

Bildung und Zerfall von Silberclustern
bei Mikrokristallen fotografischer AgCl-Emulsionen nach der Belichtung
in Abhängigkeit von Kristalleigenschaften und äußeren Faktoren

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 9 - Chemie
der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal

von
Maria Nietgen

Juni 2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Januar 1998 bis August 2000 in der Forschungsabteilung der Agfa-Gevaert AG Leverkusen angefertigt.
Darin eingeschlossen war von April bis Oktober 1998 ein Aufenthalt am Chester F. Carlson Center for Imaging Science am Rochester Institute of Technology, Rochester, New York in der Arbeitsgruppe von Prof. R.K. Hailstone.

Dekan: Prof. Dr. M. Petz

Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Becker
Dr. habil. J. Siegel

Tag der Promotionsprüfung: 21.1.2002

And not by eastern windows only,
When morning comes, comes in the light,
In front the sun climbs slow, how slowly
But westward, look! the land is bright.

[A.H. Clough: Say not the Struggle Nought Availeth.]

Danksagung

Zuerst möchte ich mich herzlich bei meinen beiden Betreuern bedanken.

Herr Prof. Dr. K.-H. Becker von der BUGH Wuppertal stand dem Promotionsvorhaben einer FH-Absolventin in der Industrie von Beginn an aufgeschlossen gegenüber und hat sich mit großem Engagement für die Überwindung der formalen Schwierigkeiten bei der Regelung des Aufbaustudiums eingesetzt. Sein stetes, freundliches Interesse, mit dem er die Fortschritte zur Erlangung der Promotionsberechtigung und später die Arbeit selbst begleitete, schätze ich sehr.

Herrn Dr. habil. J. Siegel von der Agfa-Gevaert AG, der den Anstoß zu diesem Vorhaben gab, bin ich für die intensiven und anregenden Diskussionen, mit denen er die Arbeit über den gesamten Zeitraum gefördert hat, zu großem Dank verpflichtet. Ich hoffe, dass auch in Zukunft die Möglichkeit besteht, die Zusammenarbeit, die nicht nur meiner fachlichen, sondern auch meiner persönlichen Entwicklung wichtige Impulse gegeben hat, fortzusetzen.

Den inzwischen in den Ruhestand getretenen Leitern der Abteilung F&E bzw. F&E-Emulsionen der Agfa-Gevaert AG, Herrn Dr. J. Lohmann und Herrn Dr. O. Lapp, gebührt mein Dank für die Bewilligung des Projekts ‚Latentbildstabilität‘ und die Ermöglichung des Forschungsaufenthalts am RIT.

Thanks a lot für die gute Betreuung dort an Prof. R.K. Hailstone und die Mitglieder seiner Arbeitsgruppe G. DiFrancesco, W. Anderson und J.-P. Zheng.

Stellvertretend für die zahlreichen Agfa-Mitarbeiter, die an Herstellung, Guss oder Prüfung der Emulsionen beteiligt waren, bedanke ich mich ganz besonders bei meiner Mitarbeiterin Frau T. Breidenbach und den Mitarbeitern des Emulsionstechnikums im Gebäude E 15 für ihre gewissenhafte Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank den Kollegen aus F&E für viele interessante Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Herrn Dipl. Phys. Ch. Jenisch an der TU Darmstadt und Herrn Prof. R. Stößer an der Humboldt-Universität Berlin danke ich für die schnelle und zuverlässige Durchführung der MWL- und ESR-Messungen.

Besten Dank auch an Herrn Dr. M. Roggel und Herrn Dr. H. Beckers vom FB 9 der BUGH Wuppertal, die mich beim OC- und AC-Praktikum des Aufbaustudiums außerordentlich intensiv und hilfsbereit unterstützten.

Herrn Prof. em. Dr. K.-H. Freytag danke ich für das unkonventionelle OC-Repetitorium, das mir bei der Vorbereitung auf die Zulassung zum Aufbaustudium sehr geholfen hat.

Schließlich ein herzliches Dankeschön an meinen lieben Schwager Michael für die ‚Computerseelsorge‘ beim Fertigstellen der Arbeit.

Abstract

This thesis deals with the formation and decay of silver clusters on silver chloride micro-crystals two seconds to twenty-four hours after exposure and the dependence of these processes on crystal properties and external influences.

To study the stability of said silver clusters photographic emulsions with crystals varying in bulk and surface properties were prepared by incorporating different dopants and applying different kinds and concentrations of ripeners, sensitising dyes and stabilisers as well as different degrees of bromide conversion. The emulsions were subjected to tests with different exposure times, storage and development conditions. Evaluation was mainly done by means of sensitometry. For specific questions, microwave absorption and EPR measurements were conducted, additionally.

The entirety of the results suggests that the phenomenon of latent image progression encountered with almost all colour negative paper emulsions can basically be attributed to latensification by electrons released from temporary traps, i.e. dopant centres, and to regression of subimage specks which provide the components for the growth of other specks beyond minimum developable size.

Dopants introduce additional energy levels serving as traps for photoelectrons into the forbidden gap between valence and conduction band of the silver chloride grains. The electron release rate depends on the trap depth which is determined by the charge of the dopant metal ion, its possible compensation by silver ion vacancies and, in the case of the commonly used *d*-metal complexes, on the splitting of the *d* orbitals. It was found that also electrons from $[(\text{RhCl}_6)^{4-}]^0$ centres, generally regarded as deep traps, are re-injected into the conduction band via intermediate energy levels provided by partially aquated complexes.

Small silver clusters, especially prevailing in the dispersed latent image after high intensity exposures, dissociate into interstitial silver ions and electrons thermally or when they are oxidized by photoholes, dye positive holes or aerial oxygen. Certain results indicate that in some cases Ag_2 due to unintentional reduction sensitisation might be another source of components for delayed growth of latent image specks. Large clusters and clusters containing gold atoms, on the contrary, are resistant to such decay processes because of their elevated ionisation potential. Therefore all measures taken to promote concentrated latent image formation, such as intense chemical sensitisation and strong bromide conversion, are in favour of good stability.

The effects of sensitising dyes, stabilisers and couplers are unclear. Neither evidence for the hypothesis of extended spectral sensitisation by long-lived reduced dye radicals nor structure-effect-relations could be found. Regardless of doping and chemical sensitisation, the red-sensitised emulsions showed much less post-exposure speed increase than their blue- and green-sensitised counterparts, in various cases even fading occurred. Most probably, the pentamethine dye holes act as recombination centres for electrons.

In spite of some minor weaknesses, simulations of the two mechanisms in the scope of the Nucleation & Growth Model are in good agreement with the experimental results.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Physikalische Eigenschaften von AgCl-Mikrokristallen	3
2.1.1 Ionische Eigenschaften	3
2.1.2 Optische und elektronische Eigenschaften	7
2.2 Mechanismusvorstellungen zum fotografischen Elementarprozess	9
2.2.1 Das Modell von Gurney und Mott	9
2.2.2 Mitchells Konzentrationstheorie	9
2.2.3 Das ‚nucleation and growth‘ Modell von Bayer und Hamilton	10
2.2.4 Das Phasenausscheidungsmodell von Malinowski, Moisar und Granzer	11
2.3 Herstellung fotografischer Emulsionen	13
2.3.1 Fällung	13
2.3.2 Dotierung	13
2.3.3 Entfernen löslicher Salze	15
2.3.4 Chemische Reifung	16
2.3.4.1 Schwefelreifung	16
2.3.4.2 Goldreifung	18
2.3.4.3 Reduktionsreifung	19
2.3.5 Spektrale Sensibilisierung	19
2.3.6 Stabilisierung	23
2.3.7 Bromidkonvertierung	25
3 Experimenteller Teil	27
3.1 Arbeitshypothesen	27
3.2 Die verwendeten Emulsionen und Zusätze	30
3.3 Methodik	33
3.3.1 Sensitometrie	33
3.3.1.1 Latentbildprüfung	34
3.3.1.2 Reziprozitätsfehler	35
3.3.1.3 Das ‚environmental sensitometer‘	36
3.3.1.3.1 Einstellung der Luftfeuchte	37
3.3.1.3.2 Probenvorbereitung	38
3.3.1.3.3 Versuchsablauf	38
3.3.2 Mikrowellenabsorption	40
3.3.3 Elektronenspinresonanz	41
3.3.4 Computersimulationen	41

4 Ergebnisse und Diskussion	42
4.1 Einflüsse von Emulsionszusätzen	42
4.1.1 Dotierungsmittel	42
4.1.1.1 Na ₂ [IrCl ₆]	43
4.1.1.2 Na ₃ [RhCl ₆]	45
4.1.1.3 Sonstige	48
4.1.2 Reifmittel	51
4.1.2.1 Voruntersuchungen zu Reduktionskeimen	51
4.1.2.2 Na ₂ S ₂ O ₃ oder HAuCl ₄	55
4.1.2.3 Na ₂ S ₂ O ₃ und HAuCl ₄ in Kombination	58
4.1.3 Sensibilisatorfarbstoffe	65
4.1.3.1 Grünsensibilisator	66
4.1.3.2 Blausensibilisator	70
4.1.3.3 Rotsensibilisator	73
4.1.4 Stabilisatoren	76
4.1.4.1 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol und Derivate	77
4.1.4.1.1 Stabilisator1	77
4.1.4.1.2 Stabilisatoren 2-5	79
4.1.4.2 Mercaptotriazol- und Mercaptopyrimidinderivate (Stabilisatoren 6-7)	81
4.1.4.3 Anellierte Heterocyclen (Stabilisatoren 8-12)	82
4.1.5 KBr	84
4.2 Einfluss der Belichtungszeit	88
4.3 Einfluss der Lagerungsbedingungen	92
4.3.1 Temperatur	92
4.3.2 Luftfeuchte und Atmosphäre	93
4.4 Einfluss der Entwicklung	99
5 Zusammenfassung	103
6 Literatur	105
7 Abkürzungsverzeichnis	118

1 Einleitung

Auch über 160 Jahre nachdem die Französische Akademie der Wissenschaften das fotografische Verfahren von L.J.M. Daguerre bekannt gegeben hat, ist die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide (im Folgenden abgekürzt AgX) die Basis für die am weitesten verbreiteten Materialien zur Bildaufzeichnung und -wiedergabe Film und Fotopapier. Die seit den Anfangstagen erzielten Verbesserungen im Hinblick auf Empfindlichkeit, Schärfe, Farbwiedergabe, Anwendungsbreite und Handhabung sind so enorm, dass die klassische Fotografie immer als Qualitätsmaßstab für die sich in den letzten Jahren rasant entwickelnde digitale Fotografie mit ihren alternativen Aufnahme- und Ausgabeverfahren Geltung haben wird.

Die komplizierte Struktur der Kristalle mit Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung und/oder Fremdmalldotierung sowie der Aufbau der Materialien aus bis zu vierzehn, nur Bruchteile von Mikrometern dicken Schichten zeigen, dass die moderne Emulsionstechnologie hochgradig ausgereifte ‚high tech‘ ist.

Erstaunlicherweise liegen aber viele Details der Prozesse, die der Fotografie zu Grunde liegen, nach wie vor im Dunkeln. Fest steht, dass in den AgX-Mikrokristallen durch Belichtung Fotoelektronen erzeugt werden, die mit Zwischengittersilberionen Ag_i^+ kleine Silbercluster Ag_n bilden. Durch diese sogenannten Latentbildzentren wird bei der Entwicklung dann die Reduktion der Kristalle zu metallischem Silber katalysiert.

Obwohl der Elementarprozess innerhalb von 10^{-7} s nach der Belichtung abgeschlossen ist [1], wird in vielen Fällen beobachtet, dass das Ergebnis bei identischer Belichtung vom zeitlichen Abstand zwischen Belichtung und Entwicklung abhängt. Die meisten Veröffentlichungen beschäftigen sich mit dem Rückgang des latenten Bildes bei AgBr- und AgBrI-Emulsionen [2-12] und erklären die Regression („Fading“) mit thermischem Zerfall der Silbercluster, Oxidation durch Luft, Halogenatome oder Farbstoffradikale oder mit Silberaustausch zwischen entwickelbaren Latentbildkeimen an der Kristalloberflächen und nicht-entwickelbaren Keimen im Kristallinneren.

Insbesondere bei AgCl-Emulsionen, die wegen ihrer schnellen Entwickelbarkeit die Basis für alle auf dem Markt befindlichen Farbnegativ-Fotopapiere bilden, tritt aber der entgegengesetzte Effekt auf: die entwickelte Dichte ist in der Regel um so höher, je länger die Pause vor der Verarbeitung ist, d.h. die Entwickelbarkeit der Emulsionen nimmt während der Lagerung zu, ohne dass Fotoelektronen durch Belichtung erzeugt werden. Oder anders ausgedrückt: die Empfindlichkeit des Materials scheint nach Ende der Belichtung zuzunehmen. Änderungen treten auch noch bis zu mehrere Stunden nach der Belichtung auf. Die absoluten Dichteunterschiede sind zwar klein, sie werden aber leicht wahrgenommen, wenn das Verhalten der blau-, grün- und rot empfindlichen Emulsionen, aus denen das Papier aufgebaut ist, voneinander abweicht, so dass ein Farbstich entsteht. Dazu kann es zum Beispiel kommen, wenn eine große Anzahl von Abzügen des gleichen Negativs nacheinander belichtet und das zuletzt belichtete Bild dann zuerst entwickelt wird. Im Fall von Poster-Vergrößerungen kann sogar die Zeitspanne zwischen der Entwicklung des vorderen und hinteren Bildteils wegen der begrenzten Transportgeschwindigkeit der Verarbeitungsmaschine deutlich unterschiedlich sein.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Veränderungen des latenten Bildes bei AgCl-Emulsionen und vor allem die Klärung der Frage, woher die Elektronen und Silberionen stammen, die zu Wachstum oder Bildung von Latentbildkeimen nach der Belichtung führen, so dass sich die Entwickelbarkeit der Emulsionen verbessert. Dazu werden eigene Mechanismusvorstellungen und die in der Literatur beschriebenen, in der Regel aus Modellsystemen abgeleiteten Hypothesen, an praxisnahen farbfotografischen Emulsionen überprüft.

Durch Variation von Dotierung und Oberflächenbehandlung der Mikrokristalle werden die Auswirkungen von bestimmten Einstellungen der Emulsionsparameter auf die Stabilität der Ag-Cluster getestet. Im einzelnen werden die Einflüsse von Adsorbentien wie Sensibilisatorfarbstoffen und Stabilisatoren sowie von Schwefel und Gold als Bestandteile der Latentbildkeime untersucht. Im weiteren werden Belichtungs- und Verarbeitungsexperimente sowie Versuche mit unterschiedlichen Lagerbedingungen zur Aufklärung der Prozesse von Silberclusterbildung und -zersetzung herangezogen. In der Diskussion der Ergebnisse werden schließlich die für das ‚LIK‘ (latent image keeping)-Phänomen hauptverantwortlichen Mechanismen herausgearbeitet.

Wie bereits erwähnt, sind die üblicherweise beobachteten Dichteunterschiede klein. Sie betragen im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,10 logarithmische Einheiten. Auf Grund der hohen Quantenausbeuten der Emulsionen [13] entsprechen diese Differenzen nur wenigen Fotoelektronen. Dennoch wird versucht, Korrelationen zwischen den durch festkörperphysikalische Messungen ermittelbaren Parametern wie Fotoelektronenlebensdauer oder Lebensdauer der Sensibilisatorfarbstoffradikale und den fotografischen Eigenschaften festzustellen.

Die Durchführung solcher Untersuchungen an aus der Schmelze gezogenen Makrokristallen (Durchmesser $\approx 10^{-2}$ - 10^{-3} m) oder an AgX-Aufdampfschichten kam nicht in Frage, da sich in der Vergangenheit immer wieder gezeigt hat, dass deren Eigenschaften nicht mit denen fotografischer Mikrokristalle (Durchmesser $\approx 10^{-6}$ m) übereinstimmen [14].

Im wesentlichen stützt sich die Untersuchung wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit – durch die Entwicklung können kleinste Cluster aus nur vier Ag-Atomen mit einem Verstärkungsfaktor von 10^8 und mehr nachgewiesen werden [15] – und der praktischen Bedeutung für die Charakterisierung der Latentbildstabilität auf sensitometrische Prüfungen. Die Richtigkeit der Schlussfolgerungen wird mit Hilfe von Computersimulationen überprüft.

2 Theoretischer Hintergrund

Der theoretische Teil der Arbeit beginnt mit der Übersicht über die physikalischen Eigenschaften von AgCl-Mikrokristallen, die auf Grund ihres großen Oberflächen-Volumenverhältnisses speziellen Bedingungen unterliegen.

Es folgt die Vorstellung der verschiedenen in der Literatur veröffentlichten Modelle zum fotografischen Elementarprozess. Obwohl die Silberhalogenidfotografie mittlerweile ein klassisches System ist und der Elementarprozess lange intensiv erforscht wurde, gibt es nach wie vor noch kein Modell, in das sich alle experimentellen Befunde schlüssig einordnen lassen.

Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der Emulsionsherstellung. Das Verfahren setzt sich aus vielen Schritten zusammen, die, wie erläutert wird, nahezu alle Bedeutung für die Entstehung des latenten Bildes haben.

2.1 Physikalische Eigenschaften von AgCl-Mikrokristallen

2.1.1 Ionische Eigenschaften

AgCl-Kristalle sind vom Steinsalztyp, d.h. sie bestehen aus kubisch flächenzentrierten Gittern der Silber- und Chloridionen, die um den halben Wert der Gitterkonstanten gegeneinander verschoben sind.

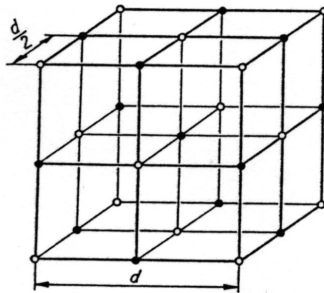


Abb. 2.1: Kubisch flächenzentriertes Gitter von AgCl [16]

Wie die Abweichung zwischen der Summe der Ionendurchmesser $0,614 \text{ nm}$ ($d(\text{Ag}^+) = 0,252 \text{ nm}$ [17], $d(\text{Cl}^-) = 0,334 \text{ nm}$ [18]) und der tatsächlichen Gitterkonstanten $a = 0,555 \text{ nm}$ [19] zeigt, ist die Bindung, anders als bei den Alkalihalogeniden nicht nur ionisch, sondern hat auch kovalente Anteile. Dementsprechend ist die Gitterenergie von AgCl ($208,7 \text{ kcal/mol}$) deutlich höher als die von NaCl ($183,1 \text{ kcal/mol}$) [20]. In der Praxis spiegelt sich dies in der geringen Wasserlöslichkeit des AgCl wider.

Während in einem idealen Kristall jedes Ion von sechs Ionen des jeweils anderen Gitters umgeben ist, treten in realen Kristallen verschiedene Defekte auf. Wiederum im Gegensatz zu Alkalihalogeniden, die Leerstellen im Kationen- und Anionengitter, also Schottky-Fehlorderungen, aufweisen, überwiegen bei AgCl-Kristallen Frenkel-Fehlorderungen.

Dabei wandern Silberionen von ihren Gitterplätzen ins Zwischengitter ab und lassen Leerstellen zurück. Vor allem diese Zwischengittersilberionen Ag_i^+ („interstitials“),

aber auch die Leerstellen Ag_v^- ('vacancies') sind beweglich und verursachen die Ionenleitfähigkeit σ der Kristalle. Es gilt:

$$\sigma = e N (\mu_i n_i + \mu_v n_v) \quad [21]$$

e: Elementarladung
 N: Zahl der Kationen auf Normalplätzen pro Einheitsvolumen
 n_i, n_v : rel. Konzentrationen der Zwischengittersilberionen bzw. Kationenleerstellen
 μ_i, μ_v : zugehörige Beweglichkeiten ($\mu_i \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_v \approx 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [22])

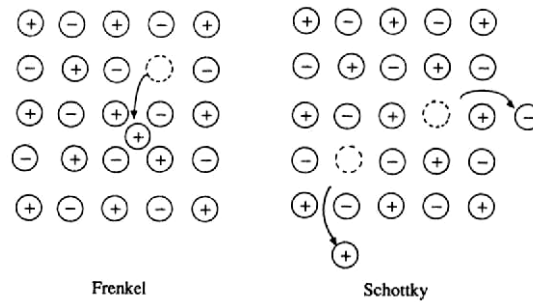


Abb. 2.2: Frenkel- und Schottky-Fehlordnungen in Ionenkristallen [23]

Die Aktivierungsenergie für den Hauptwanderungsmechanismus, den 'collinear interstitialcy jump', beträgt nur 0,018 eV [22, 24]. Dabei springt ein Zwischengittersilberion nicht direkt auf die nächste Leerstelle, sondern es nimmt den Platz eines Silberions an der Ecke einer Elementarzelle ein, das dadurch selbst ins Zwischengitter gedrängt wird. Diese relativ 'weiche' Gitterstruktur wird der Quadrupoldeformierbarkeit der Silberionen zugeschrieben [1].

