф» (далее «Ренмед»). Его ориентировочный состав приведен в табл. 2. Как видно из таблицы, проявитель содержит группу из трех восстанавливающих AgHal веществ — метола, гидрохинона и метилфенидона, использованных в сочетании с частично растворяющим МК веществом (роданистым калием), обеспечивающим проникновение проявителя вглубь кристалликов. Кроме перечисленных веществ, проявитель содержит активный антиуалент — бензотриазол, а также бромистый калий и повышающий чувствитель-

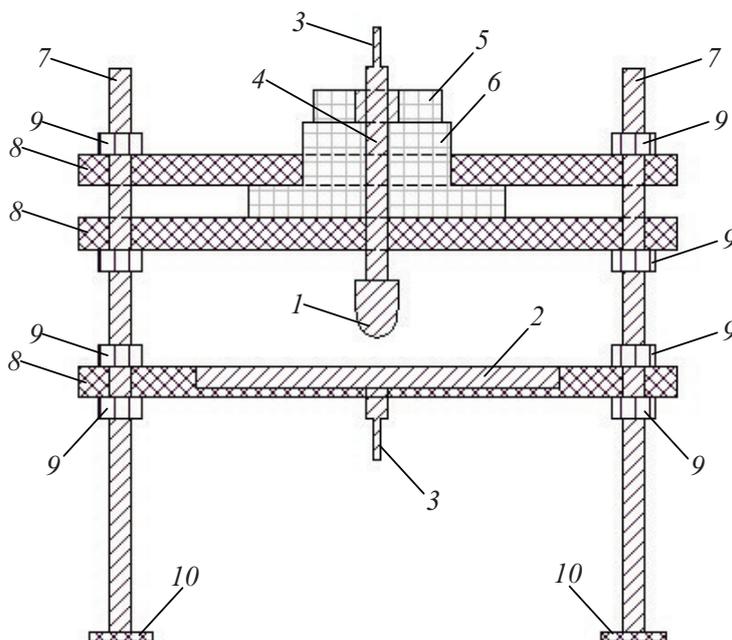


Рис. 2. Схема установки для ЭПЭ фотоматериалов: 1 — подвижный (в вертикальном направлении) полусферический электрод с радиусом скругления $R = 5 \cdot 10^{-3}$ м; 2 — плоский электрод (оба электрода выполнены из дюралюминия); 3 — соединительные контакты; 4 — муфта для перемещения электрода 1 вниз/вверх относительно плоского электрода и 5 — фиксирующая контргайка на кронштейне 6 (выполнены из полиметилметакрилата); 7 — каркас установки с крепежными основаниями для электродов 8; 9 — гайки; 10 — резиновые прокладки

ность фотоматериалов полиэтиленгликоль, компенсирующий отмеченный выше недостаток у контрастных проявителей. В качестве сравнения с «Ренмед» были отобраны еще два подобно работающих проявителя: «ID-62» [12] и «ТУ-1709» [13]. Как видно из табл. 2, первый проявитель близок по составу к «Ренмед». Для второго приготавливались его аналоги с добавлением бензотриазола и полиэтиленгликоля. Этим проявителям были даны названия «Проявитель-1» и «Проявитель-2». Составы всех перечисленных проявителей также представлены в табл. 2.

ЭПЭ фотопленок осуществлялось при величине прикладываемого напряжения U , исключающего протекание газоразрядных процессов и обеспечивающего достоверное формирование ЭПИ. Наличие последних определялось визуально и количественно путем их оптической денситометрии после химико-фотографической обработки фотопленок в каждом исследуемом проявителе в течение 300 с при температуре 298 К. Фиксирование изображений осуществлялось по стандарт-

ной технологии в кислом фиксаже с метабисульфитом калия [12, 13]. Уже первые исследования показали, что не для всех фотопленок возможен подбор подходящих величин U для формирования ЭПИ. Добиться их получения без газоразрядных процессов удалось только для фотопленок «Agfa» и «РТ-4ш» при U в диапазонах от 0,5 до 1,5 кВ для первой и от 2,0 до 2,7 кВ — для второй. Поэтому с названными фотопленками проводились дальнейшие исследования.

В табл. 3 приведены результаты оценок D_v и D_i на «Agfa» и «РТ-4ш» после их химико-фотографической обработки в вышеуказанных проявителях, а на рис. 3 — d_i от радиуса r изображения. Рис. 4 отображает ЭПИ, полученные при импульсах положительной (рис. 4а) и отрицательной (рис. 4б) полярности на примере фотопленки «Agfa». Как видно из представленных рисунков, кроме состава используемого проявителя, на структуру и размеры формируемых ЭПИ также влияет полярность прикладываемого напряжения, что явно не обнаруживалось на других фотопленках в работах [3–5].

