

УДК 548:535.2

УЧЕТ ЯВЛЕНИЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ПРИ РОСТЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В ЖЕЛАТИНОВОМ РАСТВОРЕ

Азизов И.К., Ципинова А.Х.

*ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
Нальчик, e-mail: kocev.isuf@mail.ru*

Для получения фотографической эмульсии с плоскими микрокристаллами пользуются методом двухструйной эмульсификации, при котором важным параметром для синтеза является скорость подачи реагентов, который необходимо варьировать по мере протекания процесса кристаллизации. Для оценки скорости введения реагентов необходимо оценить радиус зоны роста микрокристалла в желатиновом растворе. Предложена модель формирования и роста микрокристаллов галогенида серебра в желатиновом растворе. При взаимодействии мелких кристаллов, движущихся под действием дипольного момента дефектных микрокристаллов, учитывается явление экранировки растущего микрокристалла. Получены формулы для расчета напряженности поля растущего микрокристалла. Проведена оценка зоны роста кристалла. При послойном росте кристаллов возникают ступени и изломы между ступенями. Изломы могут состоять из аниона или катиона. Следовательно, рост крупных кристаллов будет сопровождаться растворением мелких кристаллов, время жизни которых определяется ее положением относительно крупных.

Ключевые слова: микрокристаллы галогенида серебра, желатина, эффект экранирования, потенциал, напряженность поля

ACCOUNTING EFFECTS SCREENING WITH THE GROWTH OF MICROCRYSTALS OF SILVER HALIDES IN GELATIN SOLUTION

Azizov I.K., Tsipinova A.H.

*Kabardino-Balkarian State University name after Kh.M. Berbekov, Nalchik,
e-mail: kocev.isuf@mail.ru*

To obtain photographic emulsions with microcrystals flat use the method of two – jet emulsification in which an important parameter in the synthesis is the feed rate of the reactants, which needs to vary as the course of the crystallization process. To estimate the rate of introduction of the reagents necessary to estimate the radius of the zone of growth of the microchip in a gelatin solution. The model of formation and growth of microcrystals of silver halide in a gelatin solution. In the interaction of small crystals moving under the influence of the dipole moment of defect microcrystals is taken into account the phenomenon of shielding the growing microchip. The formulas to calculate the field strength of the growing microchip. The estimation of the crystal growth zones. When layer-by-layer growth of crystals can be stage and breaks between the steps. Fractures can consist of anion or cation. Consequently, the growth of large crystals will be accompanied by the dissolution of small crystals, the lifetime of which is determined by its position relatively large.

Keywords: microcrystals of silver halide , gelatin, shielding effect, potential, field intensity

Основным методом получения фотографической эмульсии с плоскими микрокристаллами на сегодняшний день является метод двухструйной эмульсификации, при котором важным параметром для синтеза микрокристаллов (МК) с заданной морфологией является скорость подачи реагентов, которую необходимо варьировать по мере протекания процесса кристаллизации. Для оценки скорости введения реагентов необходимо оценить радиус зоны роста микрокристаллов (МК) в желатиновом растворе. В работе [1, 5] нами рассмотрен процесс роста МК при электростатическом взаимодействии мелких кристаллов в желатиновом растворе. Проведена оценка радиуса действия растущего МК, что позволило рассчитать радиус зоны роста крупных кристаллов. Из полученных данных следует, что при увеличении концентрации мелких кристаллов происходит замедление роста

крупных кристаллов. Для объяснения этого факта, в данной работе рассматривается эффект экранирования растущего кристалла в желатиновом растворе.

Необходимым условием роста МК, как известно, является возникновение способного к росту зародыша субмикроскопического размера и его дальнейший рост за счет рекристаллизации мелких кристаллов и превращение этого зародыша в частицу, в результате чего получают стабильные кристаллы.

Как следует из экспериментальных данных [4, 6], растущие кристаллы являются нестабильными и способны накапливать заряд за счет ионов, адсорбированных из желатины, или за счет структурных дефектов. Поверхность кристалла можно рассматривать в качестве протяженного дефекта кристаллической решетки [2, 7]. При послойном росте кристаллов возникают ступени и изломы между ступенями (рис. 1).

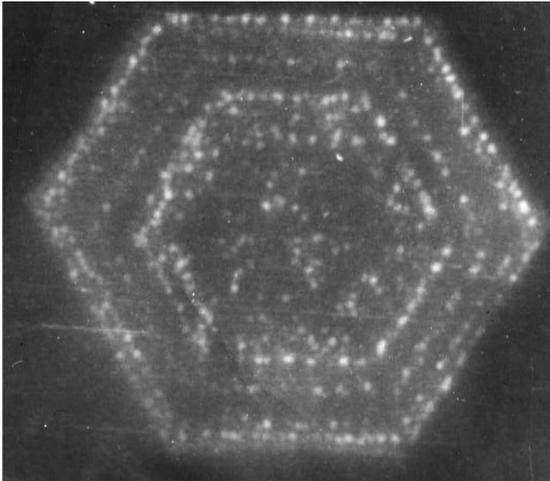


Рис. 1. Автодекорирование AgBr микрокристалла

Изломы могут состоять из аниона, тогда избыточный заряд будет равен $q = \frac{1}{2}e$, или катиона с $q = -\frac{1}{2}e$. Следовательно, рост крупных кристаллов будет сопровождаться растворением мелких кристаллов, время жизни которых определяется ее положением относительно крупных [3]. В результате диффузии ионов через раствор происходит изменение концентрации ионов вблизи растущего кристалла и экранирует потенциал МК. Из-за экранировки потенциал исходного МК убывает с расстоянием гораздо быстрее, чем по закону Кулона. После уста-

