

уменьшается не столь существенно. Дополнительный обжиг образцов в токе кислорода не приводил к изменению удельного сопротивления, т. е. значительно не уменьшал концентрации кислородных вакансий, поскольку, согласно [1], весьма сложно получить стехиометрический феррат стронция.

ЛИТЕРАТУРА

1. MacChesney J. B., Sherwood R. C. and Potter F.—J. Chem. Phys., 1965, v. 4, № 6, p. 1907.
2. MacChesney J. B., Jetzt J. J., Potter J. F., Williams H. J. and Sherwood R. C.—J. Amer. Ceram. Soc., 1966, v. 49, № 12, p. 644.
3. Taguchi H. and Takahashi G.—Jap. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, № 6, p. 1117.
4. Bronoel G., Grenier J. C. and Reby J.—Electrochim. Acta, 1980, v. 25, № 8, p. 1015.
5. Matsumoto Y., Kurimoto J. and Sato E.—Electrochim. Acta, 1980, v. 25, № 5, p. 539.
6. Brixner L. H., Chester W.—Pat. USA, № 3, p. 511, 786.
7. Gallagher P. K. and MacChesney J. B.—Simposia of the Faraday Soc., 1967, № 1, p. 40.
8. Jonker G. H.—Physica, 1954, v. 20, № 11, p. 1118.

Поступила в редакцию
25.10.82.

НИИ ФХП

УДК 771.534.55+772/773

Г. В. АЖАР, Т. В. ГАЕВСКАЯ, Л. П. РОГАЧ,
В. Д. СТАШОНОК, О. А. ШЕВЧЕНКО

ОСОБЕННОСТИ УСИЛЕНИЯ СЕРЕБРЯНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ В НИКЕЛЬ-БОРОГИДРИДНОМ ФИЗИЧЕСКОМ ПРОЯВИТЕЛЕ

Практическая пригодность малосеребряных фотослоев определяется тем, что они должны обеспечивать достижение фотографических характеристик (ФХ), соответствующих характеристикам их полносеребряных аналогов.

В данной статье проанализирована возможность использования никелевого физического борогидридного проявителя (НБФП) для усиления серебряного изображения, полученного на различных фотоматериалах. Объектом исследования выбраны малосеребряные пленки ФТ-ФП и МЗ-3 с содержанием серебра 0,8 и 0,4 г/м² соответственно [1] и полносеребряная серийно выпускаемая пленка МЗ-3Л с содержанием серебра 6,0 г/м². Исследование полносеребряных пленок представило интерес для оценки возможностей исправления недопроявленных фотоснимков.

Методика эксперимента включала экспонирование, проявление в растворе химического проявителя УП-2, фиксирование в тиосульфатном растворе в течение удвоенного времени осветления эмульсионного слоя, активирование (регалогенирование) в феррицианидном растворе и усиление в течение необходимого времени в растворе никелевого физического проявителя состава (НБФП-1), моль/л: никель хлористый — 0,2, натрий пиррофосфорнокислый — 0,1, аммиак — 0,8, едкий натр — 0,05, борогидрид натрия — 0,026, а также в растворе такого же состава, но со стабилизирующей добавкой (НБФП-2) — поверхностно-активным веществом (ПАВ). Проявитель в отсутствие добавки устойчив в течение 30—40 мин [2], введение ПАВ позволяет повысить устойчивость раствора до 24 ч.

Ошибка эксперимента при определении светочувствительности (S) составила 15—20, коэффициента контрастности (γ) — 8—10, оптической плотности (D) — 10—15 %.

С увеличением времени усиления наблюдается рост S и γ , которые достигают максимального значения за 10—17 и 6—12 мин соответственно (рис. 1). Вводимые ПАВ, выполняющие функцию стабилизаторов про-

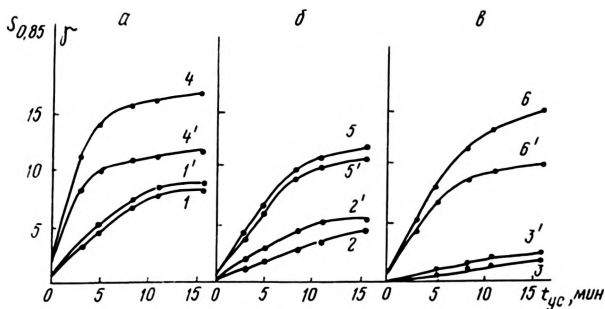


Рис. 1. Зависимость светочувствительности ($S_{0,85}$) (1, 1', 2, 2', 3, 3') и коэффициента контрастности (γ) (4, 4', 5, 5', 6, 6') от времени усиления в проявителе НБФП-1 (1—6) и НБФП-2 (1'—6') пленок МЗ-3Л (а), МЗ-3 (б), ФТ-ФП (в)

являющих растворов, существенно не влияют на скорость усиления и достигаемые ФХ независимо от типа фотопленки.