Таблица 2. Составы проявителей для обработки AgHal-фотоматериалов, г/л

Состав	«Ренмед»	«ID-62»	«ТУ-1709»	«Проявитель-1»	«Проявитель-2»
Метол	5,00	–	2,00	2,00	2,00
Гидрохинон	11,0	12,0	8,00	8,00	8,00
Метилфенидон	0,70	0,50	–	–	–
Натрий сернистокислый (безводный)	50,0	50,0	90,0	90,0	90,0
Натрий углекислый	40,0	60,0	43,0	43,0	43,0
Калий бромистый	3,60	2,00	5,00	5,00	5,00
Калий роданистый	0,90	–	–	–	–
Бензотриазол	0,09	0,20	–	0,40	0,40
Полиэтиленгликоль (Полиолкс-100)	1,00	–	–	–	1,50

Таблица 3. Результаты химико-фотографической обработки и денситометрии ЭПИ

Проявитель	Полярность	«Agfa»		«РТ-4ш»	
		D_v	D_i	D_v	D_i
«Ренмед»	+	0,153±0,005	0,095±0,003	0,295±0,009	0,094±0,003
	–		0,096±0,003		0,095±0,003
«ID-62»	+	0,268±0,008	0,082±0,002	0,503±0,015	0,070±0,002
	–		0,080±0,002		0,093±0,003
«ТУ-1709»	+	0,165±0,005	0,118±0,004	0,385±0,012	0,108±0,003
	–		0,115±0,003		0,093±0,003
«Проявитель-1»	+	0,148±0,004	0,098±0,003	0,155±0,005	0,015±0,001
	–		0,099±0,003		0,017±0,001
«Проявитель-2»	+	0,163±0,005	0,109±0,003	0,171±0,005	0,034±0,001
	–		0,110±0,003		0,033±0,001

Так, действие проявителя «Ренмед» на пленку «РТ-4ш» выражается контрастным выделением градиентов электрического поля на периферии ЭПИ полусферического электрода при его положительной полярности, а для его ЭПИ при отрицательной полярности — в центре изображения, т.е. в месте контакта электрода с фотоэмульсионным слоем. Действие других проявителей на ту же фотопленку не обнаруживает описанной закономерности при разнополярных импульсах: оптическая плотность в центре изображения либо совпадает, либо оказывается значительно меньше d_i на периферии.

Различие в структуре «разнополярных» ЭПИ под действием исследованных проявителей наблюдается и для фотопленки «Agfa», но с меньшей выраженностью оптических градиентов. Особенно четко это видно для «отрицательного» ЭПИ (рис. 3г), полученного в проявителях «Ренмед» и «ID-

62». Характерно, что для названной фотопленки полярность напряжения не повлияла на D_i изображений, сформированных во всех исследованных проявителях. Аналогичный результат получен для фотопленки «РТ-4ш» за исключением проявителей «ID-62» и «ТУ-1709». Здесь наблюдаются различия в интегральной плотности ЭПИ, сформированных при положительной и отрицательной полярностях. Особенно существенны эти различия для изображений, полученных в проявителе «ID-62». Следует отметить, что, несмотря на близость составов «Проявитель-1» и «Проявитель-2» составу «ТУ-1709», их действие не выявило вышеописанных различий для D_i «разнополярных» ЭПИ на «РТ-4ш». Вероятно, это связано с наличием в проявителях бензотриазола, эффективно связывающего в комплекс подвижные ионы Ag^+ на поверхности МК AgHal таким образом существенно уменьшающего их подвижность.