новления равновесия изменение потенциала определяется как:

$$\phi(r) = \frac{P \cdot e^{-\frac{r-R}{L}}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ж}r^2 \left(1 + \frac{R}{L}\right)}, \quad (1)$$

где $P = q \cdot R$ – дипольный момент растущего кристалла, $\epsilon_{ж} = 4$ – диэлектрическая проницаемость желатины, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м – электрическая постоянная, $T = 340$ К – температура, $L = 5 \cdot 10^9$ м – дебаевская длина экранирования, рассчитанная для заданной концентрации ионов серебра в желатиновом растворе при $n = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³, $q = \frac{1}{2}e = \frac{1}{2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд излома, R – средний размер исходного МК по данным результатов измерений атомно-силовым микроскопом (рис. 2).

Потенциал в виде (1) позволяет учесть диэлектрические свойства желатины. Важной задачей является возможность оценить расстояние, на котором происходит упорядочивающее влияние растущего МК. Для оценки зоны роста найдем напряженность поля растущего МК как быстроту изменения потенциала (1) от расстояния r :

$$E = -\frac{d\phi}{dr}, \quad (2)$$

$$E(r) = \frac{P(r-2L) \cdot e^{-\frac{r-R}{L}}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ж}r^3 (R+L)}. \quad (3)$$

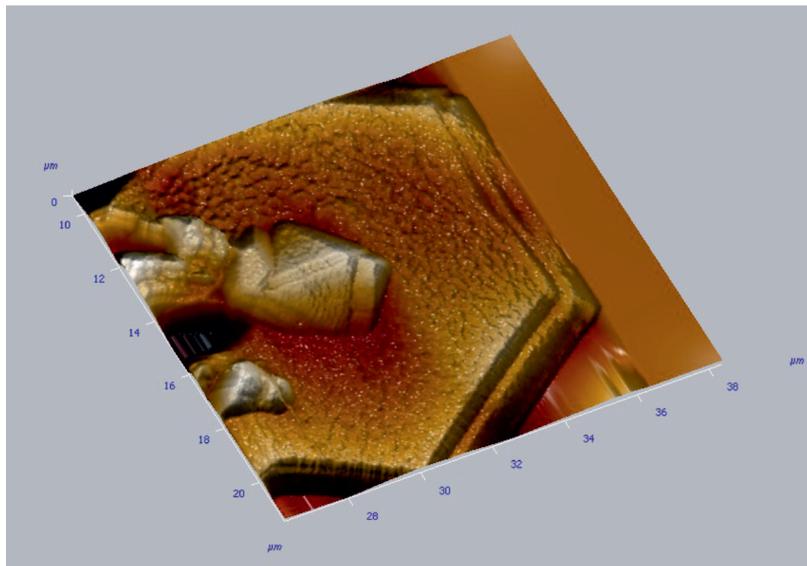


Рис. 2. Фотографии микрокристалла бромистого серебра, полученные атомно-силовым микроскопом

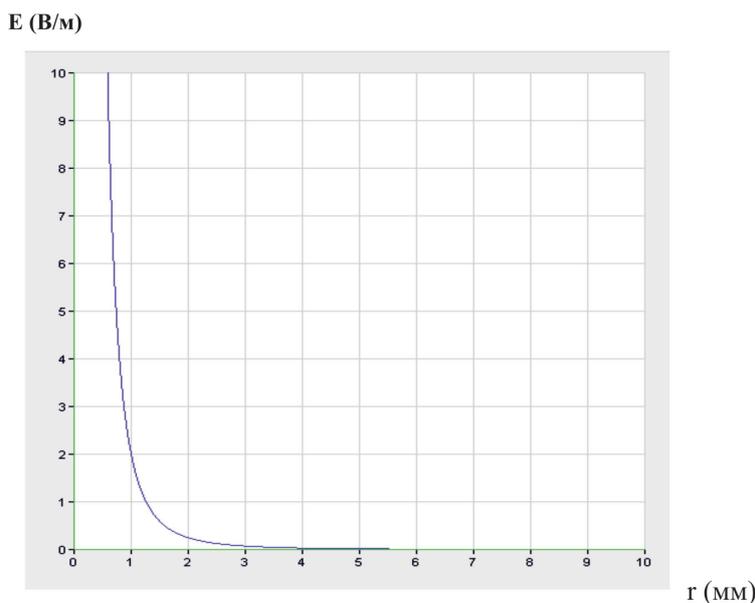


Рис. 3. График зависимости напряженности поля от расстояния без учета экранировки