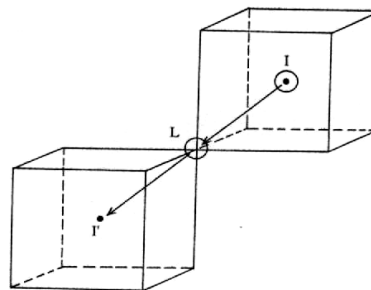


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des 'collinear interstitialcy jump' [25]

Verschiedene Maßnahmen bei der Emulsionsherstellung wirken auf die Ionenleitfähigkeit der Kristalle ein und beeinflussen so den Elementarprozess. Da das Produkt aus Leerstellen und Zwischengittersilberionenkonzentration konstant bleiben muss,

$$n_F^2 = n_i \cdot n_v = 2 N^2 \exp(-\Delta G_F/2kT) \quad [26]$$

ΔG_F : freie Bildungsenthalpie für ein Frenkelpaar
 k: Boltzmann-Konstante
 T: absolute Temperatur

führt der Zusatz von mehrwertigen Kationen/Anionen bei der Fällung der AgCl-Kristalle zum Absinken/Ansteigen der Zwischengittersilberionenkonzentration. Denn

zur Ladungskompensation müssen jeweils Kationengitterplätze frei bleiben bzw. zusätzliche Kationen in der Nähe angesiedelt werden.

Grundsätzlich ist die Ionenleitfähigkeit der Emulsionskristalle, die üblicherweise Kantenlängen von 0,3 bis 0,7 μm haben, um zwei bis drei Größenordnungen höher als bei Makrokristallen [27]. Bei Raumtemperatur ist die Defektkonzentration n_F im Makrokristall rund 10^{12} cm^{-3} [28]. Dementsprechend beträgt die Aktivierungsenergie für Frenkelpaarbildung und ‚collinear interstitialcy jump‘ insgesamt nur 0,66 eV [29] gegenüber 1,49 eV bei Makrokristallen [30]. Dies ist auf das hohe Oberflächen-Volumenverhältnis der Mikrokristalle zurückzuführen. An der Kristalloberfläche können Zwischengittersilberionen und Leerstellen unabhängig voneinander gebildet werden. Da die Bildungsenthalpie für Ag_i^+ kleiner ist als die für Ag_v^- , wandern mehr Silberionen von der Kristalloberfläche ins Zwischengitter, so dass die Halbkristalllagen, auch Stufenversetzungen oder ‚Kinken‘ genannt, mit Chloridionen angereichert sind. Nach Hudson et al. [31] beträgt die Dichte negativer Kinken $2 \cdot 10^{12}$ bis $1 \cdot 10^{14}$ pro cm^2 .

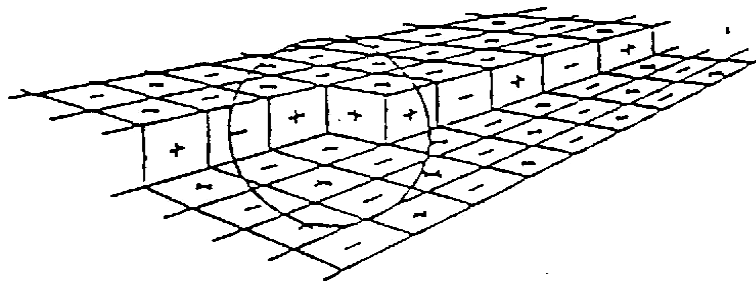


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer (100) Oberfläche eines AgX-Kristalls mit Kante und Halbkristalllage [32]

Das heißt, die Kristalle besitzen eine Oberflächenrandschicht mit erhöhter Zwischengittersilberionenkonzentration, also erhöhter Leitfähigkeit. Der nötige Ladungsausgleich erfolgt über eine negative Oberflächenladung Φ_S . Sie beträgt in der Regel -0,05 bis -0,3 eV [33].

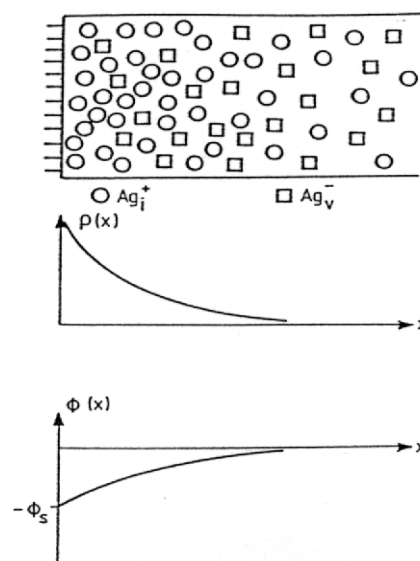


Abb. 2.5: Ladungsträgerverteilung, Raumladungsdichte und Randschichtpotential [34]

Durch Emulsionszusätze, die an der Kristalloberfläche adsorbieren, verändert sich die Zwischengittersilberionenkonzentration. Stabilisatoren, die Silberionen komplexieren [35-37], und Farbkuppler [38] reduzieren die Zwischengittersilberionenkonzentration in der Randschicht, so dass die Leitfähigkeit abnimmt. Sie steigt dagegen an, wenn über die π -Elektronen von Polymethinfarbstoffen die negative Oberflächenladung verstärkt wird [39-45].

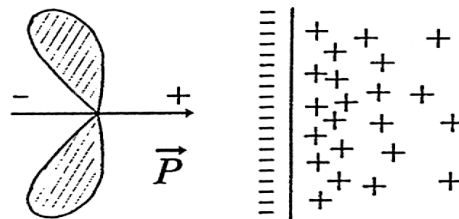


Abb. 2.6: Beeinflussung der Zwischengittersilberionenkonzentration durch Farbstoffadsorption [46]

Auch Änderungen des pH- oder pAg-Werts einer Emulsion beeinflussen die Ionenleitfähigkeit der Kristalle [47].

Wie Siegel und Lapp an ihrem Modell zeigen, gibt es für jede Emulsion eine optimale Ladungsträgerkonzentration, Fotoelektronen und Zwischengittersilberionen, bei der maximale Empfindlichkeit erzielt wird. Sind die Konzentrationen zu hoch oder zu niedrig, treten HIRF (High Intensity Reciprocity Failure) oder LIRF (Low Intensity Reciprocity Failure) bzw. HICD (High Interstitial Concentration Desensitisation) oder LICD (Low Interstitial Concentration Desensitisation) auf.

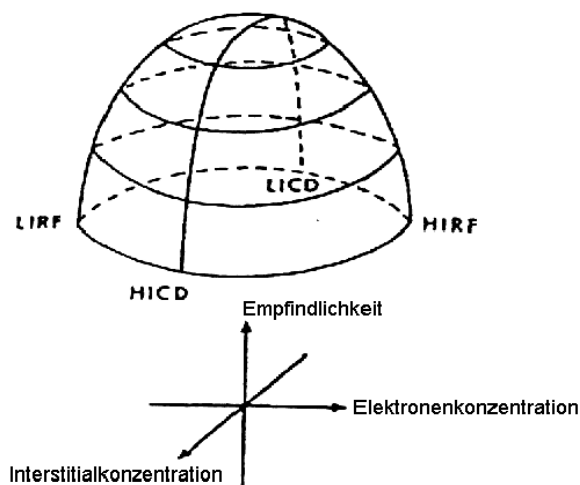


Abb. 2.7: Die dreidimensionale 'Empfindlichkeitshyperfläche' im HICD-LICD-Modell [48]

Die Beschaffenheit der Kristalloberfläche (Kinken, Kanten, Ecken), aber auch andere Abweichungen vom periodischen dreidimensionalen Gitteraufbau spielen bei der Entstehung des latenten Bildes und dessen Topografie eine wichtige Rolle. Die stöchiometrischen und ladungsmäßigen Störungen führen zu unkompensierten Ladungsanteilen. Die dadurch hervorgerufenen weitreichenden Coulombkräfte und die außerdem verringerte Keimbildungsarbeit machen diese Bereiche zu bevorzugten Plätzen für die Silberclusterbildung.

2.1.2 Optische und elektronische Eigenschaften

Silberhalogenide sind Fotoleiter. Die Dunkelleitfähigkeit ist äußerst gering. Hamilton [1] gibt die Konzentration elektronischer Ladungsträger mit $10^{-28}/\text{cm}^3$ an. Sie liegt also um viele Größenordnungen unter der ionischen Ladungsträgerkonzentration. Erst bei Bestrahlung, insbesondere mit UV, fließt bei angelegtem Feld ein Fotostrom. Die Absorption von sichtbarem Licht kommt durch den indirekten Übergang von Elektronen vom L-Punkt des Valenzbandes, das durch Hybridisierung der Ag 4d-Orbitale mit den Cl 3np-Orbitalen entsteht, zum Γ -Punkt des Leitungsbandes (vor allem Ag 5s-Orbital) zustande [49]. Bei AgCl beträgt die nötige Energie für diesen Übergang 3,06 eV [50], was einer Grenzwellenlänge $\lambda_G = 405$ nm entspricht.

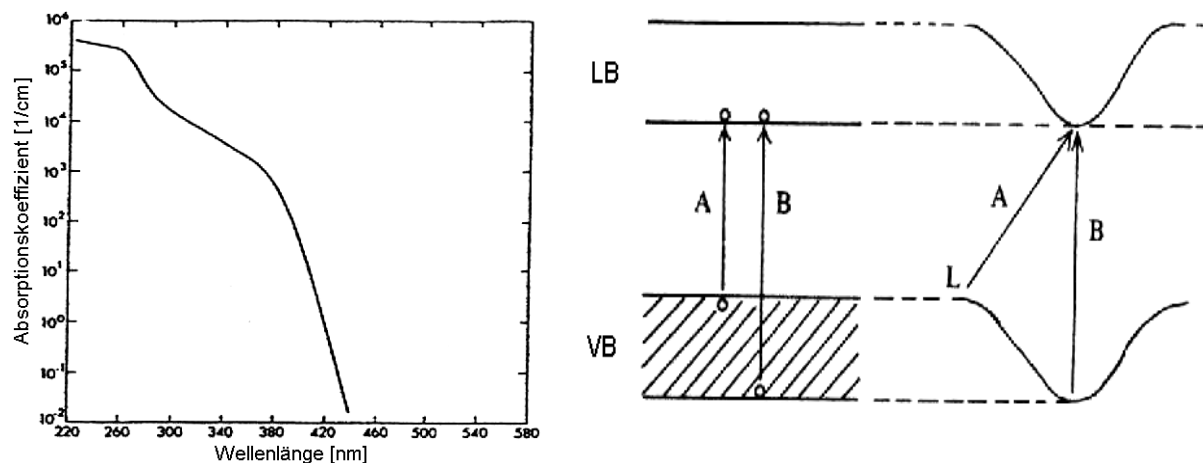


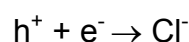
Abb. 2.8: Absorptionsspektrum von AgCl bei 300 K [51] und Bändermodell [52]

Die Absorption von Lichtquanten führt also zunächst zur Entstehung von indirekten Excitonen. Wegen der geringen Bindungsenergie von 0,04 eV [53] dissoziieren sie bei Raumtemperatur sofort in Fotoelektronen, die im Leitungsband frei beweglich sind, und sogenannte Defektelektronen h^+ („holes“, Löcher), die im Valenzband ebenfalls durch das Gitter wandern können. Wegen der schnellen Dissoziation ist die Quantenausbeute von AgX im Gegensatz zu der von Alkalihalogeniden sehr hoch, laut Saunders et al. größer als 0,9 [54].



Defektelektronen sind eigentlich neutrale Chloratome. Sie werden aber symbolisch als positive Teilchen h^+ aufgefasst, da sich die entstandenen Elektronenlücken quasi als solche verhalten.

Die Driftbeweglichkeit μ_D der Fotoelektronen ist wesentlich größer als die der Defektelektronen. Bei Makrokristallen beträgt sie für Elektronen $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [55] und für Defektelektronen $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [56]. Ihre Lebensdauer hängt von Größe, Reinheit und Struktur der Kristalle ab. Absolut reine AgCl-Einkristalle sind nicht lichtempfindlich, da die Ladungsträger unmittelbar rekombinieren.



In Mikrokristallen werden die Ladungsträger jedoch durch das elektrische Potential, das von der Kornoberfläche praktisch in das gesamte Volumen hineinwirkt, räumlich getrennt und ihre Lebensdauer so verlängert. In die Mikrokristalle fotografischer Emulsionen werden außerdem gezielt Defektelektronen- und insbesondere Elektronenfallen eingebracht, die die Rekombination verhindern. Defektstellen mit unkompenzierten Partialladungen (Kinken), chemische Sensibilisierungszentren (Ag_2S) oder Fremdmetallionen (Me^{2+}) können als solche isolierten Energieniveaus innerhalb der Bandlücke fungieren. Ihre geschickte Anlage ist die Hauptaufgabe bei der Optimierung kommerzieller fotografischer Systeme.

Nach der Fallentiefe wird zwischen flachen und tiefen Fallen unterschieden. Beim Übergang in flache Fallen ($\leq 0,05 \text{ eV}$) wird nur ein Energiebetrag im Wert von wenigen Gitterschwingungen freigesetzt. Bei Fallentiefen in der Größenordnung von wenigen kT ist es möglich, dass die h^+ und e^- durch thermische Anregung aus den Fallen heraus wieder ins Leitungs- bzw. Valenzband gelangen. Für die Aufenthaltsdauer τ eines Ladungsträgers in einer Falle ergeben sich nach

$$\tau = v^{-1} \exp(\Delta E/kT) \text{ [57]}$$

- v : Anlauffrequenz für einen Austritt aus der Falle, entspricht etwa der Frequenz der Gitterschwingungen $\approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$
 ΔE : Fallentiefe

Werte von wenigen ps für intrinsische Defekte ($\Delta E = 0,05 \text{ eV}$) bzw. ns für chemische Sensibilisierungszentren ($\Delta E = 0,2-0,3 \text{ eV}$). Wenn es in der Zeit des Elektroneneinfangs zur Anlagerung von Ag_i^+ kommt, wird die Attraktivität der Falle für ein weiteres Elektron vergrößert, dessen Einfang wiederum ein zweites Ag_i^+ anzieht, so dass ein stabiler Silbercluster entsteht. Die Existenz von Elektronenfallen ist also neben der Ionenleitfähigkeit entscheidende Voraussetzung für den Elementarprozess.

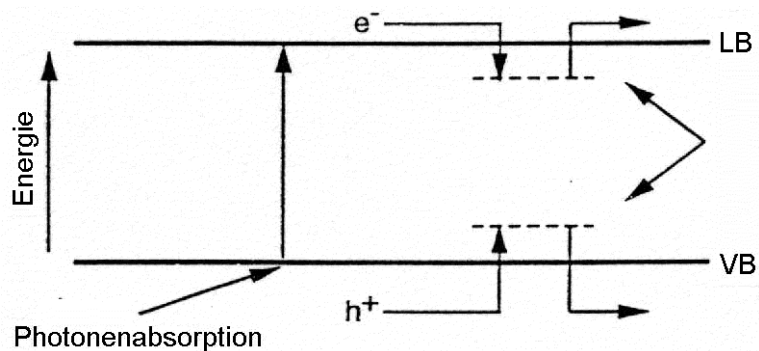


Abb. 2.9: Isolierte Energieniveaus in der AgX-Bandlücke wirken als Fallen für Elektronen und Löcher [58]

2.2 Mechanismusvorstellungen zum fotografischen Elementarprozess

Im Folgenden werden die Grundzüge der vier Hauptmodelle zum fotografischen Elementarprozess dargelegt. Auf die mehrfach erwähnten Ag_2S -Reifkeime und andere Maßnahmen, die Effizienz des Prozesses zu steigern, um die Lichtempfindlichkeit der Kristalle so zu erhöhen, dass sie für fotografische Zwecke brauchbar werden, wird im Kapitel 2.3 ‚Herstellung fotografischer Emulsionen‘ eingegangen.

2.2.1 Das Modell von Gurney und Mott

Das erste geschlossene Modell des fotografischen Elementarprozesses stammt aus dem Jahr 1938 [59]. Die Grundaussage von Gurney und Mott ist, dass die Entwickelbarkeit des belichteten AgX von Ag-haltigen Latentbildkeimen ausgelöst wird, die stufenweise durch die mehrfache Wiederholung eines elektronischen und eines ionischen Teilprozesses gebildet werden.

Danach wird zunächst ein neutraler Ag_n -Keim ($n \geq 1$) durch den Einfang eines Fotoelektrons in ein negativ geladenes Zwischenprodukt überführt (1) und dieses anschließend durch Reaktion mit einem Zwischengittersilberion neutralisiert (2), so dass Reaktion (1) erneut ablaufen kann.

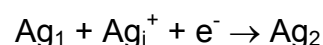


Außer Ag_n sind nach Ansicht von Gurney und Mott vor allem Ag_2S -Reifkeime als tiefe Elektronenfallen wirksam. Wieso neutrale Spezies wie Ag_n oder Ag_2S elektronenanziehend sein sollen, erläutert das Modell nicht. Außerdem berücksichtigt es nicht die Rolle der Defektelektronen. Die Autoren postulieren, dass diese nur an der Kornoberfläche entstehen und sofort von der Gelatine aufgenommen werden.

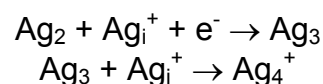
2.2.2 Mitchells Konzentrationstheorie

Mitchell publizierte erstmalig 1957 seine Überlegungen zum Elementarprozess. 1978 nahm er die Beschäftigung mit dem Thema wieder auf und hat seitdem sein Modell immer detaillierter ausgearbeitet [60-77]. Für eine vollständige Übersicht seiner Arbeiten bis 1993 sei auf die Würdigung von Bilke [78] verwiesen.

Im Gegensatz zu Gurney und Mott geht Mitchell davon aus, dass es in unbelichteten AgX-Kristallen keine tiefen, sondern lediglich flache Elektronenfallen gibt. Die Latentbildbildung beginnt nach seiner Vorstellung mit der gemeinsamen Annäherung eines Fotoelektrons und eines Ag_i^+ an eine solche Potentialsenke, z.B. Ag_1 , so dass ein neutrales Ag_2 -Aggregat entsteht.



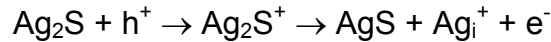
Daran schließen sich die Schritte



an, bis ein stabiler, entwicklungsfähiger Ag_4^+ -Keim entstanden ist. Dieser ‚concentration speck‘ wirkt als tiefe Elektronenfalle, die durch abwechselnden Einfang von e^-

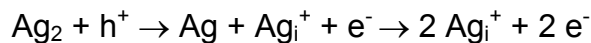
und Ag_i^+ weiter wachsen kann. Im Idealfall weist ein Kristall schließlich nur einen großen Latentbildkeim als effektiven Katalysator für die Entwicklung auf.

Den Ag_2S -Keimen schreibt Mitchell eine Doppelfunktion als flache Elektronen- und tiefe Defektelektronenfallen zu. Die Reaktion



wandelt quasi Löcher in Zwischengittersilberionen um.

Der Bedeutung der Defektelektronen trägt Mitchell weiterhin Rechnung, indem er sowohl mögliche Zerfallsreaktionen



als auch den Einfang von Defektelektronen an negativen Kinklagen in sein Modell einbezieht.

2.2.3 Das ‚nucleation and growth‘ Modell von Bayer und Hamilton

Bayer und Hamilton stellten 1965 ein anderes atomistisches Modell des fotografischen Elementarprozesses vor [79-82], das bis heute vor allem von Hailstone [83-86] weiter entwickelt wird. Wie Abbildung 2.10 zeigt, gehen die Autoren von verschiedenen, im Prinzip reversiblen Reaktionsschritten aus.