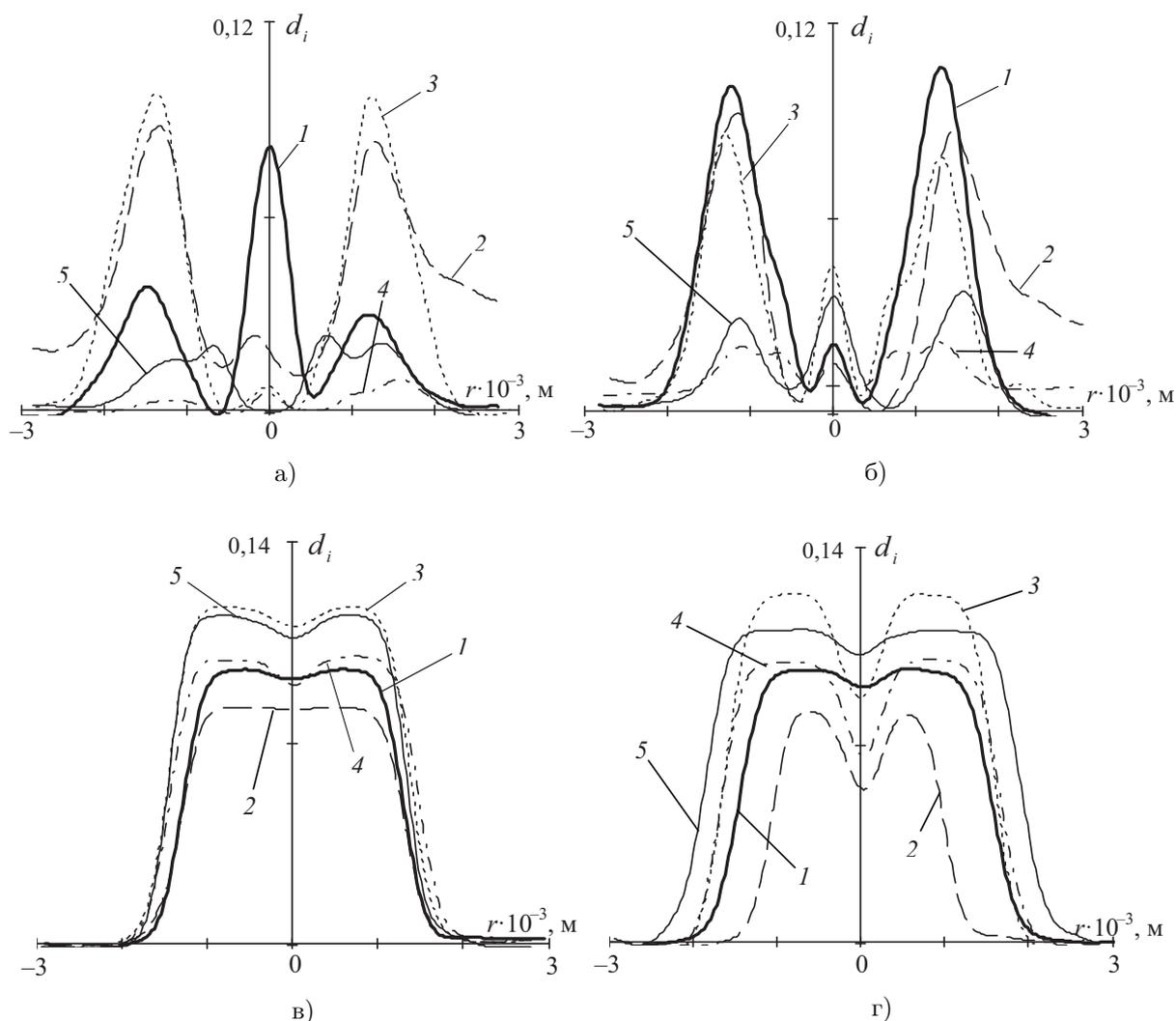


Рис. 3. Результаты дифференциальной денситометрии ЭПИ на фотоэмульсиях: «РТ-4ш» — а (отрицательная полярность), б (положительная полярность), $U = 2,3\text{кВ}$; «Agfa» — в (отрицательная полярность), г (положительная полярность), $U = 1\text{кВ}$. 1 — «Ренмед»; 2 — «ID-62»; 3 — «ТУ-1709»; 4 — «Проявитель-1»; 5 — «Проявитель-2»

1.2. Определение подвижности поверхностных ионов серебра и исследование топографии ЭПИ

Наличие в проявителе антивуалентов — эффективных блокираторов подвижности ионов Ag^+ позволяет не только снизить уровень оптической вуали ЭПИ, но и исследовать характер распределения их Ag-центров. Такие исследования представляют большой научно-практический интерес для ЭТГ-технологии в связи со слабообоснованным мнением ее первооткрывателей [3–5] об электрополевой коалесценции атомов Ag только на поверхности МК AgHal и их отсутствии в глубине кристалликов. Этот эффект

авторы объясняли процессом компенсации внешнего электрического поля внутрикристаллическим за время порядка 10^{-5}с , с увеличением которого поле уже неспособно оказывать влияние на глубинные атомы металла. Однако, несмотря на более 40-летнюю историю открытого ЭТГ-эффекта, каких-либо исследований в этом направлении до сих пор не проводилось. Поэтому в задачу настоящих входило: выявить зависимость D_i ЭПИ от концентрации одного из самых эффективных блокираторов подвижности ионов Ag^+ — 1-фенил-5-меркаптотетразола (ФМТ); с помощью давно зарекомендовавшей себя методики разделения глубинного и поверхностно-

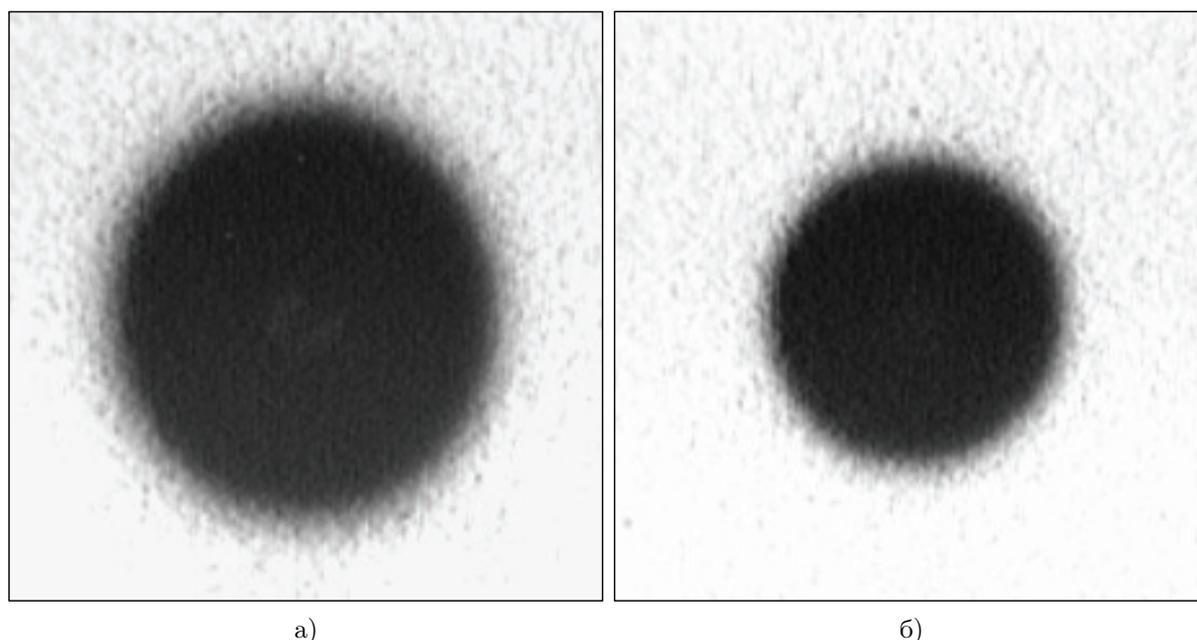


Рис. 4. ЭПИ полусферического электрода при импульсах напряжения: а — при положительном потенциале верхнего электрода; б — при отрицательном потенциале верхнего электрода

го изображений путем действия на ЭПИ веществ, растворяющих только поверхностное серебро (без затрагивания глубины кристалликов) [14], определить топографию его распределения по объему МК AgHal.

