

Н. П. КОЧЕРОВ

КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ БРОМИСТОГО  
СЕРЕБРА И ПРОЦЕСС ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 7 VII 1969)

Фотографическая эмульсия представляет собой гетерогенную среду, т. е. взвесь микрокристаллов галоидного серебра в желатине или ее заместителе. Дисперсность галоидного серебра эмульсии велика, и удельная поверхность его может достигать  $15 \text{ м}^2$  на 1 г и выше, поэтому поверхностные явления играют чрезвычайно важную роль в фотографических процессах. Достаточно указать, что наиболее эффективные центры чувствительности и центры скрытого изображения образуются на поверхности

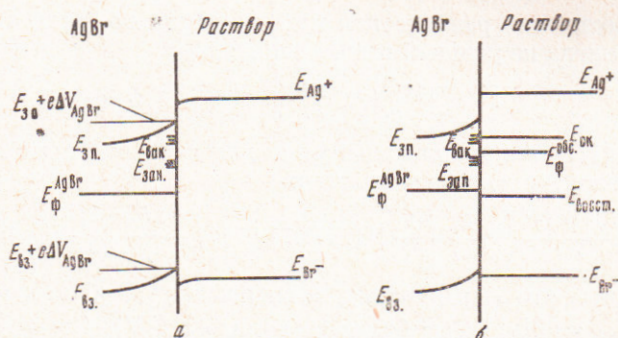


Рис. 1. Положение энергетических уровней электронов вблизи межфазной границы бромистого серебра — раствор. а — раствор ионов серебра и брома, б — раствор с ОВ-системой, содержащей ионы серебра и брома.  $E_{зап}$  — заполненные электронные уровни центров скрытого изображения;  $E_{вак}$  — вакантные уровни центров скрытого изображения,  $E_{Ф}$  — уровень Ферми,  $E_{з.г}$  — нижняя граница зоны проводимости;  $E_{в.з.}$  — верхн. граница валентной зоны  $AgBr$

микрокристаллов. Процесс проявления является также типичной гетерогенной химической реакцией, протекающей на поверхности микрокристаллов эмульсии.

Для выяснения особенностей протекания реакции проявления рассмотрим элементарные процессы обмена зарядами на межфазной границе галоидного серебра с проявляющими растворами. Рассмотрение проводится на примере бромистого серебра, но легко может быть распространено на другие системы.

Расположение электронных уровней вблизи контакта бромистое серебро — раствор ионов серебра и брома показано на рис. 1а. Поскольку электролитическая проводимость бромистого серебра при комнатной температуре выше электронной <sup>(1)</sup>, область пространственного заряда в кристалле, где наблюдается изгиб зон, будет определяться концентрацией междуузельных ионов серебра и вакантных узлов ионов серебра решетки. Схема уровней для бромистого серебра взята из работы <sup>(2)</sup>, а положение



электронных уровней ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  из работы (3). Так как вакантные электронные уровни  $\text{Ag}^+$ -ионов в растворе расположены много выше ( $\sim 3$  эв) занятых электронных уровней  $\text{AgBr}$ , а занятые электронные уровни  $\text{Br}^-$ -ионов почти на столько же ниже вакантных электронных уровней в зоне проводимости и запрещенной зоне, то обмен электронами через межфазную границу такой системы практически невозможен. Равновесие в системе устанавливается путем перехода ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  через межфазную границу, и бромистое серебро является неполяризуемым электродом.

Теперь введем в раствор простую окислительно-восстановительную (ОВ) систему (рис. 1). Структура электронных уровней в ОВ-системе изображена в соответствии с результатами работ (4, 5). В зависимости от глубины залегания вакантных электронных уровней ионов окисленной формы  $E_{\text{ок}}$  и занятых электронных уровней ионов восстановленной формы  $E_{\text{восст}}$ , которая обусловлена химической структурой этих ионов, следует различать три возможных пути протекания процесса на межфазной границе.