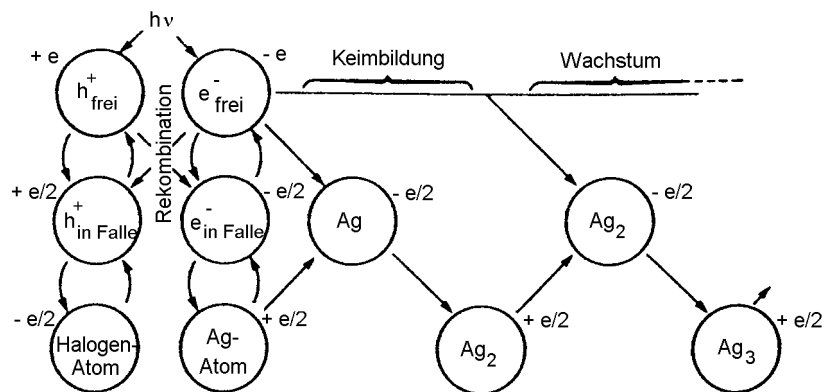


Abb. 2.10: Schema der möglichen Reaktionsschritte von Fotoelektronen und Löchern im ‚nucleation & growth‘ Modell [82]

In Anlehnung an Burton und Berg [87] betrachten sie den Prozess als aus zwei Abschnitten bestehend. In der Keimbildungsphase sollen durch Belichtung erzeugte Elektronen – anders als im Modell von Gurney und Mott – nicht zu ungeladenen Keimbildungsstellen, sondern zu Kinklagen mit der Ladung $+1/2$ wandern, wo sie anschließend mit Ag_i^+ zu Ag_1 reagieren. Durch Wiederholung von e^- - und Ag_i^+ -Einfang wird daraus ein stabiler Ag_2 -Cluster, der sich in der anschließenden Wachstumsphase weiter vergrößert.

Ag_2S -Reifzentren wirken in diesem Modell als (flache) Elektronenfallen, an denen die Keimbildung erleichtert ist.

Bei reduktionsgereiften Emulsionen ist laut Hamilton, Baetzold [88] und Tani [89] zwischen zwei Sorten von Ag_2 -Clustern zu unterscheiden: einerseits an elektrisch neu-

tralen Stellen sitzende, durch Reduktionsreifung erzeugte R-Zentren, die bevorzugt mit h^+ reagieren und dabei Ag_i^+ freisetzen, und andererseits photolytisch erzeugte P-Zentren an positiven Kinklagen mit Elektronenfallenwirkung.

Das N & G Modell spezifiziert den Zustand eines Kristalls durch die Anzahl der sogenannten ‚actors‘ Elektronen, Löcher, Ag_2 und stabile Ag_n -Cluster. Deren Konzentrationen definieren – zusammen mit den entsprechenden Faktoren für die jeweiligen Ereignisse – die Wahrscheinlichkeit, mit der Übergänge von einem in den anderen Zustand auftreten. So kann die Latentbildentstehung mit Hilfe eines Computers simuliert werden, der unter Berücksichtigung der relativen Wahrscheinlichkeiten nach der Monte-Carlo-Methode eine zufällige Folge von Ereignissen generiert. Wenn die Summe aller Zeitabschnitte (z.B. Aufenthaltszeiten eines Elektrons in und außerhalb einer Falle) zwischen einzelnen, aufeinander folgenden Ereignissen der Länge der Belichtungszeit entspricht, wird der Parameter ‚Photonenabsorption‘ auf Null gesetzt und die Simulation fortgesetzt, bis keine Änderungen in der Konzentration der verschiedenen Silberclusterklassen mehr auftreten. Schließlich wird eine Auflistung der Anzahl der Ag_2 , Ag_3 , Ag_4 ... pro Kristall erhalten. Durch die Anwendung des Kriteriums ‚minimale Clustergröße‘ kann zwischen entwickelbarem und nicht-entwickelbarem Latentbild unterschieden werden.

Die sensitometrische Antwort (D-logH-Kurve, Reziprozitätscharakteristik (siehe 3.3.1.2)) einer fotografischen Schwarz/Weiß-Emulsion aus sehr vielen Kristallen wird simuliert, indem die Rechenprozedur viele hundert- oder tausendmal wiederholt wird, so dass sich der Anteil der entwickelbaren Kristalle als Funktion der Belichtung ergibt.

Die Werte für einzelne Parameter wie Art und Effektivität von Fallen können in den Berechnungen solange variiert werden, bis die Anpassung an das Verhalten der realen Emulsion optimal ist.

Das Modell hat ausschließlich unter dem englischen Namen Eingang in die Literatur gefunden. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Übersetzung ‚Keimbildungs- und Wachstumsmodell‘ nicht verwendet.

2.2.4 Das Phasenausscheidungsmodell von Malinowski, Moisar und Granzer

Im Unterschied zu den atomistischen Theorien, die von einem schrittweisen Aufbau des Latentbildes ausgehen, stützen Malinowski [90-93], Moisar und Granzer [94-96] ihr Modell auf thermodynamischen Überlegungen und finden, dass die Latentbildentstehung als lichtinduzierte Ausscheidung einer Silberphase beschrieben werden kann. Dies war zuvor bereits von Matejec [97] und mit gewissen Unterschieden von Chibisov [98, 99] vorgeschlagen worden.

Demnach sind in AgX -Kristallen Spuren von metallischem Silber, das als Ag_i^+ und e^- vollständig dissoziiert vorliegt, gelöst. Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen befinden sich im Gleichgewicht. Die Störung dieses Gleichgewichts durch die Bildung von e^- und h^+ bei der Belichtung kann nicht durch Rekombination beseitigt werden, da die h^+ an Störstellen und Ag_2S -Reifkeimen gebunden werden. Wegen der Übersättigung des Kristalls mit Ag_i^+ und e^- kommt es daher zur spontanen Keimbildung, d.h. Silbercluster ‚fallen aus‘. Je größer die Übersättigung, um so kleiner ist der kritische Radius r , ab dem die Silberpartikel stabil sind und wachsen.

Obwohl es grundsätzlich fragwürdig erscheint, die Gibbs-Thomson-Gleichung,

$$r = 2 \sigma v / k T \ln(c/c_{\infty}) \text{ [96]}$$

- σ spezifische Oberflächenenergie
- v Volumen eines Atoms der neuen Phase
- k Boltzmann-Konstante
- c aktuelle Durchschnittskonzentration
- c_{∞} der makroskopischen Löslichkeit entsprechende Konzentration

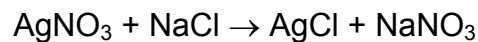
die makroskopische Größen enthält, auf Aggregate aus wenigen Ag-Atomen anzuwenden, errechnete Malinowski damit Ag_4 bis Ag_{10} als typische Entwicklungskeimgröße, was später experimentell bestätigt wurde [14].

Ag_2S -Reifkeime sind in diesem Modell nicht nur als Defektelektronenfallen, sondern auch als Kondensationszentren heterogener Keimbildung von Bedeutung, da an ihnen die erforderliche Energie zur Ag_n -Bildung verringert ist.

2.3 Herstellung fotografischer Emulsionen

2.3.1 Fällung

Die Herstellung jeder Emulsion beginnt mit der Fällung von AgX-Kristallen durch Umsetzung von Silbernitrat- und Halogenidlösungen in Anwesenheit von Gelatine als Schutzkolloid. Obwohl dabei eigentlich eine Dispersion entsteht, wurde und wird stets der historische Begriff ‚Emulsion‘ verwendet.



Da sich AgX durch sehr geringe Wasserlöslichkeit auszeichnet ($L_{\text{AgCl}}(T) = 2 \cdot 10^{-3000/T}$ [100]), kommt es sehr schnell zur Übersättigung: die sogenannten Keime entstehen. Die Gelatinemoleküle adsorbieren über Carboxyl- und Aminogruppen an den Kristallen, so dass deren Koagulation verhindert wird.

Bei dem heute in der industriellen Fertigung üblichen ‚balanced double jet‘-Verfahren werden Silbernitrat- und Halogenidlösung gleichzeitig in einen Kessel mit Gelatinelösung dosiert. Um einheitlich große Kristalle zu erhalten, werden die Fördermengen der Pumpen so gesteuert, dass der pAg-Wert während des gesamten Einlaufs in der Nähe des Äquivalenzpunktes bleibt. Nach der ‚seeding‘-Phase wachsen die Kristalle wegen der geringen Übersättigung gleichmäßig, ohne dass es zu Umlöseprozessen oder Neukeimbildung kommt: es entsteht eine monodisperse Emulsion mit enger Kristallgrößenverteilung.

AgCl kristallisiert ohne Zusatz von speziellen ‚growth modifiern‘ immer zu kubischen (100)-Mikrokristallen.

2.3.2 Dotierung

Zur Beeinflussung der fotografischen Eigenschaften können den Einlaufösungen sogenannte Dotierungsmittel zugegeben werden. Dabei handelt es sich – aus ökologischen Gründen kaum noch – um Salze wie CdCl_2 , HgCl_2 , und – in der Regel – um hexakoordinierte Komplexverbindungen von Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe des Periodensystems, wie z.B. $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, in Mengen von 10^{-9} bis 10^{-6} mol/mol Ag. Anders als bei chemischen Reifmitteln, Sensibilisatorfarbstoffen und Stabilisatoren (siehe 2.3.4-6) beruht die Wirkung der Dotierungsmittel nicht auf Wechselwirkungen mit der Kristalloberfläche, sondern auf dem Einbau in das AgX-Gitter.

Mehrwertige Kationen wie Pb^{2+} ($5d^{10} 6s^2$) oder Cd^{2+} ($4d^{10}$) mit geschlossener Valenzschalenkonfiguration wirken allein auf Grund ihrer positiven Überschussladung, durch die ein Fotoelektron gebunden werden kann. Wie positive Kinken stellen diese Ionen Coulombfallen dar. Ihr Niveau liegt weniger als 100 meV unter der Unterkante des AgX-Leitungsbandes, was eine mittlere Lebensdauer eines Elektrons in der Falle von 10^{-11} s ergibt [101]. Auf Grund der Fähigkeit dieser Ionen, im AgX-Gitter zu diffundieren, können sich Zonen hoher Fremdmittelkonzentration bilden, in denen die Coulombstrahlen überlappen. Dementsprechend erhöht sich die Fotoelektronenlebensdauer [102].

Die meisten Übergangsmetalle, z.B. Ir^{3+} , Rh^{3+} , erzeugen unbesetzte Energiezustände in der Bandlücke des AgX, in denen Fotoelektronen aus dem Leitungsband

gefangen werden können. Durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Überschussladung des Zentralions wird ein Elektron zunächst schwach am Dotierungszentrum gebunden. Durch schrittweise Relaxation über Gitterschwingungen wird im Verlauf von bis zu mehreren Sekunden soviel Energie abgegeben, bis das Elektron in den Valenzorbitalen des Übergangsmetalls, deren Niveau weit unterhalb des AgX-Leitungsbandes liegt, lokalisiert werden kann [103]. Damit ist es für die Latentbildung verloren. Dementsprechend ist Rhodiumdotierung zum Beispiel mit deutlichem Empfindlichkeitsrückgang verbunden. Die durch Iridiumdotierung erzeugten Fallen sind dagegen flach genug, dass das gefangene Elektron durch thermische Anregung zurück in das Leitungsband gelangen kann, und der Elementarprozess dann verzögert abläuft.

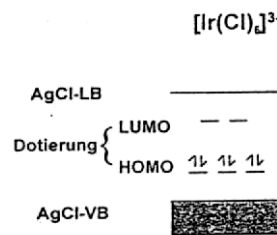


Abb. 2.11: Einbau von Elektronenfallen in der AgCl-Bandlücke am Beispiel einer Ir-Dotierung [101]

Während die enorme Fotoelektronenkonzentration bei kurzen Hochintensitätsbelichtungen sonst zu einem dispersen Latentbild mit vielen nicht-entwickelbaren Subkeimen, also niedriger Empfindlichkeit führt, können die ‚zwischen gespeicherteten‘ Elektronen in Ir-dotierten Emulsionen effektiv umgesetzt werden. Daher wird die Ir-Dotierung zur Korrektur des Kurzzeitreziprozitätsfehlers (siehe 3.3.1.2) eingesetzt.

Die Energiezustände in der AgX-Bandlücke werden durch die nur teilweise gefüllten d -Orbitale der Komplexverbindungen gebildet. Nach der Ligandenfeld-Theorie [104] spalten sie in 3 t_{2g} - und 2 e_g -Orbitale auf. Letztere liegen energetisch höher, da die Orbitale in Richtung der Raumachsen weisen, entlang denen die Liganden angeordnet sind.

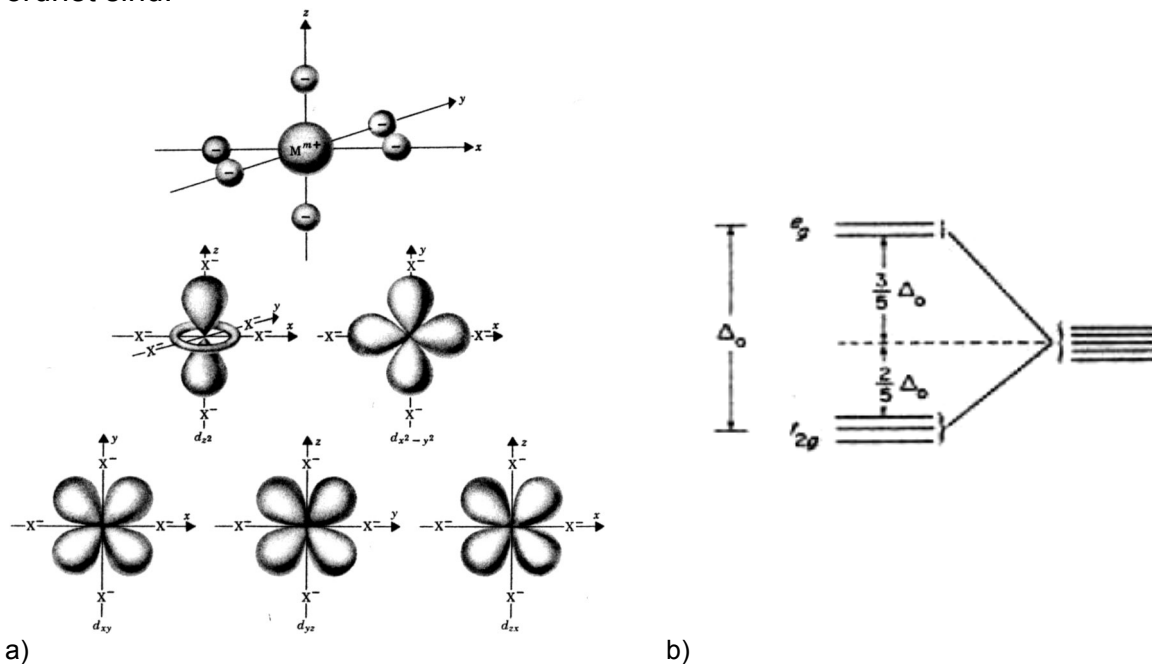
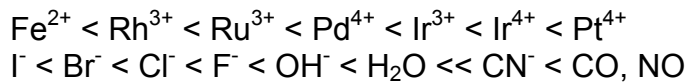


Abb. 2.12: a) Elektronendichteverteilung in den 5 d -Orbitalen eines oktaedrischen Komplexes
b) Aufspaltung der d -Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld [104]

Die Aufspaltung Δ_0 hängt von den Metallionen und von den Liganden ab [105]:



Bei einer Mischung von verschiedenen Liganden ist das Ligandenfeld verformt und die Orbitale spalten noch weiter auf.

Bei den in fotografischen Emulsionen üblicherweise eingesetzten Komplexen ist Δ_0 so groß, dass sich ‚low spin‘-Komplexe (größtmögliche Anzahl doppelt besetzter *d*-Atomorbitale) bilden.

Außer von der Falltiefe hängt die Wirkung eines Dotierungsmittels von der Effizienz des e^- -Einfangs ab. Dieser wird von der Geschwindigkeit des oben beschriebenen Relaxationsprozesses und von der effektiven Überschussladung des Dotierungszentrums gegenüber dem Gitter bestimmt. Nach Ehrlich und Leubner [106] ist der e^- -Einfang um so effizienter, je weniger Silberionenleerstellen (‚vacancies‘) sich in der Nähe des Komplexes befinden, d.h. $\{\text{IrCl}_6 \cdot 0 \text{ vac}\}^{2+}$ ist effektiver als $\{\text{IrCl}_6 \cdot 1 \text{ vac}\}^+$ und dies wiederum effektiver als $\{\text{IrCl}_6 \cdot 2 \text{ vac}\}^0$.

Die besetzten Niveaus der Metallkomplexe können als Defektelektronenfallen wirken. In der Patentliteratur wird vor allem die Wirkung von Fe, Ru und Os in diesem Sinn gedeutet [107].

2.3.3 Entfernen löslicher Salze

Das bei der Fällungsreaktion entstandene NaNO_3 und überschüssiges Chlorid müssen aus der Emulsion entfernt werden. Da NaNO_3 beim Trocknen der vergossenen Schicht auskristallisiert, würde ein Fotopapier mit schlechtem Gussbild entstehen. Überschüssige Chloridionen würden den nachfolgenden Herstellungsschritt, die chemische Reifung, stören.

Das Entsalzen geschieht entweder durch Flockung und anschließende Redispersion oder durch Ultrafiltration.

Beim Flockverfahren werden der Emulsion polymere organische Verbindungen wie Polystyrolsulfonsäure zugegeben, die mit den Gelatinemolekülen Koazervate bilden. Beim Absenken des pH-Werts auf 2-3 koagulieren diese und reißen dabei das anhaftende AgX mit. Wegen der vergrößerten Masse sedimentieren die Flocken relativ schnell, so dass das Wasser, in dem die überschüssigen Salze gelöst sind, leicht abgetrennt werden kann. Bei Bedarf kann das Koagulat noch weiter gewaschen werden, bis der gewünschte pAg erreicht ist. Durch Anheben des pH auf 5-7, Gelatinezugabe, Temperaturerhöhung und kräftiges Rühren wird wieder eine wässrige Gelatinelösung hergestellt, in der das AgX kolloidal gelöst ist.

Beim Ultrafiltrieren wird die Gelatine mit dem anhaftenden AgX von den löslichen Salzen getrennt, indem die Emulsion durch semipermeable Filter gepumpt wird, die für die Salze durchlässig, für Gelatine/AgX dagegen undurchlässig sind.

2.3.4 Chemische Reifung

Um für fotografische Zwecke einsetzbar zu werden, muss die Empfindlichkeit der nach dem Entsalzen vorliegenden Rohemulsion drastisch erhöht werden, denn ihre Quantenempfindlichkeit liegt bei 75-100 oder mehr Photonen pro Korn [108]. Außerdem ist es in vielen Fällen erforderlich, den Reziprozitätsfehler zu verringern, sofern dies noch nicht ausreichend durch Dotierung geschehen ist oder aus bestimmten Gründen auf eine Dotierung verzichtet wurde. Dies geschieht bei der chemischen Reifung durch eine Oberflächenbehandlung der Kristalle, ohne dass Größe oder Form der Kristalle verändert werden.

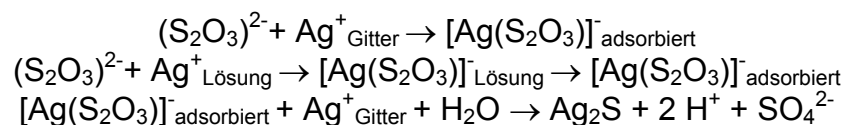
Der Emulsion werden bei erhöhter Temperatur (45-75 °C) unter Rühren chemische Sensibilisatoren zugesetzt, die an der Kristalloberfläche mit dem AgX reagieren. Dabei entstehen bevorzugt an den oben beschriebenen Störstellen sogenannte Reifkeime. Wie in 2.2 näher erläutert wurde, können dort Fotoelektronen eingefangen und Silberionen reduziert werden, so dass sich entwicklungsfähige Latentbildkeime bilden. Während der Reifung ändert sich jedoch nicht nur die Empfindlichkeit, sondern auch die Minimaldichte („Schleier“), d.h. der Anteil der Kristalle, die ohne Belichtung entwickelbar sind, steigt. Die Parameter Reiftemperatur, Reifdauer, pH-, pAg-Wert sowie Menge und Art der Reifmittel müssen also optimal aufeinander abgestimmt werden.

Nach der Art der Reifmittel wird zwischen Schwefel-, Edelmetall- und Reduktionsreifung unterschieden.