Перечисленные исследования преимущественно проводились на фотопленке «Agfa», проявившей наибольшую чувствительность к электрическому полю и представляющей не только научный интерес благодаря особенностям ядерно-лучевой структуры пластинчатых МК AgHal (или Т-кристаллов гетероконтактного типа [15]) ее фотоэмульсионного слоя (рис. 1г), но и практический по снижению напряженности внешнего электрического поля при реализации ЭТГ-диагностики различных материалов. Перед ЭПЭ полоски названной фотопленки погружались на 300 с в водные растворы ФМТ концентрацией C от 0,005 до 0,05 % и затем высушивались. После экспонирования разнополярными импульсами напряжения фотоматериал обрабатывался по стандартной химико-фотографической технологии с использованием проявителя «ТУ-1709», содержащего 1,5 г/л тиосульфата натрия (выбор проявителя определялся отсутствием в нем блокираторов Ag^+). Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5 в виде зависимости $D_i(C)$, в которую включе-

ны данные оценок D_i ЭПИ, полученных без использования ФМТ (контрольная точка, соответствующая $C = 0$ %).

По выявленной зависимости видна очень важная закономерность: с увеличением концентрации ФМТ не только экспоненциально уменьшается оптическая плотность ЭПИ, но возрастает ее различие для изображений, полученных при U различных полярностей. Таким образом, вопреки мнению авторов [3–5], последний параметр играет существенную роль при формировании ЭПИ на AgHal-фотоматериалах и оказывает неравнозначное действие на МК. Можно предположить, что сделанный вывод справедлив лишь для пластинчатых кристалликов гетероконтактного типа фотопленки «Agfa» (иначе такой тип МК называют «ядро-оболочка» [15]), которые отсутствовали в фотоматериалах, исследованных авторами [3–5]. Однако для однозначных выводов по этому вопросу целесообразны топографические исследования ЭПИ как на данной фотопленке, так и на «РТ-4ш», не содержащей вышеназванного типа МК.

После ЭПЭ разнополярными импульсами полоски фотопленки погружались на 300 с в раствор отбеливателя, содержащего в литре дистиллированной воды 0,1 г азотнокислого серебра, 9 г дихромата калия и 5 мл 98 %

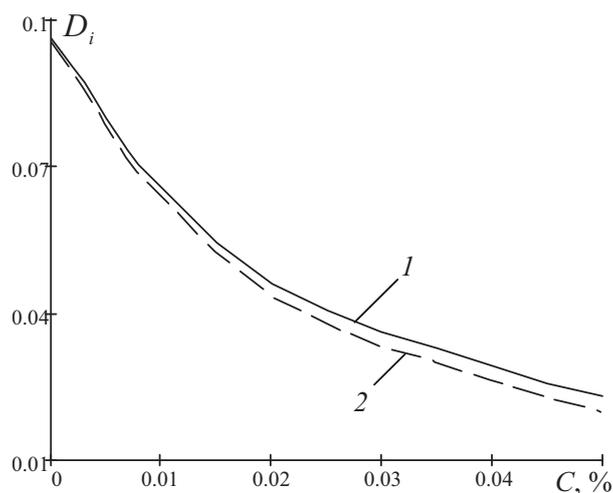


Рис. 5. Зависимость интегральной оптической плотности ЭПИ на фотопленке «Agfa» от концентрации ФМТ: 1 — при отрицательном потенциале верхнего электрода; 2 — при положительном потенциале верхнего электрода

Таблица 4. Результаты топографических исследований ЭПИ

Вариант эксперимента	Полярность	«Agfa»		«РТ-4ш»	
		D_v	D_i	D_v	D_i
Контроль	+	$0,268 \pm 0,008$	$0,082 \pm 0,002$	$0,503 \pm 0,015$	$0,070 \pm 0,002$
	-		$0,080 \pm 0,002$		$0,093 \pm 0,003$
Опыт	+	$0,191 \pm 0,006$	$0,047 \pm 0,001$	$0,313 \pm 0,009$	0,000
	-		$0,068 \pm 0,002$		

серной кислоты. Его действие на МК AgHal выразилось уничтожением только поверхностных атомов Ag скрытого ЭПИ без затрагивания глубинных. Этот вариант фотопленок являлся опытным. Вариант контрольных не подвергался отбелке. Затем все варианты фотопленок погружались на 300 с в проявитель «ID-62». Результаты интегральной денситометрии полученных на них изображений представлены в табл. 4.

По данным табл. 4 виден очень важный результат для пленки «РТ-4ш», содержащей гомогенные по объему кристаллики AgHal. На ней отсутствует глубинное ЭПИ как на импульсах U положительной, так и отрицательной полярности. Для пластинчатых МК гетероконтактного типа фотопленки «Agfa» наблюдается иная закономерность. Почти половина Ag-кластеров ЭПИ сосредоточена в глубине кристалликов. На импульсах отрицательной полярности доля глубинного изображения оказывается на $\sim 45 \%$ больше такого же изображения, сформированного на импульсах положительной полярности. Та-

ким образом, вышеотмеченные выводы авторов [3–5] справедливы лишь для гомогенных МК AgHal, подобных содержащимся в фотоэмульсии «РТ-4ш». Содержащиеся же в фотопленке «Agfa» представляют для ЭТГ-эффекта новый и совершенно не исследованный тип кристаллов, проявляющих рекордно высокую (по сравнению с ранее исследованными AgHal-фотоматериалами) чувствительность к действию электрического поля [16].