В таблице приведены ФХ, достигаемые на различных фотоматериалах при усилении в растворах физических проявителей. Максимальная светочувствительность ($S_{\max}$) малосеребряных пленок, достигаемая после усиления как в стабилизированном, так и в нестабилизированном физическом проявителе, соответствует этой характеристике полносеребряных аналогов изучавшихся пленок. Максимальная оптическая плотность $D_{\max}$ и γ , получаемые за время, необходимое для достижения максимальной светочувствительности, во всех случаях значительно превосходят эти параметры полносеребряных пленок при нулевом уровне оптической плотности вуали (D_0). Аналогичные результаты получены и для недопроявленной полносеребряной пленки МЗ-3Л. Коэффициент усиления K_I^I составляет 6,5—10,0 для пленки МЗ-3Л, 25—30 — для пленки МЗ-3,

Фотографические характеристики, достигаемые на различных фотоматериалах при усилении в физическом проявителе

Тип пленки	C_{Ag} , г/м ²	Физический проявитель	$t_{ус}^{**}$, мин.	Фотографические характеристики***			
				$S_{0,85}$ ед. ГОСТ	γ	$D_{\max}$	D_0
МЗ-3Л*	6,0	—	—	4,0	3,4	3,7	0,10
МЗ-3Л	6,0	—	—	1,8	1,5	1,6	0,00
МЗ-3Л	6,0	НБФП-1	11	8,0	15,0	4,0	0,00
МЗ-3Л	6,0	НБФП-2	15	9,5	10,0	4,0	0,00
МЗ-3	0,4	—	—	—	0,4	0,4	0,00
МЗ-3	0,4	НБФП-1	16	4,5	12,0	4,0	0,00
МЗ-3	0,4	НБФП-2	11	5,5	10,0	4,0	0,00
ФТ-41*	6,0	—	—	1,1	4,0	4,0	0,10
ФТ-ФП	0,8	—	—	—	0,65	0,8	0,00
ФТ-ФП	0,8	НБФП-1	17	2,0	15,0	4,0	0,00
ФТ-ФП	0,8	НБФП-2	15	3,0	10,0	4,0	0,00

* Требования, предъявляемые к полносеребряным фотоматериалам.

** $t_{ус}$ — время достижения $S_{\max}$.

*** ФХ приведены за $t_{ус}$.

15—23 — для пленки ФТ-ФП. $D_{\max}$ во всех случаях превышает значение 4,0.

Зависимость коэффициента усиления $K_y^D \left(K_y^D = \frac{D_y}{D_{\text{исх}}} \right)$ от исходной оптической плотности ($D_{\text{исх}}$) указанных пленок в стабилизированном и нестабилизированном физическом проявителе показана на рис. 2.

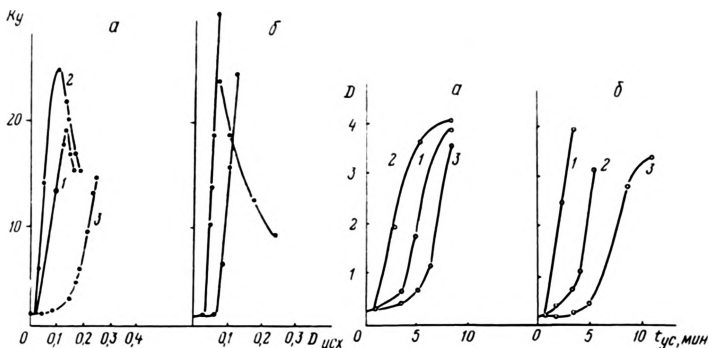


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления (K_y) от исходной плотности ($D_{\text{исх}}$) пленок МЗ-ЗЛ (1), МЗ-З (2) и ФТ-ФП (3) в проявителе НБФП-1 (б), НБФП-2 (а). Время усиления 8,5 мин

Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D) от времени усиления ($t_{\text{ус}}$) в проявителе НБФП-1 (2, б) и НБФП-2 (2, а) пленок МЗ-ЗЛ (1), МЗ-З (2) и ФТ-ФП (3). Плотность исходного серебряного изображения 0,3

Исследование показало, что существует критическое значение оптической плотности исходного серебряного изображения ($D_{\text{кр}}$). При плотностях меньших, чем $D_{\text{кр}}$, процесс осаждения неблагородного металла из раствора физического проявителя не происходит. Благодаря этому обстоятельству возможно получение безуальных изображений, если D исходного серебряного изображения больше, чем $D_{\text{кр}}$. В рассматриваемом случае $D_{\text{кр}} \leq 0,01$ для пленок МЗ-З и МЗ-ЗЛ и $\leq 0,02$ для пленки ФТ-ФП.

Необходимо отметить, что уровень $D_{\text{кр}}$, а также скорость усиления зависят от многих факторов, среди которых наиболее существенными являются состав светочувствительной композиции пленки (тип эмульсии, способ и характер разбавления, характер и количество вводимых добавок) (рис. 3), состав химического проявителя и фиксирующего раствора и режимы обработки в них, способ регалогенирования (отбеливания), состав физического проявителя, используемого для усиления серебряного изображения, и режим обработки в нем.