2.3.4.1 Schwefelreifung

Schon 1878 entdeckte Bennett [109], dass das Digerieren einer Emulsion in Gelatinelösung empfindlichkeitssteigernd wirkte. Doch erst 1925 isolierte Sheppard [110] Schwefelverbindungen aus der Gelatine und machte die Bildung von Ag₂S auf der Kristalloberfläche für die gefundenen Effekte verantwortlich. Bis in die 1970er Jahre hinein nutzte man den durch Wärmebehandlung aus der Gelatine freigesetzten Schwefel als Reifmittel. Wegen der Schwankungen, denen das Naturprodukt Gelatine unterworfen ist, verwendet man heute inerte Gelatine und gibt Reifmittel, üblicherweise Natriumthiosulfat Na₂S₂O₃, gezielt zu.

Nach dem folgenden Reaktionsablauf [111, 112]



werden Ag₂S-Reifkeime gebildet. Die Reaktionsgleichungen zeigen deutlich, dass hoher pH und niedriger pAg die Schwefelreifung (im Folgenden kurz S-Reifung) fördern [113, 114]. Eine hohe Ag⁺-Konzentration führt außerdem zur Verminderung der negativen Oberflächenladung der AgX-Kristalle und erleichtert damit die Adsorption von Thiosulfat bzw. des Ag(S₂O₃)⁻-Komplexes an der Kristalloberfläche.

Allein wegen der Ladung ist anzunehmen, dass (S₂O₃)²⁻ auf den (100)-Kubusflächen in der Nähe einer positiven Kinklage adsorbiert. Wegen der guten Übereinstimmung der Atomabstände ist auch von einer guten Adsorption an den Würfecken ((111)-Flächen) auszugehen [115]. Nachdem die Keimbildungsarbeit zur Bildung eines Ag₂S-Monomers einmal aufgebracht wurde, lagert sich weiteres Ag₂S bevorzugt an derselben Stelle an [116, 117]. In mehreren Untersuchungen [118-123] wurde festgestellt, dass die Schwefelreifung die Topografie der Latentbildkeime bestimmt.

Wie in Kapitel 2.2 dargelegt, herrscht allerdings Uneinigkeit darüber, ob die Ag_2S -Zentren nur als Elektronen- oder auch als Lochfallen wirken. Während Gurney, Mott [124] und Hamilton [125] meinen, dass die untersten unbesetzten Molekülorbitale unterhalb des AgX -Leitungsbandes liegen, behauptet Mitchell [68], dass es umgekehrt sei. Das für die Lochfallenwirkung wichtige HOMO (highest occupied molecular orbital) befände sich in der Bandlücke. Ehrlich [126] kommt nach spektroskopischen Messungen an Ag_2S zu dem Schluss, dass es $\text{LUMO}_{\text{Silbersulfid}}$ (lowest unoccupied molecular orbitals) sowohl unterhalb, als auch oberhalb des AgX -Leitungsbandes gäbe. Nach Ansicht einer Gruppe um Kanzaki hängt die Lage von der Größe der $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ -Aggregate ab [127-129].

Fest steht, dass Schwefelreifung nicht nur die Empfindlichkeit erhöht, sondern auch HIRF hervorruft (AgBr) [130, 131] oder verstärkt (AgCl) [132, 133]. Während bei ungereiften Kristallen bei Kurzzeitbelichtungen mit hoher Intensität viele Fotoelektronen durch Rekombination verloren gehen, setzen S-gereifte Kristalle das große Fotoelektronenangebot in eine Vielzahl von Ag_n -Clustern um, die zu klein sind, um die Entwicklung bei unverändertem Reduktionspotential zu katalysieren. Verlängerung der Entwicklungszeit verkleinert den HIRF.

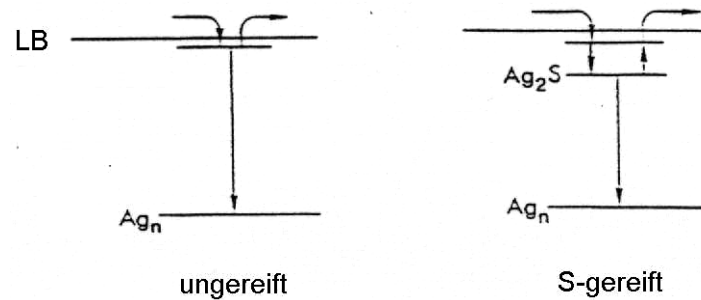


Abb. 2.13: Bändermodell eines ungereiften und eines Schwefel-gereiften Kristalls mit Ag_2S -Zentren als Elektronenfallen [134]

Wird die optimale Thiosulfatkonzentration überschritten, nimmt die Empfindlichkeit der Emulsion wieder ab und im Extremfall entsteht Schleier: es kommt zur ‚Überreifung‘. Der Empfindlichkeitsrückgang wird im allgemeinen mit zunehmender Latentbilddispersität als Hauptursache begründet [135, 136], Hailstone et al. [137] finden aber, dass nur ein Anstieg der Rekombinationsereignisse ‚e⁻ in Falle/freies h⁺‘ den Effekt erklären kann.

Schleier kommt durch übergroße $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ -Aggregate zustande [138].

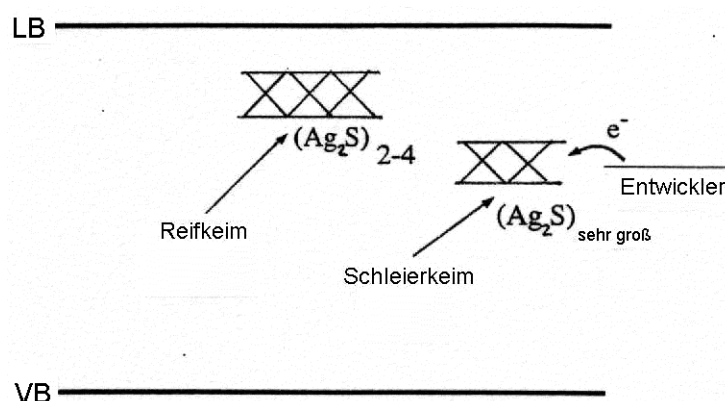
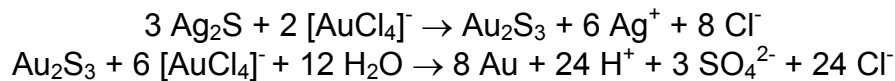


Abb. 2.14: Große Ag_2S -Aggregate wirken als Schleierkeime [138]

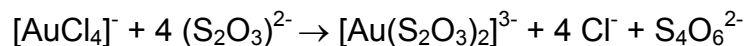
2.3.4.2 Goldreifung

Das in der Praxis am häufigsten als Reifmittel eingesetzte Edelmetall ist Gold. In der Regel wird Tetrachlorogoldsäure HAuCl_4 oder deren Kaliumsalz zusätzlich zur Schwefelreifung eingesetzt, da so die höchsten Empfindlichkeiten erzielt werden. Es bilden sich dann Goldsulfid bzw. gemischte Goldsilbersulfid-Aggregate oder elementares Gold auf der Kristalloberfläche.

Werden S- und Au-Reifung nacheinander durchgeführt, reagiert bereits gebildetes Silbersulfid mit Au(III) zu Goldsulfid [139]:

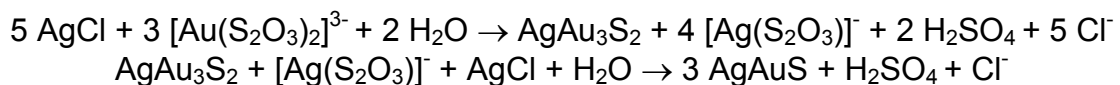


$[\text{AuCl}_4]^-$ kann aber auch Thiosulfat zu reifunwirksamem Tetrathionat oxidieren:

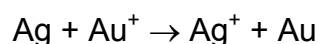


Die Bildung von Goldsulfid und von Gold-Thiosulfat-Komplexen wird außerdem für den Schleieranstieg durch Goldreifung, der mehrfach in der Literatur beschrieben [19-24] wurde, verantwortlich gemacht.

Bei Verwendung eines Goldthiosulfatkomplexes als Reifmittel laufen folgende Reaktionen ab [140, 141]:



Einige Untersuchungen [140, 142] sprechen dafür, dass vorhandene Silberkeime ‚vergoldet‘ werden,



andere [143] widerlegen dies.

Das höhere elektrochemische Potential ($E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,81 \text{ V}$, $E^0(\text{Au}/\text{Au}^+) = 1,7 \text{ V}$ [144]) führt zu einer wirksameren Katalyse der Entwicklung [145] und im Vergleich zu schwefel- und reduktionsgereiften Emulsionen größerer Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln [146-148]. Dies wirkt sich besonders bei kleinen Latentbildkeimen aus. Dementsprechend zeigen goldgereifte Emulsionen einen viel geringeren Kurzzeitreziprozitätsfehler.

Die Rolle des Goldes beim Elementarprozess wird sowohl über eine direkte Vertiefung der Elektronenfallen [149], als auch indirekt über Stabilisierung des Ag_1^- Keims unmittelbar nach Einfang des ersten Fotoelektrons [150], diskutiert.

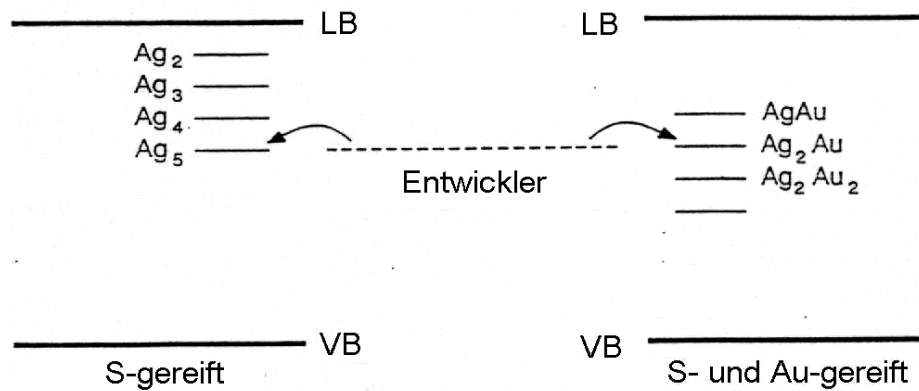


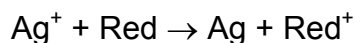
Abb. 2.15: Goldatome in einem Latentbildkeim erleichtern den Elektronentransfer vom Entwicklermolekül zum Kristall [151]

Gelatine beeinflusst die Au-Reifung: durch sie wird Au^{3+} zu Au^+ reduziert und Au^+ komplexiert [152].

Der Goldeffekt war 1936 von Koslowsky [142] bei Agfa, Wolfen, entdeckt worden. Seit er durch die FIAT- und BIOS-Berichte [153] nach dem 2. Weltkrieg bekannt wurde, wird er von allen Produzenten fotografischer Materialien genutzt.

2.3.4.3 Reduktionsreifung

Durch Zugabe von Reduktionsmitteln wie z.B. Zinn(II)chlorid, Dimethylaminoboran, Formamidinsulfinsäure, Ascorbinsäure oder Hydrazin oder durch Digestion bei hohen pH- bzw. niedrigen pAg-Werten können Ag_n -Reifkeime erzeugt werden.



Wie in 2.2.3 bereits erwähnt, wirken die Reduktionskeime auf zweierlei Art empfindlichkeitssteigernd: sie sind Elektronenfallen, an denen Latentbildkeime entstehen, und sie setzen bei Reaktion mit h^+ zusätzliche Ag^+ ins Zwischengitter frei [88, 89, 154]. Die Reduktionsreifung vermindert den Langzeitreziprozitätsfehler, da die Ag_n -Reifkeime Latentbildvorstufen darstellen, die u.U. durch einen einzigen e^-/Ag_i^+ -Einfang bei sehr schwacher Belichtung zu entwickelbarer Größe wachsen können.

Da schon Ag_4 -Cluster die Entwicklung eines Kristalls ohne Belichtung auslösen [155, 156] können, ist es schwierig, die Reduktionsreifung zu beherrschen.

2.3.5 Spektrale Sensibilisierung

Colornegativfilme und -papiere basieren auf dem Verfahren der subtraktiven Farbmischung [157], d.h. das Fotomaterial enthält jeweils für den blauen, grünen und roten Spektralbereich empfindliche Emulsionsschichten, in denen bei der Entwicklung ein Bild aus den Komplementärfarben gelb, purpur und blaugrün entsteht. Seit der Entdeckung der spektralen Sensibilisierung durch H. Vogel im Jahr 1873 [158] werden den Emulsionen organische Farbstoffe zugesetzt, um die Lichtempfindlichkeit der AgX-Kristalle über die Eigenempfindlichkeit im blauen Spektralbereich hinaus auszudehnen.

Abbildung 2.15 zeigt die Struktur eines Cyanins, der am häufigsten eingesetzten Klasse der üblichen Polymethinfarbstoffe.

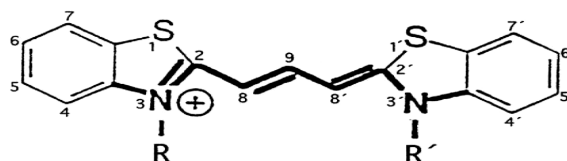


Abb. 2.16: Strukturformel eines Thiocyanins

Charakteristisch ist die Kette alternierender Einfach- und Doppelbindungen zwischen zwei N-Atomen, über die die positive Ladung des quaternären Stickstoffs delokalisiert ist. Vor allem durch Änderung der Länge der chromophoren Kette, in feineren Abstufungen aber auch durch Modifikationen der Heterocyclen und Einführung von Substituenten an den aromatischen Ringen, kann der Absorptionsbereich genau auf die gewünschten Zwecke abgestimmt werden. Einführung von sauren Gruppen, z.B. R = Ethylcarboxyl, wandelt ein kationisches in ein anionisches Cyanin. Dadurch wird die Wasserlöslichkeit des Farbstoffs verbessert und die Adsorption an der negativ geladenen Kornoberfläche, die im wesentlichen durch Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren und den π -Elektronen des Farbstoffmoleküls zustande kommt, abgeschwächt [159, 160] (Zum Einfluss der Farbstoffadsorption auf die ionischen Eigenschaften des AgX siehe 2.1.1.). In der Literatur werden durchschnittliche Adsorptionswärmen von 10 kcal/mol angegeben [161, 162].

Neben anderen Faktoren wie die von pH und pAg abhängige Konkurrenzadsorption von Gelatine und Halogenidionen sowie von anderen Emulsionszusätzen [159, 163-166] – speziell Stabilisatoren, deren Mercaptogruppen zu starker Chemiesorption führen – beeinflusst auch die Farbstoffkonzentration die Art und Weise, wie sich die Moleküle auf der Kristalloberfläche anordnen. Auf die bei AgBr wichtige Rolle des Kristallhabitus [167] soll hier nicht eingegangen werden.

Adsorption an die AgX-Oberfläche verschiebt das Absorptionsmaximum der Polymethine um etwa 30-50 nm gegenüber dem des Farbstoffs in Lösung [168]. Durch elektronische Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffketten kommt es zur Bildung von Aggregaten [169-174], deren Absorptionseigenschaften sich deutlich von denen der Monomere unterscheiden.

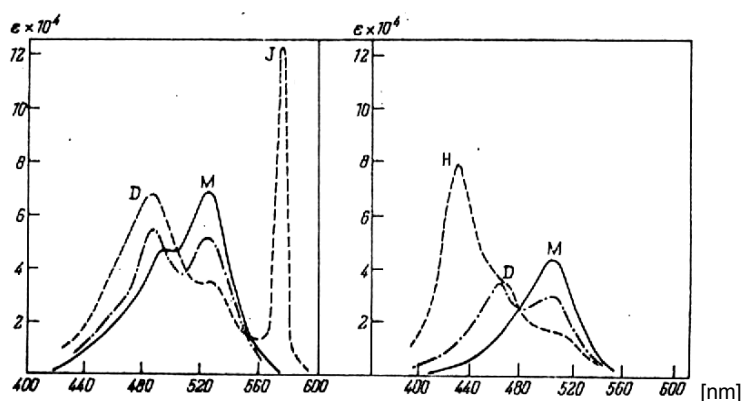


Abb. 2.17: Absorptionsspektren verschiedener Farbstoffaggregate
M: Monomer, D: Dimer, H: H-Aggregat, J: J-Aggregat [173]

Dimere absorbieren kürzerwellig. Bei größeren Farbstoffkonzentrationen entsteht je nach Molekülstruktur und Adsorptionsbedingungen eine noch weiter hypsochrom verschobene Absorptionsbande sogenannter H-Aggregate oder es bilden sich J-Aggregate mit bathochrom verschobener Absorption (E.E. Jelley, einer der Entdecker der Farbstoffaggregation). Letztere sind wegen ihrer schmalbandigen, sehr intensiven Absorption für die Farbfotografie von besonderer Bedeutung.

Mit Hilfe von Adsorptionsisothermen und Absorptionsspektren wurde herausgefunden, dass die Moleküle bei geringen Konzentrationen vermutlich zunächst flach liegend („flat-on“) auf der Kristalloberfläche adsorbieren. Bei Konzentrationserhöhung richten sie sich auf die Kante auf („edge-on“) und bilden eine dichtgepackte Aggregat-schicht [175-177].

Die Aggregatstrukturen sind den Gitterstrukturen angepasst. Offensichtlich kommt es bei entsprechender Anordnung zu Ligandenbindungen zwischen Ag^+ AgX -Oberfläche und den beiden Heteroatomen, z.B. S, eines Farbstoffmoleküls. In den Arbeitsgruppen um Bird [178-184] und Kuhn [185, 186] wurden aus spektroskopischen Messungen und quantenmechanischen Berechnungen Modelle von Treppen-, Mauerwerk- und Kartenstapel-Anordnungen entwickelt, die in neueren Untersuchungen mittels Farbfluoreszenzelektronenmikroskopie und Atom-Kraft-Mikroskopie direkt beobachtet werden konnten [187-191].

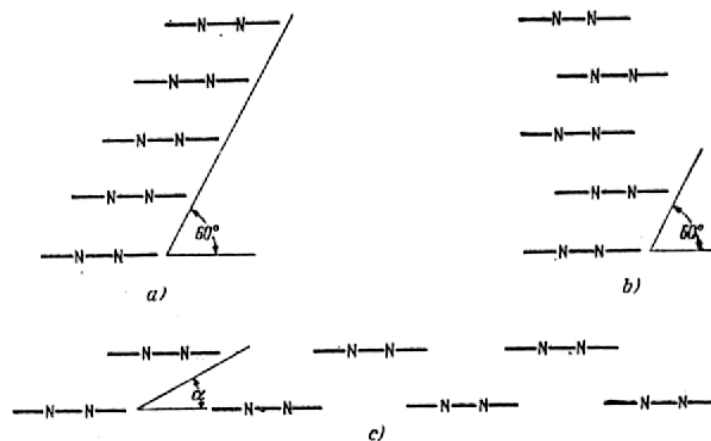


Abb. 2.18: Aggregatstrukturtypen: a) Treppen- b) Leiter- c) Mauerwerkordnung [173]

Die Adsorption des Farbstoffs an der Kristalloberfläche ist Voraussetzung für die spektrale Sensibilisierung. Nur dann kann ein Elektronentransfer vom lichtangeregten Farbstoff zum AgX -Kristall stattfinden, wo dann der Elementarprozess wie nach Blaubelichtung abläuft.

Nach den Vorstellungen von Berriman und Gilman [192], Dähne [193] und Tani [194-201] überträgt ein Farbstoffmolekül ein Elektron, das durch Lichtanregung vom HOMO ins LUMO angehoben wurde, in das Leitungsband des AgX und wird dabei oxidiert. Ob dieser Prozess tatsächlich abläuft oder ob es stattdessen zu Desensibilisierung, Bleichung, Verschleierung usw. kommt, hängt von der Lage der HOMO und LUMO relativ zu Valenz- und Leitungsband des AgX ab.