1.3. Определение пороговой напряженности электрического поля формирования ЭПИ и метрологические основы электрополевой фотографии

Говоря об электрополевой чувствительности (ЭПЧ), в том числе МК AgHal, возникает необходимость не только в физико-математическом обосновании названного параметра, но и в его количественной оценке для конкретного фотоматериала. Такого же обоснования требует уже неоднократно употребленный термин — ЭПЭ. Их назва-

ния базируются на подобной терминологии в фотографической сенситометрии [6], являющейся разделом оптической фотографии. В нашем случае экспонирующим фактором вместо светового (или любого другого электромагнитного) излучения выступает электрическое поле. Поэтому уместно говорить об «Электрополевой фотографии» со всеми ее метрологическими и сенситометрическими параметрами, в том числе об ЭПЭ — H_E и ЭПЧ — G_E . В [17] названным параметрам даны определения и математические формулы для расчета:

$$H_E = \frac{W_E}{S}t = w_E t \approx \approx U^2 t \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_f \varepsilon_p^2 d_f}{2(\varepsilon_p d_f + \varepsilon_f d_p + \varepsilon_p \varepsilon_f d_v)^2}; \quad (1.1)$$

$$G_E = \frac{D_i}{H_E}, \quad (1.2)$$

где W_E — энергия электрического поля, рассеиваемого на единице площади фотоматериала S (удельная энергия w_E) за время его действия (экспозиции) t ; ε_0 — электрическая постоянная;

$$d_v = \frac{2 \operatorname{tg}^2(\varphi) R}{\operatorname{tg}^2(\varphi) + 1}$$

— высота воздушного слоя вблизи точки касания с поверхностью фотоматериала полусферического электрода; φ — угол между последним и поверхностью фотоматериала [17]. Уравнение (1.1) справедливо для двухслойного фотоматериала. В случае трехслойного, такого как «Agfa» (два фотоэмульсионных слоя нанесены с обеих сторон на подложку), выражение (1.1) для одного из фотоэмульсионных слоев запишется в виде

$$H_E = \frac{W_E}{S}t = w_E t \approx \approx U^2 t \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_f \varepsilon_p^2 d_f}{2(2\varepsilon_p d_f + \varepsilon_f d_p + \varepsilon_p \varepsilon_f d_v)^2}. \quad (1.3)$$

Принимая вышеназванное значение R полусферического электрода (см. подрисуночный текст рис. 2), $\varphi = 40^\circ$ (при данном угле градиент поля максимален) и данные табл. 1, оценим H_E и G_E для фотоэмульсионных пленок «РТ-4ш» и «Agfa», обработанных в проявителе «ТУ-1709» (в котором достигнута максимальная оптическая плотность ЭПИ). Результаты

этой оценки при пороговой величине напряженности электрического поля E_f для первой фотоэмульсионной пленки дают средние (между «положительными» и «отрицательными» ЭПИ) значения $H_E = 2,751 \cdot 10^{-4}$ Дж·м⁻²·с и $G_E \approx 331$ (Дж·м⁻²·с)⁻¹, а для второй — $H_E = 3,179 \cdot 10^{-3}$ Дж·м⁻²·с и $G_E \approx 23$ (Дж·м⁻²·с)⁻¹. Следует отметить, что на фотоэмульсионной пленке «Agfa» ЭПИ формировались как в ее верхнем, так и в нижнем фотослое, тогда как на «РТ-4ш» — только в одном [18]. Поэтому в первом случае расчет ЭПЭ проводился для двух фотоэмульсионных слоев при учете равенства интегральной оптической плотности «верхней» и «нижней» составляющих ЭПИ, а во втором — только для одного фотоэмульсионного слоя. Как и следовало ожидать, наибольшая ЭПЧ оказалась у фотоэмульсионной пленки «Agfa» с пластинчатой МК AgHal. На основе вышеизложенного теперь имеется возможность не только устанавливать зависимость D_i ЭПИ от напряженности внешнего электрического поля E_f в фотослое, но и ЭПЧ фотоматериалов от него. При этом оценка последнего параметра может быть произведена по формуле

$$E_f = U \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_f (2\varepsilon_p d_f + \varepsilon_f d_p + \varepsilon_p \varepsilon_f d_v)}. \quad (1.4)$$