1. Уровень  $E_{\text{ок}}$  расположен вблизи края зоны проводимости или выше его. Уровень Ферми ОВ-системы  $E_{\text{Ф}}^{\text{ОВ}}$  расположен вблизи уровня  $E_{\text{ок}}$ . В этих условиях будет наблюдаться интенсивный переход электронов с уровней ионов восстановленной формы на уровни зоны проводимости и вакантные уровни в запрещенной зоне бромистого серебра. Отметим, что влияние электронных переходов на потенциал бромосеребряного электрода в растворе, содержащем ионы  $\text{Br}^-$ , было обнаружено экспериментально в работе (6). Одновременно возникает компенсирующий ионный ток (ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$ ), направленный в противоположную сторону. Таким образом, будет наблюдаться стационарный ток электронов в зону проводимости всех микрокристаллов бромистого серебра. Этот процесс соответствует неизбирательному проявлению. Ток через зону проводимости будет больше или того же порядка, что и ток через вакантные уровни  $E_{\text{вак}}$ .

2. Уровень  $E_{\text{ок}}$  ОВ-системы расположен ниже вакантных уровней в запрещенной зоне бромистого серебра, а уровень  $E_{\text{Ф}}^{\text{ОВ}}$  еще ниже. В этом случае переход электронов из раствора в бромистое серебро имеет весьма малую вероятность. Бромистое серебро будет работать как идеально поляризуемый электрод по отношению к ионам ОВ-системы. Процесс проявления происходить не будет.

3. Уровень  $E_{\text{ок}}$  ОВ-системы расположен там же, где вакантные уровни запрещенной зоны или на 0,1—0,2 эв выше. Возможны переходы электронов из раствора на вакантные уровни  $E_{\text{вак}}$  и в зону проводимости бромистого серебра, но с гораздо меньшей вероятностью, чем в случае 1. Определим соотношение числа электронных переходов на вакантные уровни и в зону проводимости.

Полное число переходов электронов из раствора в зону проводимости будет

$$N_{\text{з.п}} = \int_{E_{\text{з.п}} + e\Delta V_{\text{AgBr}}}^{\infty} N(E)_{\text{з.п}} [1 - f(E - E_{\text{Ф}}^{\text{AgBr}})] D_{\text{ОВ}}(E) \cdot f(E - E_{\text{Ф}}^{\text{ОВ}}) \kappa(E) dE,$$

а полное число переходов электронов на уровни  $E_{\text{вак}}$

$$N_{\text{вак}} = \int_{E_{\text{в.з}} + e\Delta V_{\text{AgBr}}}^{E_{\text{з.п}} + e\Delta V_{\text{AgBr}}} N(E)_{\text{вак}} [1 - f(E - E_{\text{Ф}}^{\text{AgBr}})] D_{\text{ОВ}}(E) \cdot f(E - E_{\text{Ф}}^{\text{ОВ}}) \kappa(E) dE.$$

Здесь  $N(E)_{\text{з.п}}$  — функция распределения плотности электронных уровней в зоне проводимости бромистого серебра;  $N(E)_{\text{вак}}$  — то же для вакантных уровней в запрещенной зоне  $\text{AgBr}$ ;  $f(E)$  — функция Ферми;  $D_{\text{ОВ}}(E)$  — функция распределения электронных уровней в ОВ-системе;  $\kappa(E)$  — мно-



житель, учитывающий проницаемость межфазного барьера. Полученные выше выражения не могут быть проинтегрированы из-за отсутствия аналитических выражений для функции  $D_{\text{ОВ}}(E)$ . Но поскольку полуширина функции распределения  $D_{\text{ОВ}}(E)$  гораздо меньше ширины запрещенной зоны, то должно выполняться неравенство

$$D_{\text{ОВ}}(E) \cdot f(E - E_{\Phi}^{\text{ОВ}}) \Big|_{E_{\text{В.П.}} + e\Delta V_{\text{AgBr}}}^{E_{\text{В.П.}} + e\Delta V_{\text{AgBr}}} \gg 3K \cdot D_{\text{ОВ}}(E) \cdot f(E - E_{\Phi}^{\text{ОВ}}) \Big|_{E_{\text{В.П.}} + e\Delta V_{\text{AgBr}}}^{\infty},$$

когда уровни  $E_{\text{вак}}$  и  $E_{\text{ок}}$  приблизительно совпадают. Здесь есть отношение числа вакантных электронных уровней в зоне проводимости к числу