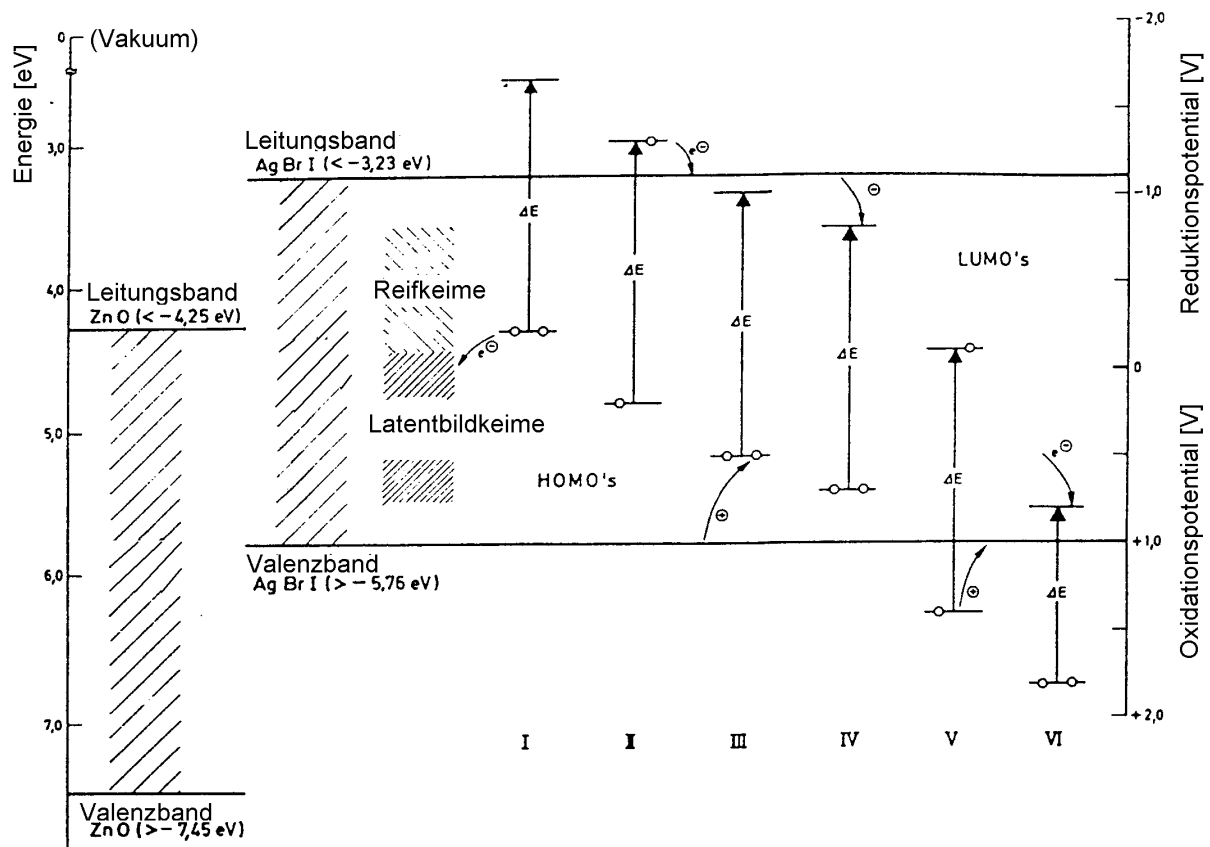


Abb. 2.19: Einordnung verschiedener Farbstoffklassen nach Dähne [193]

In der Praxis können zwar viele Sensibilisatorfarbstoffe tatsächlich in Gruppe II eingeordnet werden, es gibt aber viele Fälle, in denen die Klassifizierung auf Grund der Reduktionspotentiale nicht stimmt [202-208]. Diese mangelnde Übereinstimmung könnte mit den Einflüssen von Farbstoffkonzentration und -aggregation erklärt werden, die bei der Bestimmung der Redoxpotentiale nicht berücksichtigt werden.

Zur Regeneration der Farbstoffmoleküle, die bis zu 50 mal den Elektronentransfer ausführen können [209], nimmt Gilman [210] an, dass Halogenidionen an Kinklagen besetzte Elektronenzustände in der AgX-Bandlücke darstellen, von denen nach dem Sensibilisierungsakt ein Elektron auf den Farbstoff übertragen wird. Auf Basis von ESR-Messungen postuliert Tani [201, 211] die Möglichkeit eines Lochtransfers vom HOMO des Farbstoffs in das AgX-Leitungsband ohne weitere Energiezufuhr, obwohl dies einer e^- -Anregung vom AgX-Valenzband in den Grundzustand des Farbstoffs entspricht.

In Mitchells Modell der spektralen Sensibilisierung [212], das von Siegel experimentell untermauert wurde [203, 213, 214], entsteht kein oxidiertes Radikal, das nach der Sensibilisierung durch e^- -Einfang regeneriert wird, sondern ein reduziertes Radikal, das sofort nach der Elektronenübertragung wieder im Grundzustand vorliegt. Nach der Anregung des Farbstoffs durch Belichtung wird das Farbstoff-HOMO durch ein Elektron aus dem AgX wieder aufgefüllt und dadurch das Energieniveau insgesamt angehoben [63, 75, 215]. Entscheidend für die fotografische Wirksamkeit eines Farbstoffs ist es, ob dann das SOMO (single occupied molecular orbital) oberhalb des AgX-Leitungsbandes liegt.

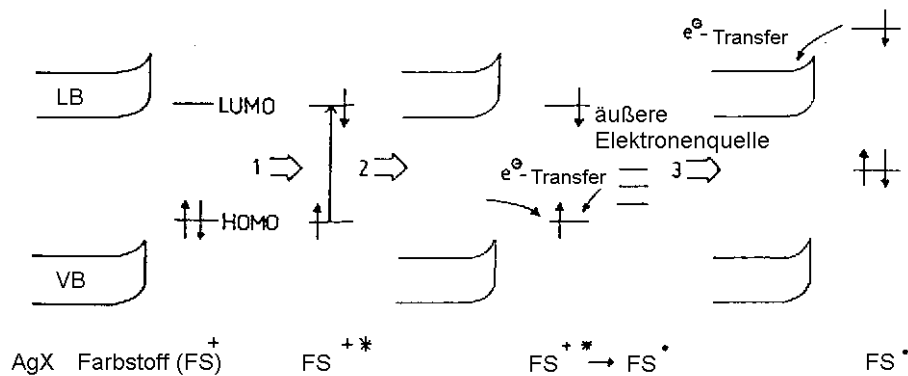


Abb. 2.20: Ablauf der Elektronentransfers bei der spektralen Sensibilisierung nach Siegel [203]

Während das angeregte Farbstoffmolekül nur etwa 10^{-9} s stabil ist, ist der Elektronentransfer vom reduzierten Radikal zum AgX eine relativ langsame Dunkelreaktion ($k \approx 0,1 \text{ s}^{-1}$ [203]). Siegels ESR-Messungen von Farbstoffradikallebensdauern bestätigen dies. Auch die nach der Marcus-Theorie [216-218] berechneten Geschwindigkeitskonstanten [219] sprechen für die Existenz von reduzierten Radikalen. Als Elektronendonatoren kommen nach Mitchell [220] die prinzipiell immer vorhandenen Ag_2^+ zur Wirkung. Da Ag_2^+ sofort zerfällt, ist eine Rekombination mit den e^- im Leitungsband ausgeschlossen.

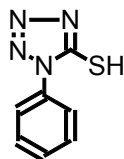
Kuhn, Möbius [221-223] und Steiger [224-226] zeigten, dass neben dem Elektronentransfer auch die von Förster [227] vorgeschlagene Resonanzenergieübertragung eine Rolle bei der spektralen Sensibilisierung spielen kann. Als alleiniger Mechanismus kommt sie nicht in Frage, da die fotografische Wirkung von Farbstoffen ähnlicher Anregungsenergie teilweise sehr unterschiedlich ist.

2.3.6 Stabilisierung

Während der Lagerung ändern sich die sensitometrischen Eigenschaften von fotografischen Materialien. Weil auch in der vergossenen Emulsion noch chemische Reifreaktionen ablaufen, kommt es in den meisten Fällen zu einem Anstieg des Schleiers bei gleichzeitigem Empfindlichkeitsverlust [228]. Dem wird durch Halogenidzugabe zur Absenkung der Ag^+ -Konzentration, durch Absenken des pH-Werts und durch Zugabe von Stabilisatoren bzw. Antischleiermitteln entgegengewirkt. Meistens ist es unmöglich zu unterscheiden, ob die Lagereffekte durch Verlangsamung der Bildung oder der Entwicklung von Schleierkeimen vermindert werden. Daher werden die Begriffe ‚Stabilisator‘ und ‚Antischleiermittel‘ oft synonym verwendet.

Im Vergleich zu der recht begrenzten Anzahl von chemischen Reifmitteln und spektralen Sensibilisatoren ist die Vielzahl der bei der Herstellung kommerzieller Emulsionen verwendeten Stabilisatoren sehr groß. Ihr gemeinsames Kennzeichen ist die Mercaptogruppe an einem N-haltigen Heterocyclus.

In der Hauptsache handelt es sich um Derivate des 1-Phenyl-5-mercaptotetrazols (PMT), die sich durch hohe Ag^+ -Affinität auszeichnen.



Die Heterocyclen adsorbieren elektrostatisch auf der Kornoberfläche und bilden über die Mercaptogruppe Silbersalze, die schwerer löslich als AgCl sind. Einige Substanzen wirken in Mengen, bei denen sie einen Großteil der Kristalloberfläche bedecken, andere sind in wesentlich geringeren Konzentrationen effektiv. In diesen Fällen scheint die Adsorption auf Oberflächensilbercluster bzw. Reifkeime oder auf die Grenzfläche zwischen diesen und der Kristalloberfläche begrenzt zu sein. Wood [229] konnte tatsächlich unterschiedliche Adsorptionswärmen verschiedener Verbindungen auf Ag , Ag_2S und AgBr messen.

Tabelle 2.1: Löslichkeitsprodukte, Säurekonstanten und Adsorptionswärmen verschiedener Stabilisatorverbindungen

Verbindung	pK_{sp}	pK_{a}	Adsorptionswärme (mJ/m^2) [229]		
			AgBr	Ag	Ag_2S
PMT	14,5 - 16,2 [230, 231, 232]	2,95 [232]	10,3	12,7	22,3
2-Mercaptobenzthiazol	16,5 [232]	6,94 [232]	6,2	3,1	17,0
2-Mercaptobenzoxazol	18,0 [230]	6,30 [232]			
2-Mercaptobenzimidazol	16,4 [230]				

Ly [233] maß das Silberpotential v_{Ag} einer 10^{-4} -m Silbernitratlösung, die mit 10^{-4} -m Lösungen verschiedener Stabilisatoren gemischt wurde. Aus den Ergebnissen (Tabelle 2.2) – die Silberionenkonzentration nimmt bei steigender Menge von Stabilisatoren des PMT-Typs zu, sie nimmt dagegen ab, wenn die Menge des Mercaptotriazol- und des Mercaptopyrimidin-Stabilisators erhöht wird – schloss er, dass PMT und seine Derivate über die Adsorption an den AgX -Kristallen wirken, wohingegen die anderen Stabilisatoren Komplexe mit freien Silberionen in der Gelatinelösung bilden. Seine Annahme wurde durch Messungen der Adsorptionsenthalpien und der Entwicklungskinetik unterstützt.

Tabelle 2.2: Stabilisatoren als Ag -Komplexierungsmittel und Adsorbentien [233]

Verbindung	v_{Ag} [mV]*	Adsorptionsenthalpie [kJ/mol]	Entwicklungskinetik**
PMT	160	-26 ± 7	normal
Acetamido-PMT = Stabilisator 1 dieser Arbeit (siehe 3.2)	176	-35 ± 7	verlangsamt
Hydroxy-PMT = Stabilisator 5 dieser Arbeit	81	-48 ± 4	stark verlangsamt
Mercaptotriazolderivat = Stabilisator 6 dieser Arbeit	124	nicht gemessen	
Mercaptopyrimidinderivat = Stabilisator 7 dieser Arbeit	100	nicht gemessen	

* v_{Ag} der reinen Silbernitratlösung: 304 mV, ** in CN-Papierprozess AP94

In der Literatur (Übersichten bei James [234] und Fischer [235]) werden verschiedene Mechanismen zur Erklärung der Stabilisatorwirkung vorgeschlagen.

Die Substanzen blockieren einerseits reaktive Stellen auf der Kristalloberfläche und behindern so das Wachstum von Reif- und/oder Schleierkeimen bzw. den Zugang des Entwicklers zum Kristall, so dass die Induktionsperiode für die Schleierentwicklung gegenüber der der Latentbildkeime verlängert wird. Je selektiver eine Verbindung an Ag_n , Schleier, Ag_2S , AgAuS oder AgX adsorbiert, desto geringer ist der oft als unerwünschter Nebeneffekt auftretende Empfindlichkeitsverlust.

Darüber hinaus reduziert die Silbersalzbildung die Konzentration der Ag_i^+ . Nach Moisar [236] erhöht eine niedrige Zwischengittersilberionenkonzentration die Aktivierungsenergie zur Silberkeimbildung, d.h. die Empfindlichkeit sinkt. Tani [237, 238] und Hamilton [239] erklären dagegen die ebenfalls auftretenden Fälle von Empfindlichkeitsgewinn durch die bei niedriger Ag_i^+ -Konzentration erhöhte Fotoelektronenlebensdauer, die die Latentbildbildung wahrscheinlicher macht.

Durch die Verringerung der Ag_i^+ -Konzentration können Stabilisatoren auch der zunehmenden Latentbilddispersität entgegenwirken, die durch kationische Cyaninfarbstoffe mit Ag_i^+ -Konzentrationssteigernder Wirkung verursacht wird [214, 237]. Außerdem beeinflussen Stabilisatoren die spektrale Sensibilisierung, indem sie adsorbierte Farbstoffmoleküle von der Kornoberfläche verdrängen oder die Anordnung der Farbstoffaggregate verändern [240-243]. Schließlich kann der Verlust von Fotoelektronen durch Rekombination reduziert werden, wenn durch Stabilisator-Farbstoffwechselwirkung an Farbstoffmolekülen gefangene Löcher („dye holes“) immobilisiert werden [244, 245].

2.3.7 Bromidkonvertierung

Bromidkonvertierung bezeichnet die Umsetzung der AgCl -Emulsion mit KBr -Lösung, die zu einer teilweisen Umwandlung („Konvertierung“) von AgCl in AgBr bzw. AgBrCl führt.

Wegen der geringen Löslichkeit ($L_{\text{AgBr}}(T) = 468 \cdot 10^{-4470/T}$ [101]) werden mit Ag^+ -Ionen aus der Lösung zunächst statistisch verteilt AgBr -Inseln auf der Oberfläche der AgCl -Kuben ausgefällt. Im zweiten Schritt gehen nach Sugimoto und Miyake [246, 247] Ag^+ aus den Würfelflächen in Lösung. Gleichzeitig scheidet sich AgBr an den Ecken und Kanten der Kristalle ab. Je nach KBr -Menge schreitet die Auflösung der Kristalle weiter fort und auch Cl^- wird in die Gastkriställchen auf den Wirtskristallecken eingebaut.

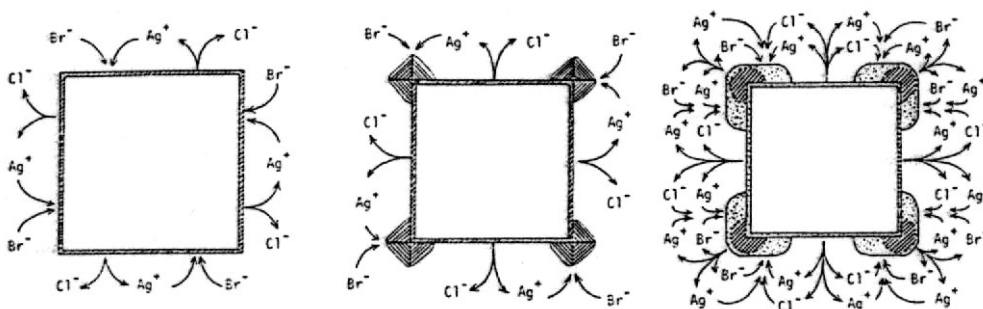


Abb. 2.21: Schematische Darstellung der schrittweisen Bromidkonvertierung eines AgCl -Kristalls [246]

Bei der Herstellung von CN-Papieremulsionen werden Konzentrationen von bis zu 1 mol% Bromid zur Optimierung von Empfindlichkeit und Kontrast eingesetzt. Höhere Konzentrationen sind nicht möglich, da das in Entwickler und Bleichfixierbad freigesetzte Bromid die Verarbeitung empfindlich stören würde.

Auf konvertierten Kristallen zeigen einige Farbstoffe erhöhte Extinktionskoeffizienten [248]. Die Latentbildkeime sind auf die AgBrCl-Bereiche konzentriert [246, 247, 249, 250].

3 Experimenteller Teil

3.1 Arbeitshypothesen

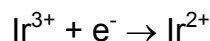
Gemäß der in der Einleitung definierten Aufgabenstellung dieser Arbeit dienten alle Versuche dazu, die Frage zu beantworten, woher die Elektronen und Silberionen stammen, die zu Wachstum oder Bildung von Latentbildkeimen nach der Belichtung führen, so dass sich die Entwickelbarkeit der Emulsionen verbessert.

Aus den eigenen bei der Entwicklung von kommerziellen CN-Papier-Emulsionen gesammelten Erfahrungen, Diskussionen des fotografischen Elementarprozesses mit Kollegen und Literaturveröffentlichungen ergaben sich folgende Arbeitshypothesen:

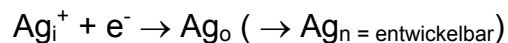
Hypothese A:

Es handelt sich um Latensifikation von Sublatentbildkeimen durch Elektronen, die aus temporären Fallen freigesetzt werden.

AgCl-CN-Papieremulsionen sind typischerweise iridiumdotiert, um den HIRF zu eliminieren (siehe 2.3.2, 3.3.1.2). Im Augenblick der Belichtung wirken die Dotierungszentren als Fallen für Elektronen, die sonst zur Bildung eines hochdispersen Latentbildes mit vielen nicht-entwickelbaren Keimen führen würden.



Nachdem sie durch thermische Anregung wieder freigesetzt wurden, reagieren die Elektronen mit Zwischengittersilberionen oder Subkeimen, die dadurch zu entwickelbarer Größe wachsen.

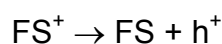
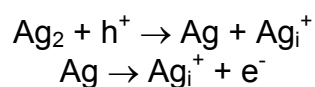


Belege für Iridium als Elektronenmoderator werden – teilweise in anderen Zusammenhängen – auch von Zwicky [251] und Leubner [252] gefunden. Slagt [253] stellt ebenfalls ein Latensifikationsmodell zur Diskussion und verweist auf die Möglichkeit, dass die fraglichen Elektronen nicht direkt von einem Iridiumzentrum, sondern vom Zerfall eines in der Nähe des Zentrums gebildeten Ag_0 stammen könnten.

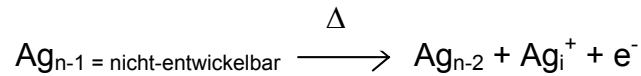
Hypothese B:

Es handelt sich um Regression von Ag_2 oder/und Sublatentbildkeimen.

Wenn Reduktionsreifkeime Ag_2 oder Sublatentbildkeime von Defektelektronen h^{+} , oxidierten Farbstoffmolekülen FS^{+} oder Sauerstoff angegriffen werden, zerfallen sie in Zwischengittersilberionen und Elektronen.



Zusätzlich zu einem chemischen Oxidationsmechanismus könnten die Silbercluster auch dem Mechanismus ‚thermischer Zerfall‘ unterliegen.



Im zweiten Schritt werden die Zwischengittersilberionen bei der Vergrößerung anderer Subkeime verbraucht.



Tani [254] zieht dieses Modell heran, um verzögerte Latentbildbildung bei reduktions-sensibilisierten Emulsionen zu erklären. Zhelev et al. [255] halten sogar Silbercluster von entwickelbarer Größe nur für quasistabil, wenn sie sich an Gitterstellen bilden, die nicht schon vor dem ersten Fotoelektroneneinfang tiefere Elektronenfallen darstellen als Ag_2S -Reifkeime. In diesem Fall komme es letztlich zu einer Umverteilung des Silbers von seinem ersten Entstehungsort zu den tieferen Ag_2S -Fallen. Dies soll über Leitungsbandelektronen und einzelne Ag_i^+ geschehen.

Burton [256], Eggers [3] und Righetti et al. [257] finden Fälle von AgBr - und AgBrI -Emulsionen, bei denen das Oberflächenbild auf Kosten des Innenbilds wächst, und deuten dies ebenfalls als Redistribution von Silber.