Полученные результаты зависимостей $D_i(E_f)$ и $G_E(E_f)$ при $\varphi = 40^\circ$ для фотоэмульсионных пленок «РТ-4ш» и «Agfa» представлены на рис. 6. Как видно, ЭПЧ фотоматериалов носит пороговый характер, подтверждая ранее полученные данные в [3–5], но при E_f не менее $\sim 1,4 \cdot 10^6$ В/м. В нашем случае для фотоэмульсионной пленки «Agfa» величина названного параметра оказывается порядка $\sim 3,4 \cdot 10^5$ В/м, что оставляет ее на день публикации статьи самым электрочувствительным фотоматериалом из когда-либо найденных. Незначительные изменения E_f вначале ведут к резкому росту D_i (рис. 6а) и G_E (рис. 6б) при разнополярных импульсах, а по достижении поля $\sim 3,8 \cdot 10^5$ В/м для «Agfa» и $\sim 4,8 \cdot 10^5$ В/м для «РТ-4ш» переходят в насыщение. У найденных зависимостей $D_i(E_f)$ и $G_E(E_f)$ на участке $E_f \sim (3,4-5,3) \cdot 10^5$ В/м для первой пленки и $E_f \sim (4,0-5,2) \cdot 10^5$ В/м — для второй, характерно различие проявления полярности приложенного напряжения. Причем максимально достигаемая ЭПЧ для пленки

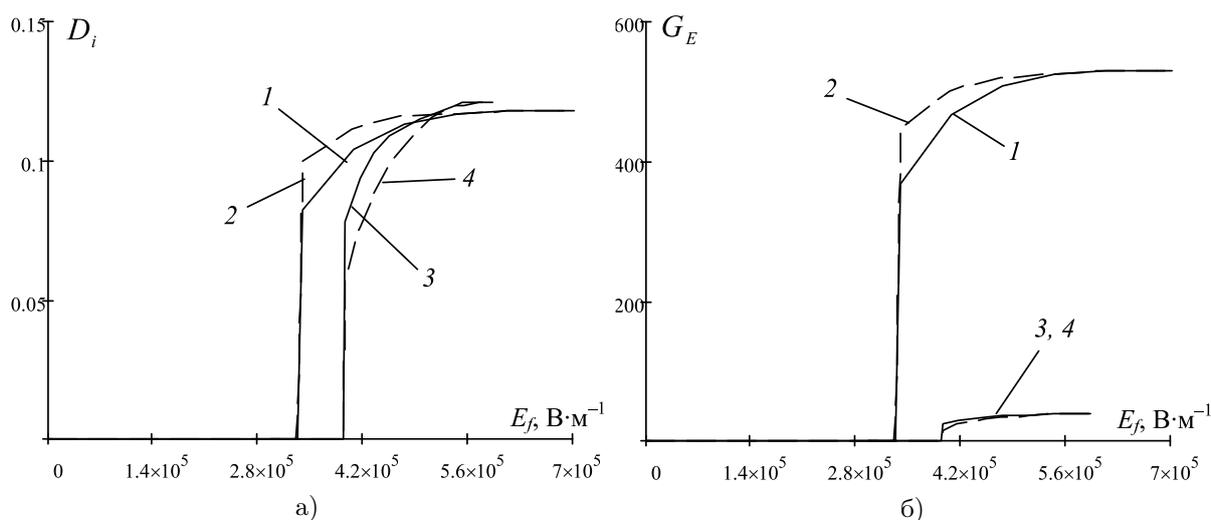


Рис. 6. Зависимость интегральной оптической плотности (а) и ЭПЧ (б) от напряженности электрического поля в одном фотоэмульсионном слое: «Agfa» — 1 (отрицательная полярность), 2 (положительная полярность); «РТ-4ш» — 3 (отрицательная полярность), 4 (положительная полярность)

«Agfa» на импульсах положительной полярности оказывается минимальной на тех же импульсах для «РТ-4ш» и, наоборот, для действия импульсов отрицательной полярности. По-видимому, в данных диапазонах величин поля на фотоэмульсионных МК AgHal исследованных материалов наблюдается существенная асимметрия коалесценции атомов Ag, зависящая как от геометрической формы кристалликов и их ориентации во внешнем поле, так и от направления его силовых линий.

2. Обобщение результатов и выводы

Подводя итог проведенным исследованиям, можно сказать, что давно известная (более 150 лет) и хорошо зарекомендовавшая себя методика химико-фотографической обработки различных фоточувствительных материалов может быть с успехом использована в нанотехнологиях и смежных с ними областях для исследования процессов кластеризации атомов металлов, как это продемонстрировано на примере ЭПЭ фотоэмульсионных МК AgHal. Кроме того, с ее помощью удастся дифференцированно определять характер распределения таких кластеров, т. е. их топографию, а также добиться максимальной чувствительности фотоматериалов к минимальному воздействию того или иного фактора (включая электрополевого) подбором подходящего состава обрабатывающих

растворов, усиливающих атомарную кластеризацию.

Обобщая результаты работы, сформулируем основные выводы:

1. На примере AgHal-фотоматериалов для рентгенографии «RETINA», «PRIMAX», «РТ-4ш» и «Agfa» установлено, что не для всех фотоматериалов возможно получение ЭПИ без газоразрядных процессов. Добиться их получения оказалось возможным только для двух последних фотопленок. При этом показано, что проявляющие вещества (как эффективные восстановители) в различном сочетании друг с другом и другими компонентами проявляющего раствора оказывают дифференцированное действие на центры скрытого ЭПИ в преимущественной зависимости от морфологии МК AgHal, сформированные разнополярными импульсами напряжения. Выявлены особенности этого действия на пластинчатые МК AgHal гетероконтактного типа пленки «Agfa», заключающиеся в отсутствии различий проявленных ЭПИ для разнополярных импульсов.