Плотность серебра в интервале от $D_{\text{кр}}$ до $D \sim 0,2$ усиливается сверхпропорционально, т. е. K_y^D быстро увеличивается с ростом $D_{\text{исх}}$. В интервале $D \sim 0,2—0,4$ усиление, напротив, субпропорционально, и K_y^D быстро падает с ростом $D_{\text{исх}}$. Серебряные плотности с $D > 0,4$ усиливаются пропорционально.

Таким образом, благодаря сверхпропорциональному характеру усиления малых серебряных плотностей (от 0,01 до 0,20) возможно получение безуальных усиленных изображений с визуализацией деталей, имевших в исходном изображении чрезвычайно низкую оптическую плотность и контраст. По этой же причине возможно сохранение или даже повышение светочувствительности малосеребряных фотопленок по сравнению с полносеребряными аналогами. Так, для пленки МЗ-З при снижении содержания серебра в 15 раз светочувствительность была повышена в

1,5 раза. Пленка ФТ-ФП при снижении содержания серебра в 7,5 раз позволяет достигнуть вдвое большую светочувствительность по сравнению с серийно выпускаемой пленкой ФТ-41.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Виноградова Г. Г. и др. Способ изготовления высококонтрастных мелкозернистых галогенсеребряных фототехнических материалов. А. с. 734594 СССР.— Оpubл. в Б. И., 1980, № 18, с. 239.
2. Ажар Г. В., Гаевская Т. В., Капариха А. В.— В сб.: Всесоюз. конференция по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации: Тез. докл. Минск, 1981, с. 288.

Поступила в редакцию
08.04.82.

НИИ ФХП

УДК 539.219.3+541.16

И. И. ПОКРОВСКИЙ, Н. Ф. ЛУГАКОВ

САМОДИФФУЗИЯ МЕДИ В ТИОАРСЕНИТЕ МЕДИ (I)

В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ образуется двойной сульфид меди и мышьяка $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ [1, 2], который следует рассматривать как тиаарсенит меди (I) Cu_3AsS_3 [3]. Он встречается в природе в виде минерала теннантита кубической структуры [4—6] и может быть синтезирован из элементов. Исследования показали, что состав теннантита и сходных с ним по структуре минералов [4, 7] лучше передается формулой $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ($=4\text{Cu}_3\text{AsS}_{3,25}$). Согласно диаграмме состояния тройной системы $\text{Cu} - \text{As} - \text{S}$ [8], это соединение имеет довольно широкую область составов, для которых предложена обобщенная формула $\text{Cu}_{12+x}\text{As}_{4+y}\text{S}_{13}$, где $0 \leq x \leq 1,72$ и $0 \leq y \leq 0,08$.

В продолжение исследований дефектной структуры и электрических свойств двойных сульфидов меди и элементов V группы периодической системы [9, 10] нами изучена самодиффузия меди в тиаарсените меди состава $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

Поликристаллические образцы $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ были синтезированы из элементов особой чистоты, взятых в стехиометрических количествах, в кварцевых ампулах, откачанных и запаянных при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ тор, при температуре около 720°C . Рентгенограммы полученных образцов идентичны найденным ранее [1, 5, 6] для минерала теннантита кубической структуры. Методом дифференциально-термического анализа зафиксирован единственный эндозффект при 663°C , отвечающий плавлению теннантита, в согласии с литературными данными [1, 8]. Найдено, что удельная электропроводность образцов составляет $320 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C и слабо уменьшается с повышением температуры. Величина термоэ. д. с. положительна относительно меди и изменяется от 110 до $180 \text{ мкВ} \cdot \text{град}^{-1}$ в интервале температур $20-450^\circ\text{C}$.

Самодиффузия меди исследовалась методом интегрального остатка [11] при помощи радиоактивного изотопа меди $\text{Cu}^{64}(\beta^-, \beta^+ \text{-излучатель с } t_{1/2} = 12,88 \text{ ч})$. Источники диффузии наносили в виде тонкого слоя на одну из сторон образцов из раствора $\text{Cu}^{64}(\text{NO}_3)_2$ высокой удельной активности или напылением радиоактивной меди в вакууме. Диффузионный отжиг образцов проводился в стеклянных ампулах, запаянных при остаточном давлении $10^{-2}-10^{-3}$ тор. Все образцы подвергались предварительному отжигу в вакууме при температуре 400°C в течение 100 ч. Остальные подробности эксперимента описаны ранее [9].

Послойный радиометрический анализ образцов после диффузионных отжигов показал, что распределение изотопа Cu^{64} при всех исследованных температурах отвечало условиям диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное пространство. На рис. 1 приведена зависимость логарифма $\left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta J}{\Delta x}\right)$ от квадрата глубины снятого слоя x^2 (μ — линей-