Hypothese C:

Es handelt sich um eine verlängerte spektrale Sensibilisierungsreaktion durch langlebige Farbstoffradikale.

Nach dem Modell der spektralen Sensibilisierung von Mitchell und Siegel (siehe 2.3.5) ist der erste Schritt des Sensibilisierungsprozesses der Transfer eines Elektrons vom AgX -Kristall in den lichtangeregten Farbstoff. Die nachfolgende Elektronenübertragung vom reduzierten Farbstoffradikal in das AgX -Leitungsband ist thermisch kontrolliert und hängt von Konkurrenzreaktionen ab. Da in der Literatur [258, 259] Radikallebensdauern von 60 min und mehr beschrieben werden, erscheint es plausibel, eine Korrelation mit dem Latentbildwachstum nach Belichtungsende anzunehmen. Trotz vieler Veröffentlichungen zur Rolle oxidierter Farbstoffmoleküle bei der LB-Regression, gibt es bisher keine Daten im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Sensibilisatoren und LB-Progression.

Diese drei Modelle schließen sich nicht gegenseitig aus. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zielten daher darauf herauszufinden, ob und inwiefern die vorgeschlagenen Mechanismen tatsächlich am Gesamtprozess beteiligt sind.

Die folgenden Hypothesen aus der Literatur wurden dagegen nicht weiterverfolgt, da sie offensichtlich im Widerspruch zu vorhandenen Kenntnissen über die hier im Blickpunkt stehenden AgCl -Emulsionen bzw. in sich nicht schlüssig sind.

Hypothese D:

Es handelt sich um eine Umlagerung von Sublatentbildkeimen zu entwickelbaren Agglomeraten.

Diese Theorie von Kuge et al. [260-266] bezieht sich ähnlich wie Hypothese B auf die Rolle der nicht-entwickelbaren Silbercluster. Demnach soll ein Sublatentbildkeim, dem gerade ein Atom zur Entwickelbarkeit fehlt, eine sogenannte ‚single silver atom species‘ adsorbieren. Diese durch Belichtung oder bei der chemischen Reifung gebildete SSAS soll unter Vakuumbedingungen in AgX-Kristallen wandern können, in feuchter Luft aber instabil sein. Da in seinen Versuchen verzögertes Latentbildwachstum auch in Anwesenheit von Halogenakzeptoren und Desensibilisatoren auftritt, schließt Kuge, dass weder Defektelektronen, noch freie Elektronen an dem Prozess beteiligt sind.

Diese Hypothese mag die Versuchsergebnisse der im Vakuum untersuchten Monoschichten von AgBr-Kuben schlüssig erklären, für AgCl-Papieremulsionen kann sie nicht richtig sein, da die Latentbildprogression hier gerade unter Raumbedingungen auftritt.

Hypothese E:

Es handelt sich um Reduktion der belichteten AgX-Kristalle durch Zusätze in der Emulsion oder der Gießschmelze.

Thurston [267] und Gutoff et al. [268] schreiben die sich mit zunehmender Lagerzeit nach der Belichtung verbessernde Empfindlichkeit ihrer Bromidemulsionen der Reduktion durch 2-Aminoethylcystein bzw. bestimmte Imidacarbocyaninfarbstoffe zu. Thurston weist selbst darauf hin, dass ähnliche Verbindungen wie die in der Gelatine enthaltenen Aminosäuren Cystin und Cystein und sogar bestimmte Entwickler-substanzen den Effekt nicht auslösen. Gutoff findet auch keinen systematischen Zusammenhang mit dem Redoxpotential der Farbstoffe. Insgesamt scheint diese Theorie fragwürdig, da nicht einzusehen ist, weswegen die reduzierende Wirkung der Substanzen erst nach der Belichtung zum Tragen kommen soll.

Hypothese F:

Es handelt sich um Latentbildentstehung durch Phosphoreszenz.

Bullock, der diese Theorie zunächst vertrat [269, 270], ließ die Idee später selbst wieder fallen, da er keinen Zusammenhang mit der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts finden konnte.

3.2 Die verwendeten Emulsionen und Zusätze

Die Erläuterungen in 2.3 zeigen, dass sowohl Dotierung und chemische Reifung, als auch Sensibilisierung, Stabilisierung und Konvertierung auf den fotografischen Elementarprozess einwirken und daher im Sinne der oben beschriebenen Hypothesen untersucht werden müssen. Um also den Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Latentbildstabilität zu prüfen, wurden verschiedene Emulsionssets hergestellt, bei denen jeweils ein Parameter variiert wurde. Da AgCl-Rohemulsionen ohne chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung zu unempfindlich bzw. verschleiert sind, ist es prinzipiell nicht möglich, jeden Faktor einzeln zu prüfen, so dass Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden können. Die verschiedenen Rohemulsionen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der Rohemulsionen

Kantenlänge der AgCl-Kuben [μm]	Dotierungsmittel [nmol/mol Ag]	Dotierungsionen/Kristall (approx.)
0,4	-	0
	19 Na ₂ [IrCl ₆]	26
	38 Na ₂ [IrCl ₆]	52
	190 Na ₂ [IrCl ₆]	260
	9 Na ₃ [RhCl ₆]	12
	19 Na ₃ [RhCl ₆]	26
	38 Na ₃ [RhCl ₆]	52
	68 PtCl ₄	100
	6 · 10 ³ HgCl ₂	7000
	37 · 10 ³ K ₄ [Fe(CN) ₆]	46000
	100 · 10 ³ K ₄ [Ru(CN) ₆]	150000
	100 · 10 ³ K ₃ [Ir(CN) ₆]	150000
	0,77	-
3,7 Na ₂ [IrCl ₆]		26
3,7 Na ₃ [RhCl ₆]		26

Die Emulsionen wurden nach dem ‚balanced double jet‘-Verfahren (siehe 2.3.1) gefällt. Die Verteilungsbreite der Korngröße beträgt $\pm 5,1\%$ bzw. $\pm 2,5\%$ bei den kleinen bzw. großen Kuben.

Die ausgewählten Verbindungen stellen unterschiedlich tiefe Elektronenfallen dar und sollen Aufschluss darüber geben, ob und inwiefern die Freisetzung von Elektronen aus temporären Fallen zum Aufbau von Silberclustern nach der Belichtung beiträgt (Hypothese A, siehe 3.1).

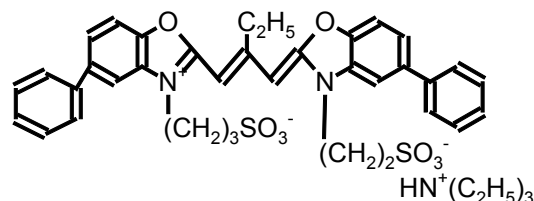
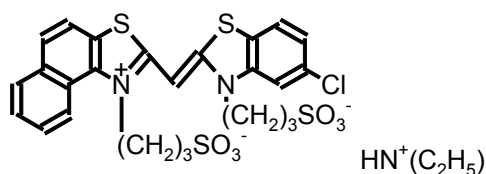
Die Konzentrationen der Dotierungsmittel wurden in Anlehnung an Rezepte praktischer CN-Papieremulsionen und früherer Versuche festgelegt. Während die Iridiumkonzentration bis auf 190 nmol/mol Ag erhöht werden konnte, musste die Rhodiumkonzentration auf 38 nmol/mol Ag begrenzt werden, da die Empfindlichkeit sonst zu stark absinkt, um ein auswertbares sensitometrisches Ergebnis zu erhalten. Die Emulsionen mit 0,77 μm Korngröße wurden ebenfalls aus Empfindlichkeitsgründen speziell für Versuche mit Blausensibilisierung hergestellt.

Die Bedingungen bei der 80 minütigen chemischen Reifung waren: $t = 70\text{ °C}$, $\text{pH} = 5,5$, $\text{pAg} = 7,40$. Im Standardrezept, mit dem alle Emulsionen verarbeitet wurden, waren $1\text{ }\mu\text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (abgekürzt ‚S‘) und $2\text{ }\mu\text{mol HAuCl}_4$ (abgekürzt ‚Au‘) pro mol Ag enthalten. Um den Einfluss verschiedener S- und Au-Anteile in den Latentbildkeimen auf deren Stabilität zu testen (Hypothese B), wurden die Mengen in den Experimenten speziell zur chemischen Reifung zwischen 0 und $8\text{ }\mu\text{mol/mol Ag}$ variiert. Für die Emulsionen mit Kristallen der Korngröße $0,77\text{ }\mu\text{m}$ wurden die Konzentrationen entsprechend der geringeren Oberfläche halbiert. In allen Fällen wurden pro mol Ag 12 (bzw. 6 bei den großen Kuben) μmol des Natriumsalzes der p-Toluolthiosulfonsäure (abgekürzt TTS) zu Beginn der Reifung zugegeben. Es ist unbekannt, in welchem Maß die Verbindung auch als S-Reifmittel wirkt. Ohne dieses milde Oxidationsmittel [271] wäre die Auswertung durch erhöhte D_{min} -Werte aber unsicher gewesen.

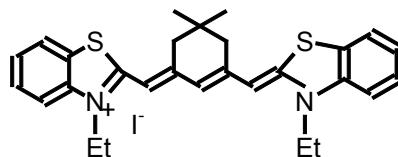
Nach Abkühlen auf 40 °C folgten spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung. Die verwendeten Farbstoffe (Abkürzung FS) und ihre Empfindlichkeitsmaxima S_{max} sind :

Farbstoff 1: $S_{\text{max}} = 480\text{ nm}$

Farbstoff 2: $S_{\text{max}} = 550\text{ nm}$



Farbstoff 3: $S_{\text{max}} = 700\text{ nm}$



Die Mengen pro mol Ag betragen im Standardrezept $400\text{ }\mu\text{mol}$ Farbstoff 1 und Farbstoff 2 bzw. $50\text{ }\mu\text{mol}$ Farbstoff 3, in den Farbstoffmengenreihen 50 bis $800\text{ }\mu\text{mol}$ bzw. 5 bis $200\text{ }\mu\text{mol}$.

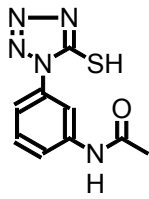
Die Rotsensibilisierung mit FS 3 funktioniert nur in Anwesenheit von Stabilisator 9, der deswegen auch ‚Potenzator‘ genannt wird. Seine Standardmenge betrug $675\text{ }\mu\text{mol/mol Ag}$. Die Besonderheiten der Rotsensibilisierung werden in 4.1.3.3 erläutert.

$300\text{ }\mu\text{mol}$ Stabilisator 1 pro mol Ag dienen in der Typreifung zur Stabilisierung. Diese Menge war in Vorversuchen zur Sicherstellung eines niedrigen D_{min} -Niveaus und der Lagerstabilität der Proben ermittelt worden. Bei einzelnen Emulsionen wurde die Konzentration um -50% und $+100\%$ variiert.

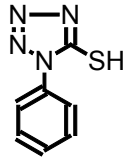
Das Acetamido-Derivat von 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol (Stabilisator 1) wird in modernen AgCl-Emulsionen häufig an Stelle von PMT (Stabilisator 2), einem der ältesten bekannten Antischleiermittel, eingesetzt.

Die Strukturformel von Stabilisator 1 und die der darüber hinaus geprüften Stabilisatoren sind im Folgenden zusammengestellt:

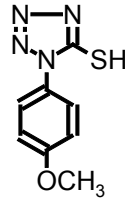
Stabilisator 1



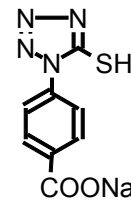
Stabilisator 2



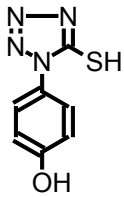
Stabilisator 3



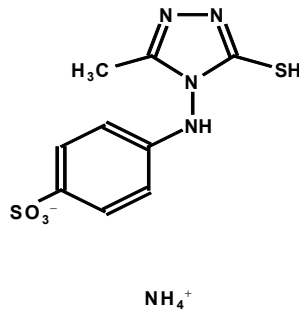
Stabilisator 4



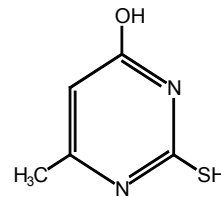
Stabilisator 5



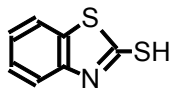
Stabilisator 6



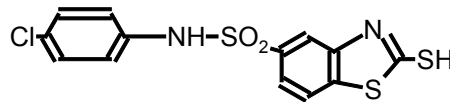
Stabilisator 7



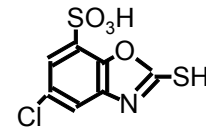
Stabilisator 8



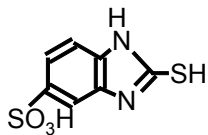
Stabilisator 9



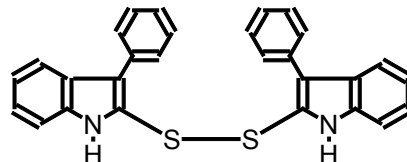
Stabilisator 10



Stabilisator 11



Stabilisator 12



Wie in 2.1.1 beschrieben, beeinflussen Adsorbentien wie Sensibilisatorfarbstoffe und Stabilisatoren die Ag_i^+ -Konzentration und darüber die Effizienz der Latentbildbildung, d.h. Anzahl und Größe der Ag_n -Cluster. Darüber hinaus nehmen sie durch die Belegung von Teilen der Kristalloberfläche Einfluss auf die Topologie der Silberkeime. Die Verbindungen wurden ausgewählt, um zu überprüfen, ob die durch ihre spezifische Struktur hervorgerufene Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche in Zusammenhang mit der LB-Stabilität steht. Von einigen Cyaninfarbstoffen ist zum Beispiel bekannt, dass sie die Ag_i^+ -Konzentration um so stärker erhöhen, je länger die Polymethinkette und um so höher die Konzentration ist [272].

Die verschiedenen Farbstoffe dienen außerdem dazu, die Bedeutung von langlebigen Radikalen festzustellen (Hypothese C).

Sensibilisatoren können aber auch indirekt eingreifen, indem sie an anderer Stelle freigesetzte Elektronen an der Reaktion mit Ag_i^+ hindern, z.B. indem sie als Lochfalle wirken und die Elektron-Lochrekombination fördern.

An einigen Emulsionen wurde nach der Stabilisierung die Wirkung der Bromidkonvertierung mit 0,25, 0,5 und 1 mol% exemplarisch geprüft. Die in anderen Untersuchungen bereits festgestellte Konzentration der Latentbildkeime auf die konvertierten Bereiche des Kristalls (siehe 2.3.7) sollte die Anfälligkeit der Silber-

cluster für thermischen Zerfall und oxidative Zerstörung vermindern oder sogar beseitigen (Hypothese B).

Alle Emulsionen wurden ihrer Sensibilisierung angepasst mit Gelb-, Purpur- oder Blaugrünkuppeler versetzt, zu Gießschmelzen verarbeitet und dann im Kaskadengussverfahren [273] auf PE-beschichteter Fotopapierunterlage vergossen. Für die verschiedenen sensitometrischen Prüfungen wurden die Bahnen nach dem Trocknen schließlich in Streifen geschnitten und lichtdicht verpackt.

Sechs bis acht zu einer Serie gehörige Emulsionen wurden in einem Durchgang hergestellt. Jede Gussreihe enthielt eine Referzemulsion. Die in den Tabellen in Kapitel 4 angegebenen Werte beziehen sich auf die Ergebnisse der verschiedenen Serien, so dass es im Rahmen der unvermeidlichen Versuchsschwankungen zu leichten Abweichungen zwischen theoretisch identischen Emulsionen kommen kann.

3.3 Methodik

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Methoden, die zur Untersuchung der Emulsionen eingesetzt wurden, beschrieben.

Der Schwerpunkt liegt auf der Sensitometrie. Da sich die Güte der Latentbildstabilität in der Praxis zuerst in einer mehr oder weniger starken Änderung der Entwickelbarkeit, also sensitometrisch, auswirkt, ist sie die wichtigste Methode zur Erfassung des Effekts. Gleichzeitig ist sie das wichtigste Instrument zur Charakterisierung des Zusammenspiels elektronischer und ionischer Prozesse in den AgX-Mikrokristallen und daher sehr gut geeignet, zur Aufklärung des Phänomens beizutragen.

Die für bestimmte Fragestellungen eingesetzten physikalischen Messverfahren Mikrowellenabsorption und Elektronenspinresonanz werden ebenfalls erläutert.

Die Darlegung der grundlegenden Prinzipien der Computersimulationen im Rahmen des ‚nucleation & growth‘ Modells beschließt diesen Abschnitt.

3.3.1 Sensitometrie

Die Sensitometrie erfasst den Zusammenhang zwischen der entwickelten optischen Dichte D (Schwärzung S oder Farbdichte) und der Belichtung H . Für die Dichte gilt:

$$D = -\log (\Phi_0/\Phi_R)$$

Φ_0, Φ_R : Intensität des eingestrahnten bzw. des reflektierten Lichts

Nach Hurter und Driffield [274] wird die Belichtung, die sich aus dem Produkt von Beleuchtungsstärke E und Belichtungszeit t ergibt, logarithmisch auf der Abszisse aufgetragen. Die verschiedenen Beleuchtungsstärken werden erreicht, indem durch einen sogenannten Graustufenkeil – ein Filter mit Stufen zunehmender optischer Dichte – belichtet wird. Die Geräte, mit denen belichtet wird, heißen Sensitometer.

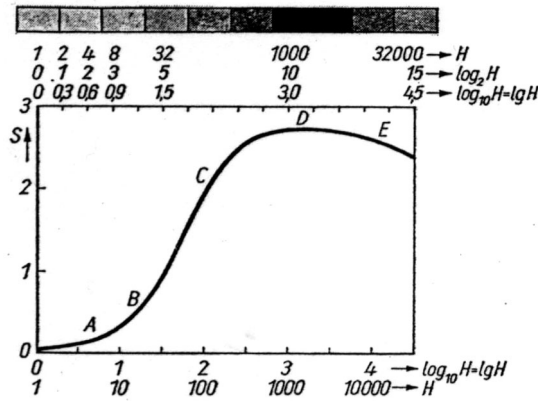


Abb. 3.1: Schematische Dichtekurve [275]

Abbildung 3.1 zeigt den typischen Verlauf einer Dichtekurve. Jede fotografische Schicht hat bei konstanten Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen eine solche für sie charakteristische Kennlinie. Sie beginnt mit dem in Kapitel 2.3.4 erläuterten sogenannten Schleierbereich. Im Bereich der Schwelle (A) werden nur einige, sehr empfindliche Kristalle entwickelt. Im anschließenden geradlinigen Teil (B, C) werden zunehmend mittelempfindliche und unempfindliche Körner angesprochen, bis die Kurve über den sogenannten Schulterbereich zur Maximaldichte (D), die durch die in der Schicht vorhandene AgX-Menge begrenzt wird, abflacht. Bei noch stärkerer Belichtung tritt Solarisation (E) auf, d.h. die Dichte nimmt wieder ab, weil Latentbildkeime durch h^+ angegriffen und zerstört werden.

Abgesehen von den Versuchen am 'environmental sensitometer' wurden alle sensitometrischen Untersuchungen in der Prüfstelle PP-VB oder anderen Laboratorien der Agfa-Gevaert AG, Leverkusen durchgeführt. Die sensitometrischen Daten werden wie folgt angegeben:

Schleierdichte: $D_{\min} = 1000 \cdot D_{\min, \text{gemessen}}$
 Empfindlichkeit: $E06 = 1000 \cdot \log(E \cdot t)$, E06 ist nicht die absolute Empfindlichkeit.
 Der Wert ergibt sich aus der Dichte des Graustufenkeils, hinter dem Dichte $D = 0,6$ auf der Probe erzielt wird, multipliziert mit 1000. Je größer der E06-Wert, desto höher die Empfindlichkeit.

3.3.1.1 Latentbildprüfung

Die Latentbildprüfung diente zur quantitativen Erfassung der sich nach der Belichtung ändernden Entwickelbarkeit der verschiedenen Emulsionen.

Um möglicherweise gleichzeitig ablaufende Prozesse, die mit hoher und niedriger Reaktionsgeschwindigkeit Einfluss auf die Latentbildstabilität einer Emulsion nehmen, differenzieren zu können, wurden Langzeit- und Kurzzeitstabilität separat geprüft.