2. С помощью известных методик блокировки подвижности поверхностных ионов Ag^+ , разделения изображений на глубинную и поверхностную составляющие показано, что Ag-центры скрытого ЭПИ преимущественно формируются на поверхности только гомогенных по объему МК AgHal. В случае Т-кристаллов ядерно-лучевого строения

пленки «Agfa» почти половина таких центров сосредоточена в их глубине. Причем, на импульсах напряжения отрицательной полярности доля глубинного изображения оказывается на 45% больше такого же ЭПИ, сформированного на импульсах положительной полярности.

3. Для исследованных фотопленок «Agfa» и «РТ-4ш» определены пороговые величины напряженности электрического поля, при которых начинается достоверное формирование ЭПИ. Для первой фотопленки она составила $\sim 3,4 \cdot 10^5$ В/м, для второй — $\sim 4,0 \cdot 10^5$ В/м. На основе результатов проведенных исследований заложены метрологические основы электрополевой фотографии с определенными для AgHal-фотопленок параметрами — их ЭПЧ и ЭПЭ, составившими для «Agfa» $H_E = 2,751 \cdot 10^{-4}$ Дж·м⁻²·с и $G_E \approx 331$ (Дж·м⁻²·с)⁻¹, а для «РТ-4ш» — $H_E = 3,179 \cdot 10^{-3}$ Дж·м⁻²·с и $G_E \approx 23$ (Дж·м⁻²·с)⁻¹.

Литература

1. *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. и др.* Спектрально-контролируемая поатомная фотосборка кластеров серебра на поверхности ионно-ковалентных кристаллов // *Оптика и спектроскопия*. 2010. Т. 109. С. 719–728.
2. *Brune H.* Surface diffusion: shifting strings // *Nature*. 2003. Vol. 2. P. 778–779.
3. *Кравцов А.Е., Кизема И.Г., Карплюк А.И. и др.* Электрографический контроль микродефектности диэлектрических слоев // *Электронная техника*. 1973. Вып. 6(16). С. 150–153.
4. *Резников М.А.* Физическая природа электрофотографического эффекта в фотографических эмульсиях. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1981. 22 с.
5. *Кравцов А.Е., Пина В.А., Резников М.А., Фок М.В.* Электрофотографический эффект в фотоэмульсиях и его применение // *Труды ФИАН им. П.Н. Лебедева*. 1981. Т. 129. С. 13–65.
6. *Августиневич К.А.* Основы фотографической метрологии. М.: Легпромбытиздат, 1990. 288 с.
7. *Резников М.А.* Электрофизические свойства фотографического эмульсионного слоя // *Журн. науч. и прикладной фото- и кинематогр.* 1984. Т. 29. № 1. С. 46–51.
8. *Biesen J.V.* Maxwell-Wagner effect in silve bromide emulsion // *J. Appl. Phys.* 1970. Vol. 41. № 5. P. 1910–1914.
9. *Takada S.* Ionic conduction and space layer in silver halide photographic emulsion grains // *Phot. Sci. Engineering*. 1974. Vol. 18 № 5. P. 500–503.
10. *Богачев Н.Е., Шишканов О.Н., Третьяков А.М., Бойченко А.П.* Источник высоковольтного напряжения для электрофотографии // *Достижения вузовской науки: Сборник материалов I Международной научно-практической конференции*. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. С. 116–120.
11. *Закс М.И., Полянская Э.Н.* Технология обработки фотокиноматериалов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 168 с.
12. *Журба Ю.И.* Краткий справочник по фотографическим процессам и материалам. М.: Искусство, 1991. 352 с.
13. *Микулин В.П.* Фотографический рецептурный справочник. М.: Искусство, 1969. 320 с.
14. *Певчев Ю.Ф., Коновалова Л.П.* О влиянии импульсного электрического поля на топографию скрытого фотографического изображения // *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематогр.* 1970. Т. 15. № 2. С. 145–147.
15. *Бреслав Ю.А., Пейсахов В.В., Каплун Л.Я.* Синтез и свойства Т-кристаллов. М.: Изд-во НИИТЭХИМ, 1986. 60 с.
16. *Шишканов О.Н., Бойченко А.П.* О высокой электрополевой чувствительности рентгеновской фотопленки «Agfa» // *Вопросы образования и науки: теоретические и методические аспекты: Сб. науч. трудов по матер. Международной научно-практической конференции*. Ч. 8. Тамбов: ООО «Консалтинговая компания Юком», 2014. С. 170–171.
17. *Шишканов О.Н., Бойченко А.П.* О высокой чувствительности рентгеновской фотопленки «Agfa» к низкочастотному электрическому полю // *Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований: Сб. матер. XI Международной научно-практической конференции / Под общ. ред. С.С. Чернова*. Новосибирск: Изд-во ЦРНС, 2014. С. 124–128.
18. *Шишканов О.Н.* Регистрация электрофотографического эффекта на галогенсеребряных материалах для рентгенографии // *Покорение будущего: взгляд молодых ученых – 2012: Труды Международной молодежно-научной конференции*. Т. 2. Курск: Изд-во ЮЗГУ, 2012. С. 253–256.