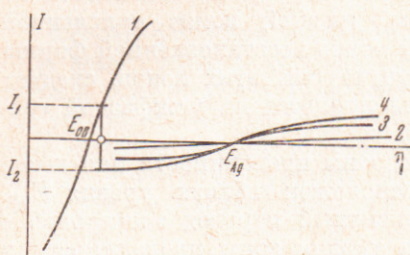


Рис. 2. Установление смешанного потенциала при контакте трех фаз серебро — бромистое серебро — электролит, содержащий ОВ-систему и ионы серебра и брома.  $E_{\text{ОВ}}$  — равновесный потенциал серебряного электрода в растворе с ОВ-системой;  $E_{\text{Ag}}$  — равновесный потенциал серебряного электрода в растворе ионов серебра и брома

проявляющегося микрокристалла появится серебряная частица, обладающая свойствами массивного серебряного электрода. Этот момент естественно считать окончанием индукционного периода проявления индивидуального микрокристалла. Начиная с этого момента, в контакте находятся уже три фазы: бромистое серебро, металлическое серебро и электролит.

В таких условиях на серебряной частице будет протекать одновременно несколько электрохимических реакций. Во-первых, обмен электронами с ОВ-системой приведет к некоторому сдвигу потенциала серебряной частицы в сторону ОВ-потенциала системы. Во-вторых, возникает обусловленный этим сдвигом потенциала ток ионов серебра, осаждающихся на серебряной частице из раствора, и ток междуузельных ионов  $\text{Ag}^+$  в бромистом серебре, направленный к контакту с серебряной частицей.

В результате протекания всех этих процессов на серебряной частице установится некоторый смешанный потенциал (7), что схематически изображено на рис. 2. Кривая 1 качественно изображает зависимость перенапряжения — плотность тока при поляризации серебряного электрода в растворе с ОВ-системой, не содержащем ионов серебра и брома. Кривая 2 качественно изображает зависимость перенапряжения — плотность тока при поляризации серебряного электрода в растворе ионов серебра; кривая 3 — зависимость плотности тока от напряжения, приложенного к границе раздела серебро — бромистое серебро. Сумма кривых 2 и 3 (кривая 4) будет характеризовать реакцию системы серебро — бромистое серебро — раствор ионов серебра и брома на отклонение потенциала серебра от равновесного значения. Итак, если отдельные реакции, происходящие на серебряной частице, описываются кривыми 1, 2 и 3, то будет про-

вакантных электронных уровней в запрещенной зоне бромистого серебра, а множитель  $\sim 3$  появляется из-за изменения проницаемости кулоновского барьера. Если расположение электронных уровней ОВ-системы таково, что выполняется неравенство (1), то электроны из электролита будут переходить в бромистое серебро преимущественно на уровни  $E_{\text{вак}}$  в запрещенной зоне. Этот процесс соответствует избирательному проявлению микрокристаллов, обладающих центрами скрытого изображения. Внутри микрокристаллов при этом будет происходить процесс, аналогичный фотолузу при действии освещения низкой интенсивности: размер центров скрытого изображения будет увеличиваться за счет подхода и нейтрализации междуузельных ионов серебра. В результате на поверхности



текает анодный электронный ток с плотностью  $I_1$ , и равный ему ионный катодный ток —  $I_2$ . Катодный ток ионов серебра и определяет скорость процесса проявления в послеиндукционном периоде. Введение посторонних веществ в рассматриваемый электролит может привести к изменению формы кривых 1 и 2 и тем самым изменить скорость протекания суммарной реакции.

В заключение автор выражает благодарность профессору Н. А. Перфилову за постоянный интерес к данной работе и полезные обсуждения.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина  
Ленинград

Поступило  
7 V 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. W. Gurney, N. F. Mott, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2Ed., 1950.  
<sup>2</sup> J. W. Mitchell, *Rep. Progr. Phys.*, 20, 433 (1957); Д. Митчелл, *УФН*, 67, 293 (1959).  
<sup>3</sup> A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, N. Y., 1963; А. Роуз, *Основы теории фотопроводимости*, М., 1966, стр. 174.  
<sup>4</sup> R. W. Gurney, *Ions in Solution*, Cambridge, 1936.  
<sup>5</sup> H. Gerischer, *Zs. Phys. Chem.*, (N. F.), 26, 223 (1960).  
<sup>6</sup> I. Pfeiffer, K. Hauffe, W. Jaenicke, *Zs. Elektrochem.*, 56, 728 (1952).  
<sup>7</sup> К. Феттер, *Электрохимическая кинетика*, М., 1967, стр. 778; К. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, 1961.