Für die Prüfung der Langzeit-Latentbildstabilität (im Folgenden abgekürzt LB-Stabilität) wurden zeitversetzt insgesamt vier Proben einer Emulsion jeweils 0,8 s in einem Sensitometer mit Wolframlampe hinter dem zur Sensibilisierung passenden Blau-, Grün- oder Rotfilter belichtet. Drei Proben wurden nach der Belichtung 24 h, 3 h und

1 h bei Raumtemperatur in lichtdichten Tüten aus Papier/Aluminium-/PE-Folie-Verbundmaterial gelagert und anschließend gemeinsam mit einer 1,5 min zuvor belichteten Probe maschinell im Standard-CN-Papierprozess AP94 verarbeitet.

Die Kurzzeit-LB-Tests wurden mit einem speziellen Sensitometer, das unmittelbar über den Entwicklungstank einer Verarbeitungsmaschine montiert ist, durchgeführt. Durch diese Konstruktion sind Intervalle von 2-90 s zwischen Belichtung und Entwicklung möglich.

Für spezielle Versuche mit Variationen der Temperatur während des LB-Intervalls oder der Entwicklungszeit (siehe 4.3 und 4.4) wurde aus organisatorischen Gründen ein zweites, dem Sensitometer für die Langzeit-LB-Prüfung entsprechendes Gerät verwendet, das in der Nähe eines Labors mit Heiz- und Kühlschränken sowie einer Verarbeitungsmaschine mit variabler Papiertransportgeschwindigkeit aufgebaut ist. Die Belichtungszeit betrug 0,04 s. Die kürzest mögliche LB-Zeit, die als Referenz für die Prüfungen verwendet wurde, war 5 min.

Die Unterschiede in der Entwickelbarkeit nach verschiedenen Latentbildzeiten werden als Differenz der Empfindlichkeiten ΔE_{06} oder kurz ΔE angegeben. Dabei wird immer der Empfindlichkeitswert der Referenzzeit, d.h. der kürzesten LB-Zeit der Prüferie, von dem der längeren LB-Zeit abgezogen, z.B. heißt $\Delta E(24 \text{ h}) = +20$, dass die Empfindlichkeit nach 24 h LB-Zeit um 20 Punkte, also $0,02 \log(E \cdot t)$ oder 0,2 DIN, höher ist als 1,5 min nach der Belichtung.

3.3.1.2 Reziprozitätsfehler

Fotografische Emulsionen folgen dem Reziprozitätsgesetz von Bunsen und Roscoe [276], nach dem das Ergebnis einer Belichtung unabhängig von der Intensität E und der Belichtungszeit t sein sollte, wenn das Produkt $E \cdot t$ konstant ist, nicht. Sowohl bei sehr kurzen Belichtungen ($< 0,01 \text{ s}$) mit hoher Intensität, als auch bei lang anhaltenden, aber schwachen Belichtungen ($> 10 \text{ s}$) ist zur Erzielung der gleichen Dichte eine – teilweise deutlich – stärkere Belichtung als bei einer Belichtung von 1 s mit mittlerer Intensität erforderlich.

Dieses Verhalten heißt Reziprozitätsfehler (abgekürzt RF). Man unterscheidet zwischen HIRF (high intensity reciprocity failure) und LIRF (low intensity reciprocity failure).

Abbildung 3.2 zeigt die übliche grafische Darstellung nach Kron [277], in der Kurven gleicher optischer Dichte aufgetragen werden. In dieser Arbeit wird wegen der besseren Übersichtlichkeit die Empfindlichkeit über der Belichtungszeit aufgetragen.

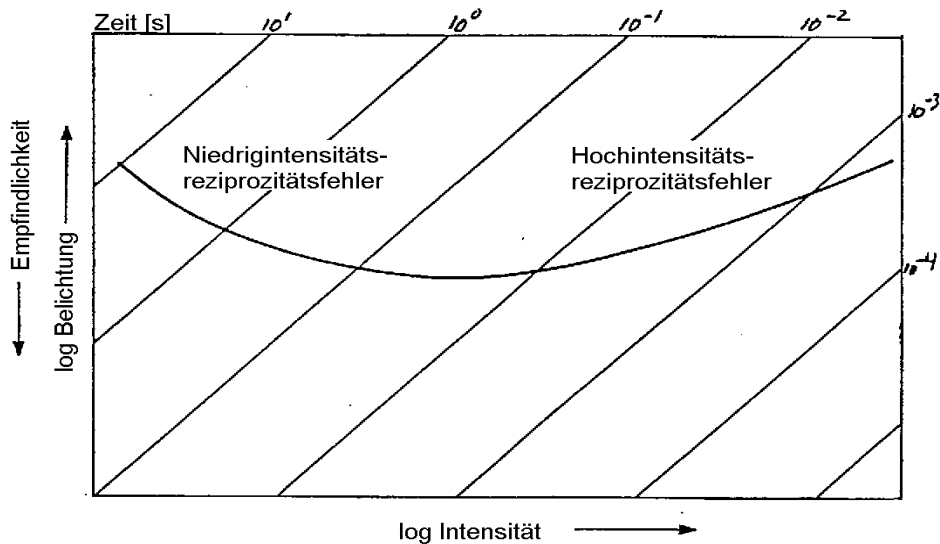


Abb. 3.2: Kron-Diagramm zur Darstellung des Reziprozitätsfehlers [278]

Aus LIRF und HIRF können Rückschlüsse auf die Größe der Latentbildkeime einer Emulsion gezogen werden. Der Niedrigintensitätsreziprozitätsfehler zeigt die Instabilität der Vorstufen des Latentbildes, der sogenannten Subkeime, insbesondere von Ag_1 an. Der Hochintensitätsreziprozitätsfehler ist dagegen erhöhter Latentbilddispersität zuzuschreiben.

Da Zusammenhänge zwischen Latentbildstabilität und Latentbildkeimgröße vermutet wurden (siehe 3.1), wurden Experimente mit Belichtungszeiten von 0,04 s, 0,8 s, 4,9 s und 76 s an dem in 3.3.1.1 beschriebenen Sensitometer durchgeführt. Dabei betrug die Latentbildzeit 15 min.

Für Versuche mit 1 μ s Belichtungszeit, die aus technischen Gründen nicht mit demselben Gerät möglich sind, wurde ein EG&G Mark VII Sensitometer, das mit Xenonblitzlampen ausgerüstet ist, benutzt. Wegen der Unterschiede in der spektralen Verteilung der Belichtung und den Filtercharakteristiken der beiden Belichtungsgeräte war es nicht möglich, eine von 76 s bis 10^{-6} s reichende Reziprozitätsfehlerkurve aufzunehmen.

3.3.1.3 Das ‚environmental sensitometer‘

Um herauszufinden, welchen Einfluss die Umgebungsbedingungen während der Latentbildzeit auf Zersetzung und Wachstum der Silbercluster haben, wurde das ‚environmental sensitometer‘ im Labor von Prof. Hailstone am Chester F. Carlson Center for Imaging Science des Rochester Institute of Technology (RIT) in Rochester, New York benutzt. Dieses Sensitometer ist eine Weiterentwicklung des Gerätes von Lewis [11] und Babcock [279]. Sein Hauptbestandteil ist das sogenannte ‚bell jar‘, ein luftdicht verschließbarer Stahlzylinder mit einem Glasfenster, durch das die auf dem sechsflächigen, rotierbaren Probenhalter befestigten Fotopapierstreifen belichtet werden können.

Der Zylinder kann sowohl evakuiert, als auch über Ein- und Ausgangsventile von einem bestimmten Gas durchströmt werden, so dass die Bedingungen vor, während und nach der Belichtung nach Wunsch einstellbar sind.

Die Standardbelichtungseinheit, eine 1000 W-Wolframhalogenlampe mit mechanischem Verschluss, ermöglicht Belichtungszeiten zwischen 1/200 s und 16 s. Bei

Bedarf wird sie durch das in 3.3.1.2 beschriebene EG&G Mark VII Sensitometer für Ultrakurzzeitbelichtungen ausgetauscht.

3.3.1.3.1 Einstellung der Luftfeuchte

Da bekannt ist, dass Sauerstoff und Wasser bei der LB-Regression eine wichtige Rolle spielen [5, 6, 12, 280-283], und nach Hypothese B (siehe 3.1) Ag_i^+ und e^- aus zersetzten Silberclustern die Bausteine für den Aufbau von anderen Latentbildkeimen liefern könnten, wurden Versuche in Atmosphären unterschiedlicher relativer Feuchte (r.F.), (80 %, 50 %, 20 % r.F.) und unter Vakuumbedingungen durchgeführt. Sauerstoff und Wasser können sowohl selbst zu Regression beitragen, als auch mit den Zersetzungsprodukten reagieren, so dass diese dauerhaft dem Wachstumsprozess von Silberclustern entzogen werden. Im ersten Fall würde die Entwickelbarkeit nach der LB-Zeit mit steigender Feuchte ansteigen, im zweiten Fall sollte der scheinbare Empfindlichkeitsanstieg dagegen bei geringer Feuchte stärker sein.

Die zuerst verwendete Methode zur Einstellung der Luftfeuchte beruht auf dem Trocknen von Luft durch Kondensation. Dazu wird Luft zunächst mit Wasserdampf gesättigt, indem sie durch destilliertes Wasser geblasen wird. Über einen Kondensator wird die Luft dann in einen Glaskolben geleitet, der sich in einem temperierbaren Wasser/Frostschutzmittel-Bad, das auch den Kondensator durchströmt, befindet. Entsprechend der Kühltemperatur kondensiert das überschüssige Wasser und die getrocknete Luft gelangt über einen 2 m-langen Schlauch, in dem sie sich wieder auf Raumtemperatur erwärmt, in das ‚bell jar‘. Ein Temperatur/Feuchte-Fühler (Vaisala Multi Meter-mate, Genauigkeit ± 3 % r.F.) der über das Gasausgangsventil in den Stahlzylinder geschoben wird, zeigt die aktuellen Bedingungen in der Probenkammer an.

Obwohl dieses Verfahren 1995 bei einer M.S. Arbeit [9] erfolgreich angewendet worden war, traten Probleme auf, die es schließlich unpraktikabel machten. Da die Luft den Kondensator zu schnell durchströmte, um sich ausreichend abzukühlen, musste die Temperaturdifferenz zur Einstellung von 20 % r.F. von den theoretisch erforderlichen 11 °C [288] auf 21 °C erhöht werden. Dies führte zu Eisklumpen, die den Kondensator verstopften.

Letztlich scheiterte die Methode an den Schwankungen der Raumtemperatur durch technische Defekte der Gebäudeklimaanlage und willkürliche Änderungen der Solltemperatur durch die Hausverwaltung, so dass es zu unvorhersehbaren Abweichungen von der angestrebten Temperaturdifferenz kam.

Stattdessen wurden zur Einstellung der gewünschten 20 %, 50 % und 80 % r.F. gesättigte Lösungen von Kaliumacetat, Calciumnitrat und Ammoniumsulfat benutzt. Eine Petrischale mit 200 ml Lösung wurden auf der Grundplatte des ‚bell jar‘ platziert. Die gleichmäßige Verteilung der Luft in der gesamten Kammer wurde durch einen kleinen Ventilator bewerkstelligt. Der Feuchtesensor zeigte, dass die relative Feuchte von 52 % (Raumbedingungen) innerhalb von 80 min, nachdem das ‚bell jar‘ versiegelt worden war, auf 70 % bzw. 30 % r.F. anstieg bzw. fiel. 80 % bzw. 20 % r.F. wurden sechs Stunden später erreicht.

Entgegen der ersten Befürchtungen gab es weder Probleme mit Salzkristallisation auf den Proben, noch wurde eine Beeinflussung der sensitometrischen Emulsionseigenschaften festgestellt. Änderungen der Feuchte im ‚bell jar‘ durch Schwankungen der Raumtemperatur waren vernachlässigbar.

3.3.1.3.2 Probenvorbereitung

Die Proben wurden in luftdichten Tüten aus Papier/Aluminium-/PE-Folie-Verbundmaterial („Paalpo“) verpackt per Luftpost von Leverkusen nach Rochester transportiert.

Vor der Belichtung im ‚environmental sensitometer‘ mussten die Schichten mit den speziellen Feuchtebedingungen, die für die Latentbildzeit gelten sollten, ins Gleichgewicht gebracht werden.

Das Verhalten der vorliegenden Proben wurde kontrolliert, indem sie zunächst in einem Klimaschrank auf 50 % r.F. (21 °C) konditioniert wurden. Nachdem das Gewicht der Proben stabil war, wurde die Feuchte auf 20 % bzw. 80 % r.F. eingestellt. Die Kontrolle des Probengewichts zeigte, dass sowohl unverpackte Proben, als auch in luftdurchlässigen, lichtdichten Papiertüten verpackte Proben fünf bis sechs Tage benötigen, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

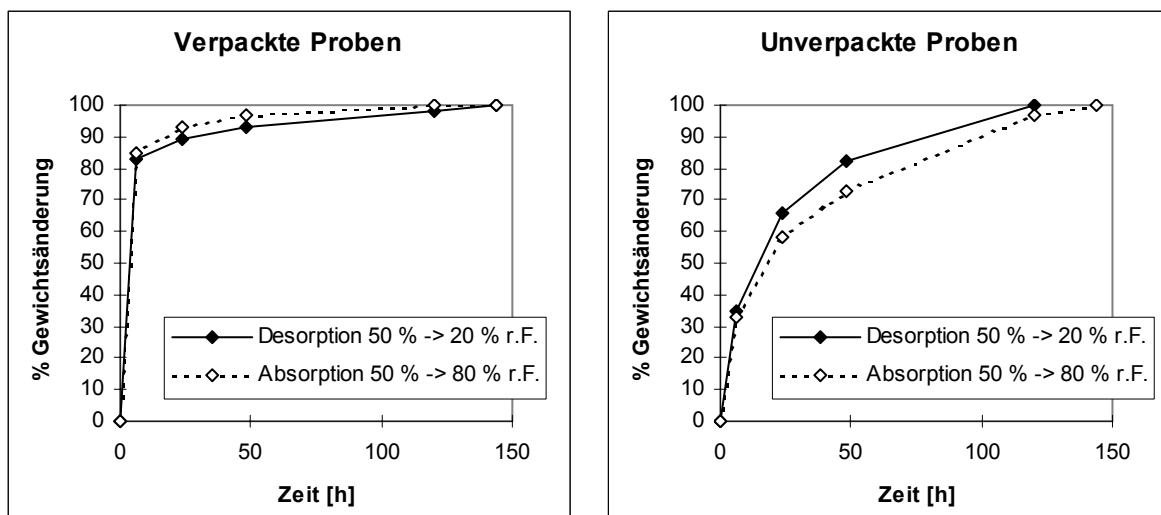


Abb. 3.3: FeuchteEinstellung bei verpackten und unverpackten Proben

3.3.1.3.3 Versuchsablauf

In Anbetracht der Versuchslaufzeit – sechs Tage Konditionierung plus 8 oder sogar 24 Stunden Latentbildzeit – war es offensichtlich unmöglich, die Einstellung der Proben auf die Feuchtebedingungen im ‚bell jar‘ selbst vorzunehmen. Der Versuchsdurchsatz von einer Serie pro Woche wäre viel zu niedrig gewesen. Daher wurde die folgende Verfahrensweise ausgearbeitet, die bei Rotlicht oder bei rotsensibilisierten Proben bei IR-Beleuchtung durchgeführt wurde:

Umpacken der Proben aus den luftundurchlässigen Paalpo- in luftdurchlässige Papiertüten → sieben Tage Vorkonditionieren auf eine bestimmte Luftfeuchte im Klimaschrank → Einschweißen der Proben in PE-kaschierte Aluminiumfolie → Zerschneiden der 35 mm-Probenstreifen in zwei Hälften und Einlegen der Proben in das ‚environmental sensitometer‘ am Nachmittag → endgültige Konditionierung auf die gewünschte Feuchte über Nacht (zum Ausgleich etwaiger Feuchteänderungen in der Schicht während des 20 minütigen Einlegevorgangs) → erste Belichtung für das LB-Experiment am Morgen (8 h LB-Zeit) → zweite (2 h LB-Zeit) und dritte (15 min LB-Zeit) Belichtung und Verarbeitung am Nachmittag → Bestückung des ‚bell jar‘ mit einem neuen Satz vorkonditionierter Proben usw.

Für die LB-Prüfungen unter Vakuumbedingungen wurden auf 20 % r.F. vorkonditionierte Proben verwendet. Durch Evakuierung über Nacht stellte sich ein Luftdruck von 150 μ Torr ein. Offensichtlich waren noch Reste von Luft und Sauerstoff vorhanden. Verlängerte Evakuierungszeiten brachten aber keine deutliche Verbesserung.

Wegen der Zeit, die zur Öffnung des ‚bell jar‘, Entnahme und Transport der Proben zur Verarbeitungsdunkelkammer, benötigt wurde, waren 15 min die kürzest mögliche LB-Zeit. Die LB-Zeiten von 8 h, 2 h und 15 min wurden mit einer Genauigkeit von ± 5 min, ± 1 min und ± 30 s eingehalten.

Zur Verarbeitung wurden die Proben aller drei LB-Belichtungen einer Emulsion mit Gummibändern auf Vorder- und Rückseite von sogenannten ‚processing racks‘ (etwa 35 cm lange und 35 mm breite linealähnliche Plexiglaslatten) mit der Schichtseite nach oben befestigt und dann jeweils zwei dieser ‚racks‘ in die Verarbeitungsbäder getaucht, die in je zwei doppelwandigen Glaskolben temperiert waren. Dem Standard-CN-Papierprozess entsprechend wurde jeweils 45 s bei 35 °C entwickelt und gebleicht. Zur Verringerung der Verschleppung von Entwickler in das Bleichfixierbad wurde zwischendurch 30 s gewässert. Nach 5 min Schlusswässerung wurden die Proben in einem Trockenschrank getrocknet.

Nach Absicherung der Stabilität durch Vorversuche wurde der Entwickler (Kodak RA4, kompatibel mit Agfa AP94) jeden zweiten Tag, das Bleichfixierbad jede Woche erneuert.

Die Farbdichten, ein Wert pro Keilstufe, wurden per Hand mit einem Macbeth TR 1224 Densitometer, das an einen Computer angeschlossen war, gemessen. Aus den gespeicherten Werten wurden die sensitometrischen Daten berechnet und D-LogH-Kurven erstellt.

Jeder der sechs Flächen des Probenhalters kann mit vier 16 mm-Streifen bestückt werden. Da eine Versuchsserie in der Regel aus sechs Emulsionen mit z.B. verschiedenen Farbstoffkonzentrationen bestand, wurde von vier Emulsionen jeweils eine Hälfte eines 35 mm-Streifens für die 8 h und für die 2 h LB-Zeit und die zugehörigen beiden anderen Hälften für die 15 min LB-Zeit eingelegt. Von den verbleibenden Emulsionen der Serie wurden nur 8 h und 15 min LB-Zeit geprüft.

Durch die Methode der Streifenhälftenpaare wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse entscheidend verbessert. Innerhalb einer Serie betrug die Genauigkeit ± 10 Punkte Empfindlichkeitsdifferenz.

Diagramm 3.4 zeigt, dass visuell nicht feststellbare Gusschwankungen (Silberauftrag) innerhalb einer Bahn zu Empfindlichkeitsunterschieden von etwa 50 Punkten führen können. Verwendet man zueinandergehörige Streifenhälften für die beiden LB-Zeiten (hier 6 h und 15 min) zeigen alle Keile einer Bahn identische Empfindlichkeitsanstiege ΔE , würde man dagegen die Empfindlichkeiten von Hälften unterschiedlicher Streifen in Beziehung setzten, könnte man Ergebnisse für ΔE von -13, +11 und sogar +102 erhalten.