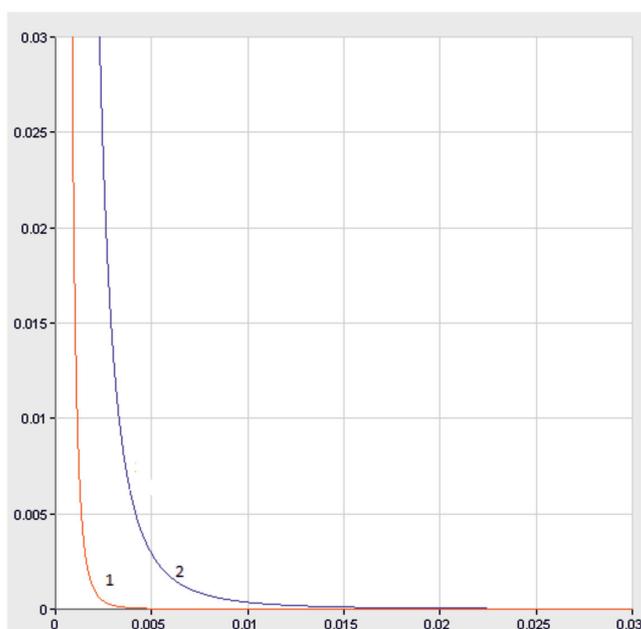


Рис. 4. График зависимости напряженности поля от расстояния с учетом экранировки при различных концентрациях наноразмерных кристаллов в зоне роста: 1 – график при $n = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 2 – график при $n = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$

Формулу (3) представим в виде

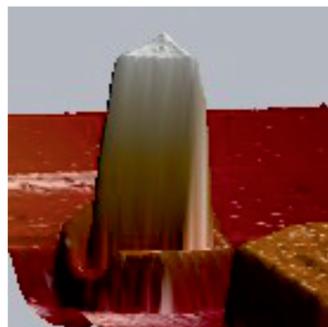
$$E(r) = E_0 \frac{(r - 2L) \cdot e^{\frac{r-R}{L}}}{(R + L)}, \quad (4)$$

где $E_0 = \frac{P}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_k r^3}$ – напряженность диполя без учета экранировки.

Рассмотрим два механизма роста МК:
 1) без учета экранировки растущего МК;
 2) с учетом экранировки растущего МК наноразмерными кристаллами при их рекристаллизации в присутствии желатины.
 Полученные графики зависимости напряженности поля от расстояния представлены на графиках (рис. 3–4).



а) вид МК сверху



б) вид МК сбоку

Рис. 5. Рост микрокристаллов галогенидов серебра в виде треугольной пирамиды за счет растворения микрокристалла шестигранной формы

Как следует из графика, если не учитывать эффект экранирования растущего кристалла, получается, что напряженность поля, создаваемая МК, стремится к нулю на расстояниях порядка 4–5 мм, что дает несколько завышенный результат при оценке зоны роста МК.

Если учитывать экранировку (рис. 4), напряженность поля, создаваемая растущим МК, в действительности простирается на расстояния, порядка 0,01–0,015 мм. При наличии в этой зоне мелких кристаллов начинается интенсивный рост МК (рис. 5).

Высокая концентрация наноразмерных кристаллов уменьшает протяженность зоны роста за счет экранирующего эффекта, и напряженность поля МК стремится практически к нулю. В этом случае наноразмерные кристаллы перестают растворяться и сами могут стать зародышами новой фазы, таким образом, снижая вероятность роста крупных МК. Следовательно, для получения МК заданной формы желательнее контролировать скорость подачи реагентов, не меняя их концентрацию. Интерес представляют дальнейшие исследования по количественному определению скорости подачи реаген-

тов, которые на сегодняшний день подбираются эмпирически.

Список литературы

1. Азизов И.К., Карданова З.И., Ципинова А.Х. Исследование механизма формирования и роста нано- и микрокристаллов галогенидов серебра с помощью оптического и атомно-силового микроскопов // Труды международного междисциплинарного симпозиума. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – Нальчик, 2014. – Т. 1, № 4.
2. Азизов И.К., Лиев А.Х., Хоконов Х.Б. Оптические явления в плоских микрокристаллах галогенидов серебра AgBr // Кристаллография. – 2003. – Т. 48, № 2. – С. 346.
3. Азизов И.К., Ципинова А.Х. Механизм фотолиза в микрокристаллах галогенида серебра // Вестник Дагестанского научного центра РАН. – 2002. – № 1. – С. 37.
4. Ларичев Т.А., Сотникова Л.В. и др. Механизм роста микрокристаллов бромида серебра в ходе контролируемой двухструйной кристаллизации // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2.
5. Ципинова А.Х., Карданова З.И., Азизов И.К. Процессы формирования и роста нано- и микрокристаллов галогенида серебра в желатиновом растворе. // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI международной научно-технической конференции. – Нальчик, 2014.
6. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. – М.: Эдиториал УССР, 2000. – 288 с.
7. Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Tsypinova A.Kh. Nanorazmernye efekty v fotochuvstvitelnykh kristallakh galogenidov serebra // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2013. – № 1. – P. 9–12.