References

1. *Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. i dr.* Spektral'no-kontroliruemaja poatomnaja fotosborka klasterov serebra na poverhnosti ionno-kovalentnyh kristallov [Spectral-controlled atom-wise assembly of silver clusters on the surface of the ion-covalent

- crystals]. *Optika i spektroskopija* [Optics and Spectroscopy], 2010, vol. 109, pp. 719–728. (In Russian)
2. Brune H. Surface diffusion: shifting strings. *Nature*, 2003, Vol. 2, pp. 778–779.
 3. Kravcov A.E., Kizema I.G., Karpljuk A.I. i dr. Jelektrograficheskiy kontrol' mikrodefektnosti dijelektricheskikh sloev [Electrographic control microdefects dielectric layers]. *Jelektronnaja tehnika* [Electronic Engineering], 1973, iss. 6(16), pp. 150–153. (In Russian)
 4. Reznikov M.A. *Fizicheskaja priroda jelektrotopograficheskogo jeffekta v fotograficheskikh jemul'sijah. Avtoref. dis. kand. fiz-mat. nauk* [The physical nature of electrotopographic effect in the photographic emulsions. PhD. phys. and math. sci. diss. abstract]. Kiev, 1981. 22 p. (In Russian)
 5. Kravcov A.E., Pipa V.A., Reznikov M.A., Fok M.V. Jelektrotopo-graficheskij jeffekt v fotojemul'sijah i ego primenenie [Electrotopographic effect in photo emulsions and its application]. *Trudy FIAN im. P.N. Lebedeva* [Proc. of the FIAN named P.N. Lebedev], 1981, vol. 129, pp. 13–65. (In Russian)
 6. Avgustinovich K.A. *Osnovy fotograficheskoy metrologii* [Basics photographic metrology]. Moscow, Leg-prombytizdat Publ., 1990, 288 p.
 7. Reznikov M.A. Jelektrofizicheskie svoystva fotograficheskogo jemul'sionnogo sloja [Electrical Properties of photographic emulsion layer]. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj fotografii i kinematografii* [Journal of Scientific and Applied Photography and Cinematography], 1984, vol. 29, no 1, pp. 46–51. (In Russian)
 8. Biesen J.V. Maxwell-Wagner effect in silve bromide emulsion. *J. Appl. Phys.*, 1970, vol. 41, no. 5. pp. 1910–1914.
 9. Takada S. Ionic conduction and space layer in silver halide photographic emulsion grains. *Phot. Sci. Engineering*, 1974, vol. 18, no. 5. pp. 500–503.
 10. Bogachev N.E., Shishkanov O.N., Tret'jakov A.M., Bojchenko A.P. Istochnik vysokovol'tnogo naprjazhenija dlja jelektrotopografii [High voltage device for electrotopography]. *Dostizhenija vuzovskoj nauki: Sb. nauch. tr.* [Achievements of university research: Coll. of sci. works]. Novosibirsk, NGTU Publ., 2012. pp. 116–120. (In Russian)
 11. Zaks M.I., Poljanskaja Je.N. *Tehnologija obrabotki fotokinomaterialov* [The technology of processing photos and film materials]. Moscow, Legkaja i pishhevaja promyshlennost' Publ., 1983. 168 p. (In Russian)
 12. Zhurba Ju.I. *Kratkij spravocnik po fotograficheskim processam i materialam* [A short guide to photographic processes and materials]. Moscow, Iskusstvo Publ., 1991. 352 p. (In Russian)
 13. Mikulin V.P. *Fotograficheskij recepturnyj spravocnik* [Photographic prescription Directory]. Moscow, Iskusstvo Publ., 1969. 320 p. (In Russian)
 14. Pevchev Ju.F., Konovalova L.P. O vlijanii impul'snogo jelektricheskogo polja na topografiju skrytogo fotograficheskogo izobrazhenija [The effect of pulsed electric-field on the topography of the latent image]. *Zhurnal nauchnoj i prikladnoj fotografii i kinematografii* [Journal of Scientific and Applied Photography and Cinematography], 1970, vol. 15, no. 2, pp. 145–147. (In Russian)
 15. Breslav Ju.A., Pejsahov V.V., Kaplun L.Ja. *Sintez i svoystva T-kristallov* [Synthesis and properties of T-crystals]. Moscow, NIITJeHIM Publ., 1986, 60 p. (In Russian)
 16. Shishkanov O.N., Bojchenko A.P. O vysokoj jelektropolevoj chuvst-vitel'nosti rentgenovskoj fotoplenki "Agfa" [The high sensitivity of the electric-field X-ray film "Agfa"]. *Voprosy obrazovaniya i nauki: teoreticheskie i metodicheskie aspekty: Sb. nauch. tr.* [Education and Science: theoretical and methodological aspects]. Tambov, OOO "Konsaltingovaja kompanija Jukom" Publ., 2014, iss. 8, pp. 170–171. (In Russian)
 17. Shishkanov O.N., Bojchenko A.P. O vysokoj chuvstvitel'nosti rentgenovskoj fotoplenki "Agfa" k nizkochastotnomu jelektricheskomu polju [The high sensitivity of the X-ray film "Agfa" to low frequency electric field]. *Novoe slovo v nauke i praktike: gipotezy i aprobacija rezul'tatov issledovanij: Sb. nauch. tr.* [The new word in the science and practice: the hypothesis testing and the results of research]. Ed S.S. Chernov. Novosibirsk: CRNS Publ., 2014. pp. 124–128. (In Russian)
 18. Shishkanov O.N. Registracija jelektrotopograficheskogo jeffekta na galogenserebrjanyh materialah dlja rentgenografii [Register of electrotopographic effect on silver halide X-ray materials]. *Pokolenie budushhego: vzgljad molodyh uchenyh – 2012: Sb. nauch. tr.* [Generation of the Future: A View of young scientists - 2012]. Kursk: JuZGU Publ., 2012, vol. 2, pp. 253–256. (In Russian)