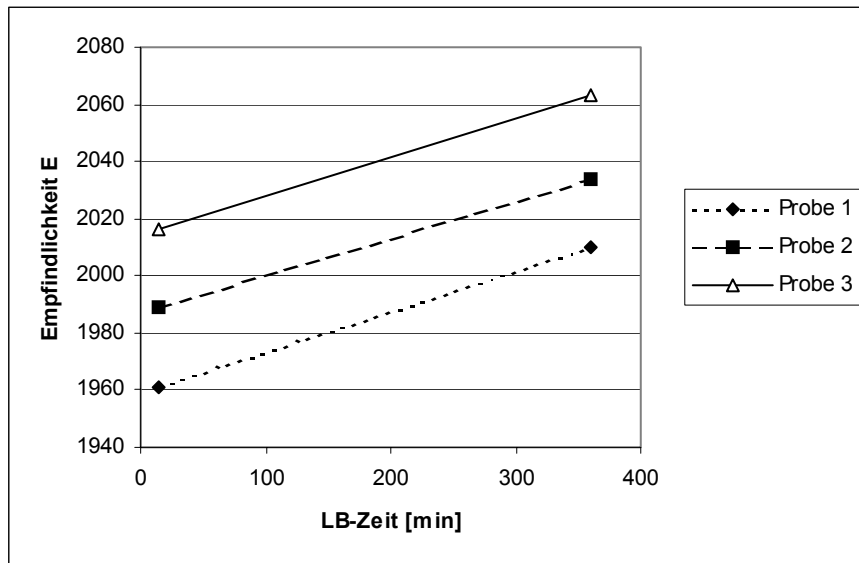


Abb. 3.4: Latentbildprüfung mit drei Probenhälftenpaaren aus der gleichen Gussbahn

Wegen der begrenzten Kapazität des Sensitometers und der manuellen Densitometrie konnte nicht nach dem Standardverfahren der Agfa-Prüfabteilung gearbeitet werden. Dort werden auf 70 mm breiten Probenstreifen pro Dichtestufe sieben Dichtewerte gemessen. Etwaige Gussinhomogenitäten wirken sich auf den Mittelwert nur wenig aus.

3.3.2 Mikrowellenabsorption

Die Messung der Mikrowellenabsorption dient zur Charakterisierung des Einfangs von Fotoelektronen in AgX-Mikrokristallen [284].

Typischerweise zeigt die Messkurve einen Verlauf, der durch zwei Exponentialfunktionen gefittet werden kann, die der Überlagerung von zwei Zerfallsprozessen mit unterschiedlichen Abklingzeiten τ_1 und τ_2 entsprechen.

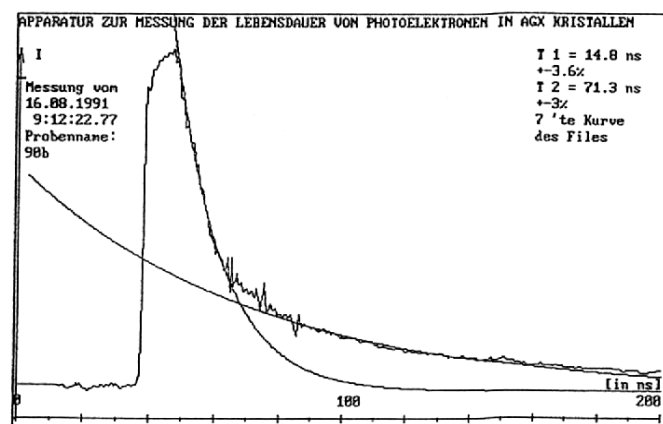


Abb. 3.5: Typische Messkurve mit Annäherung durch zwei Exponentialfunktionen [285]

Der erste Zerfallsprozess wird dem schnellen e^- -Einfang durch flache Fallen an der Kristalloberfläche zugeordnet. Nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen eingefangenen und freien Elektronen e^- eingestellt hat, erfolgt der Übergang zum τ_2 -Prozess, der das Einfangen durch Ag_i^+ beschreibt [286].

Für diese Arbeit wurden Messungen an verschiedenen dotierten Emulsionen von Ch. Jenisch an der Universität Darmstadt durchgeführt, um mögliche Korrelationen zwischen Elektronenlebensdauern und Latentbildefeffekten zu überprüfen.

Die Anlage arbeitet mit Mikrowellen der Frequenz 35 GHz, die Zeitauflösung beträgt 2 ns, die Belichtung erfolgt mit einem 600 ps-Laserpuls. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Literatur [287] verwiesen.

3.3.3 Elektronenspinresonanz

Die Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) ermöglicht die Untersuchung von Spezies mit ungepaarten Elektronen (z.B. während chemischer Reaktionen entstandene Molekülradikale, viele *d*-Metallkomplexe).

Mittels ESR wurde erstmals 1961 an sensibilisierten AgBr-Kristallen die Entstehung von Farbstoffradikalen durch Belichtung nachgewiesen [288].

In dieser Arbeit diente die ESR-Spektroskopie zur Untersuchung der Lebensdauer der Farbstoffradikale. Durch die Messung der Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit nach Ende der Belichtung sollte die Hypothese von der verlängerten Sensibilisierungsreaktion als Ursache für das LB-Wachstum nach abgeschlossener Belichtung verifiziert werden.

Die Messungen wurden an der Humboldt-Universität Berlin an einem ERS 300-Spektrometer (Eigenbau der Akademie der Wissenschaften der DDR) durchgeführt.

3.3.4 Computersimulationen

Zur Überprüfung der Arbeitshypothesen A (Latensifikation) und B (Zwei-Schritt-Mechanismus Regression/Progression) führte Prof. Hailstone am RIT auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit gesammelten experimentellen Ergebnisse Computersimulationen im Rahmen des von ihm mitentwickelten ‚nucleation & growth‘ Modells (siehe 2.3.3) durch.

Die grundlegenden Prinzipien solcher Simulationen wurden in 2.2.3 vorgestellt. In das Computerprogramm können diverse Bedingungen für den ‚random walk‘ des Elektrons durch den Kristall eingegeben werden, z.B. Belichtungszeit, Beleuchtungsstärke, Kristallgröße, ionische Leitfähigkeit, Zerfallszeit eines Silberatoms, Zeit zur Vernichtung von Löchern, Fallenradius und Falltiefe.

Die Rechenzeit für einen Elektronensprung betrug rund 10^{-13} s und war damit deutlich kürzer als das Einfangen und Freisetzen von Elektronen und Löchern in bzw. aus Fallen. Die Festlegung der Werte erfolgte soweit wie möglich auf Basis experimenteller Daten der konkreten Emulsion, deren Verhalten simuliert werden sollte, oder mit Hilfe von Literaturangaben.

Die Resultate der Rechnungen wurden gemeinsam ausgewertet und die Wertesätze dann gegebenenfalls geändert, bis simulierte und tatsächliche Dichtekurve bestmöglich übereinstimmten.

Für den hier untersuchten Fall von Colornegativmaterialien wurde trotz möglicher Nebeneffekte des Farbkupplungsprozesses die vereinfachende Annahme gemacht, dass die Funktion $F(\text{Anteil entwickelbarer Kristalle}) \cdot \log H$ dem Zusammenhang Belichtung/Farbdichte entspricht. Die Ensemblegröße betrug 4000 Kristalle. Die Genauigkeit der Empfindlichkeitsberechnung lag bei ± 20 Punkten ($= \pm 0,02 \log H$).

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen Methoden gewonnenen Ergebnisse vorgestellt, miteinander in Beziehung gesetzt und im Hinblick auf die Arbeitshypothesen zur Erklärung des LB-Phänomens diskutiert. Die Behandlung der verschiedenen Einflussgrößen erfolgt entsprechend des zeitlichen Ablaufs, der beginnend mit der Emulsionsherstellung über Belichtung und Lagerungsbedingungen während der Latentbildzeit bis zur Entwicklung schließlich zu dem Endergebnis $\Delta E_{06} = +xy$ führt.

4.1 Einflüsse von Emulsionszusätzen

4.1.1 Dotierungsmittel

Die Untersuchung konzentriert sich auf die Verbindungen $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ und $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, die wegen der Möglichkeit, mit ihnen Reziprozitätsfehler bzw. Kontrast zu kontrollieren, von größter praktischer Bedeutung für die Herstellung moderner CN-Papieremulsionen sind. Ihr Einfluss wird in drei Konzentrationen im Vergleich zu einer undotierten Emulsion geprüft.

Die Versuche wurden mit grünsensibilisierten Emulsionen ($400 \mu\text{mol}$ Sensibilisator-FS $2/\text{mol}$ Ag) durchgeführt, da sich dabei Änderungen der Entwickelbarkeit nach der Belichtung am deutlichsten zeigten.

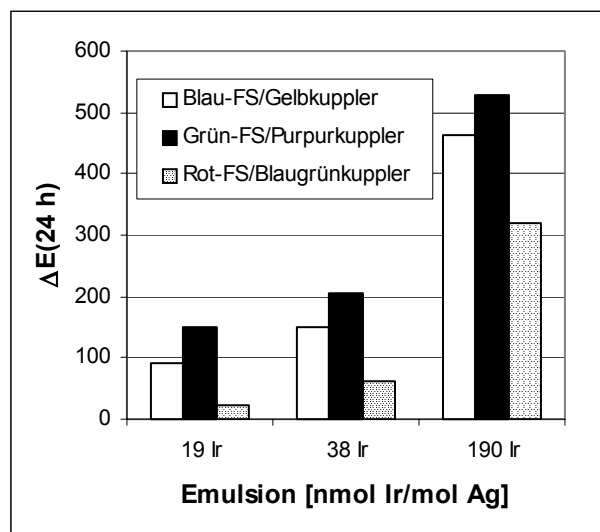


Abb. 4.1: LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE bei unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung am Beispiel der iridiumdotierten Emulsionen

Um zu klären, inwiefern außer den Sensibilisatorfarbstoffen, auf die in 4.1.3 eingegangen wird, Farbkuppler und eventuell gusstechnische Details von Bedeutung sind, wurde eine undotierte Emulsion nach der chemischen Reifung in drei Portionen geteilt, die Portionen jeweils blau-, grün- und rotsensibilisiert und nach einheitlicher Stabilisierung dann mit jeder Teilmenge je drei Güsse mit Gelb-, Purpur- und Blaugrünkuppler gemacht.

Tabelle 4.1: Latentbildstabilität der blau-, grün- und rotsensibilisierten Emulsionen bei Guss mit Gelb-, Purpur- und Blaugrünkuppler

Sensibilisator-FS	ΔE (24 h – 1,5 min) Gießrezept mit Farbkuppler		
	Gelb	Purpur	Blaugrün
1 (blau)	+45	+44	-10
2 (grün)	+19	+58	+14
3 (rot)	+13	+10	+10

Die Tabelle zeigt, dass ΔE tatsächlich den höchsten Wert bei der Kombination ‚grün-sensibilisierte Emulsion + Purpurkuppler‘ erreicht. Mit Gelb- und Blaugrünkuppler gegossen sinkt der Wert auf etwa ein Drittel. Bei den blausensibilisierten Emulsionen besteht ein Unterschied zwischen den Güssen mit Gelb- und Purpurkuppler auf der einen, und mit Blaugrünkuppler auf der anderen Seite. In jedem Fall zeigen die rotsensibilisierten Emulsionen und alle Güsse mit Blaugrünkuppler den geringsten LB-Empfindlichkeitsanstieg.

Bis jetzt ist unklar, ob diese Effekte durch die Farbkuppler (\rightarrow FS-Desorption, Beeinflussung der Zwischengittersilberionenkonzentration) oder durch Unterschiede in den Gießrezepten (Schichtdicke, zusätzliche Gelatineschichten \rightarrow Erreichbarkeit der AgX-Oberfläche für Oxidantien und Reduktionsmittel), die aus gusstechnischen und anderen Gründen erforderlich sind, verursacht werden. Weitergehende Untersuchungen erscheinen interessant, hätten aber den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

4.1.1.1 $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$

Wie im folgenden Diagramm dargestellt, nimmt der LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE mit steigender Iridiumkonzentration zu. Bei 190 nmol Ir/mol Ag wird sogar der enorme Wert von mehr als 5 DIN erreicht! Im Gegensatz zu der undotierten Emulsion, die während der ersten 3 h LB-Zeit einen gleichmäßigen Anstieg zeigt, finden in der iridiumdotierten Emulsion offenbar schnellere Prozesse statt. Schon nach 1 h ist ΔE fast so groß wie nach 24 h und sogar $\Delta E(90 \text{ s})$ ist schon bemerkenswert hoch.

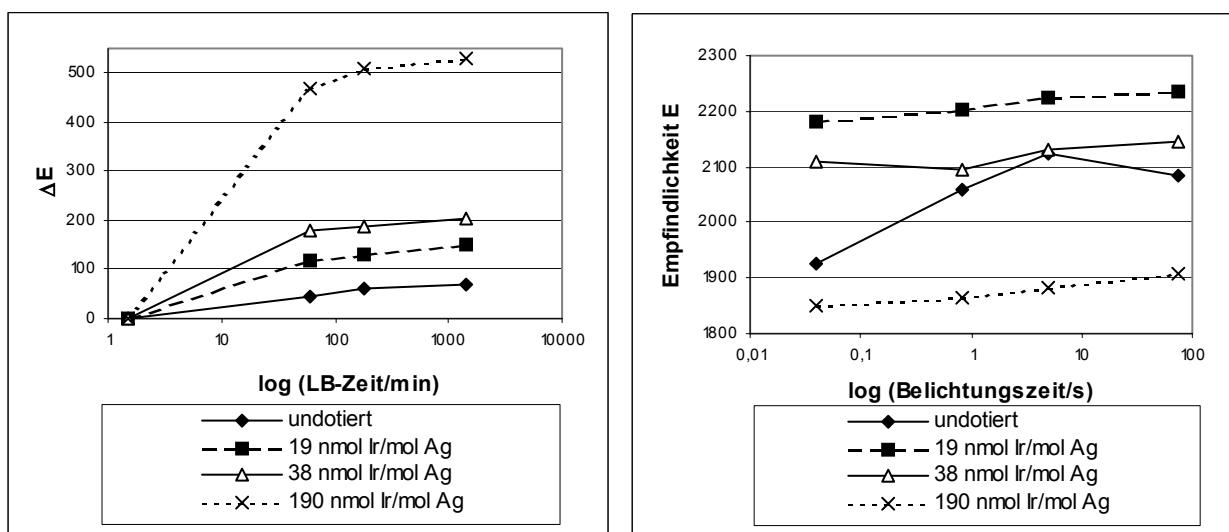


Abb. 4.2: LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE und Reziprozitätsverhalten Ir-dotierter Emulsionen (Typreifung, 400 μmol Grün-FS/mol Ag)

Tabelle 4.2: Empfindlichkeiten E und Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE der Ir-dotierten Emulsionen nach verschiedenen LB-Zeiten

Iridium [nmol/mol Ag]	ΔE			E	E
	90 s*	1 h**	24 h**	Belichtungszeit 0,8 s	nach 1 h LB-Zeit
0	+ 34	+ 46	+ 68	2058	2092
19	+ 128	+ 117	+ 149	2203	2320
38	***	+ 178	+ 204	2096	2274
190	***	+ 468	+ 528	1863	2331

* Referenz-LB-Zeit: 2 s, **Referenz-LB-Zeit: 1,5 min, *** keine Daten wegen beschädigter Keile

Die Reziprozitätscharakteristik veranschaulicht, dass auch die Abhängigkeit der Empfindlichkeit E der Emulsionen von der Belichtungszeit je nach Iridiumkonzentration unterschiedlich ist. Kleine Mengen bis 19 nmol/mol Ag führen über den ganzen Belichtungszeitenbereich zu einem Empfindlichkeitsgewinn von 1 DIN (76 s) bis zu fast 3 DIN (40 ms). Bei 38 nmol Ir/mol Ag ist nur noch bei Kurzbelichtung ein deutlicher Empfindlichkeitszuwachs festzustellen. Bei 190 nmol Ir/mol Ag kommt es schließlich bei allen Belichtungszeiten zu Desensibilisierung. Nach 1 h LB-Zeit ist die Empfindlichkeit jedoch unabhängig von der Ir-Konzentration bei allen Emulsionen nahezu identisch (siehe Tabelle).

Diskussion

Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Vorstellung von Ir-Dotierungszentren als temporären Elektronenfallen überein. Durch das Einfangen von Fotoelektronen wird deren Rekombination mit h^+ vermindert, so dass die Quantenausbeute steigt. Insbesondere nach kurzen, intensiven Belichtungen vermeidet das Zwischenspeichern der Elektronen außerdem, dass sie ineffektiv in ein disperses Latentbild mit vielen Subkeimen umgesetzt werden bzw. teilweise völlig für die Bildung von Silberclustern verloren gehen, weil die Konzentration der verfügbaren Ag_i^+ überschritten wird. Daher zeigen Ir-dotierte Emulsionen nur wenig HIRF.

Bei hohen Konzentrationen überwiegt der Effekt, dass die gefangenen Elektronen nicht an der LB-Entstehung teilnehmen können, so dass die Empfindlichkeit zunächst abnimmt. Wird die Entwicklung jedoch nicht unmittelbar nach der Belichtung, sondern nach einer gewissen Lagerzeit durchgeführt, ist dieser Empfindlichkeitsrückgang nicht mehr festzustellen, da die Elektronen die Fallen durch thermische Anregung verlassen und dann mit Verzögerung zur Bildung von Latentbildkeimen führen.

Eachus et al. [289] berichten, dass ein Elektron nach 10,8 s aus einem Ir^{3+} -Dotierungszentrum in das Leitungsband eines AgCl-Kristalls gelangt. Sie veröffentlichen keine weiteren Werte für AgCl-Kristalle, ihre Angaben für dotierte AgBr-Kristalle zeigen aber, dass das Freisetzen der Elektronen aus den Fallen stark von der Bildung von Aquo-Komplexen bestimmt wird. Wie in 2.3.2 erläutert, zeigen Komplexe mit gemischten Liganden eine stärkere Orbitalaufspaltung, was bei Ir-Komplexen zu größerer Fallentiefe führt. Solche Aquo-Komplexe bilden sich mit Sicherheit auch während der Fällung der hier untersuchten Emulsionen aus wässrigen Lösungen und können für die Freisetzung von Elektronen noch mehrere Stunden nach der Belichtung verantwortlich sein. Der Analogieschluss sollte auch daher erlaubt sein, da das eingesetzte Ir(IV) unter den Fällungsbedingungen zu Ir(III) reduziert wird, und also ebenfalls eine Ir^{3+} - Elektronenfalle zur Wirkung kommt.

Außerdem können sich nach Leubner und Ehrlich (siehe 2.3.2) durch unterschiedlich starke Kompensation der Überschussladung durch Leerstellen Unterschiede in der Effizienz des Elektroneneinfangs ergeben.

Tabelle 4.3: Verweilzeiten von Elektronen in Ir³⁺-Elektronenfallen in AgBr-Kristallen [289]

Mit Elektron gefüllte Falle	Lebensdauer [s]
(IrCl ₆) ⁴⁻	0,018
(IrCl ₅ (H ₂ O)) ³⁻	5,30
(IrCl ₄ (H ₂ O) ₂) ²⁻	> 100

Mikrowellenabsorptionsmessungen [290] können das ‚detrapping‘ nicht verfolgen, da ihr Messbereich auf wenige Millisekunden nach der Belichtung begrenzt ist, sie belegen aber den Elektroneneinfang: mit steigender Na₂[IrCl₆] - Konzentration nimmt die Fotoelektronenlebensdauer ab.

Tabelle 4.4: Fotoelektronenlebensdauern τ₂ in AgCl [290]

Dotierung	Lebensdauer τ ₂ [ns]
-	110
19 nmol Na ₂ [IrCl ₆]/mol Ag	110
38 nmol Na ₂ [IrCl ₆]/mol Ag	100
190 nmol Na ₂ [IrCl ₆]/mol Ag	85
100 μmol K ₃ [Ir(CN) ₆]/mol Ag	5000

K₃[Ir(CN)₆] stellt dagegen Energieniveaus in der AgX-Bandlücke zu Verfügung, die nur wenig unterhalb des Leitungsbandes liegen. Aus diesen flachen Fallen werden die Elektronen schnell wieder in das Leitungsband freigesetzt, so dass Zerfallsprozesse verzögert werden. Dementsprechend ist die Fotoelektronenlebensdauer deutlich verlängert. Sensitometrisch wirkt sich dies im Vergleich zu einer undotierten Emulsion, wie zu erwarten, in erhöhter Empfindlichkeit (+2,7 DIN), verringertem LB-E-Anstieg (ΔE(24 h – 1,5 min) = +12) und unverändert starkem HIRF aus.

4.1.1.2 Na₃[RhCl₆]

Auch im Fall der Dotierung mit Na₃[RhCl₆] steigt die Entwickelbarkeit der Emulsionen nach der Belichtung an.

Das Maximum des LB-Empfindlichkeitsanstiegs ΔE beträgt mehr als 2 DIN, was fast soviel ist wie bei einer mit 38 nmol Ir/mol Ag dotierten Emulsion. Anstatt allerdings auf dem nach einer Stunde erreichten Niveau zu stagnieren, nimmt ΔE der Rh-dotierten Emulsionen gleichmäßig während der ganzen 24 h LB-Zeit zu.

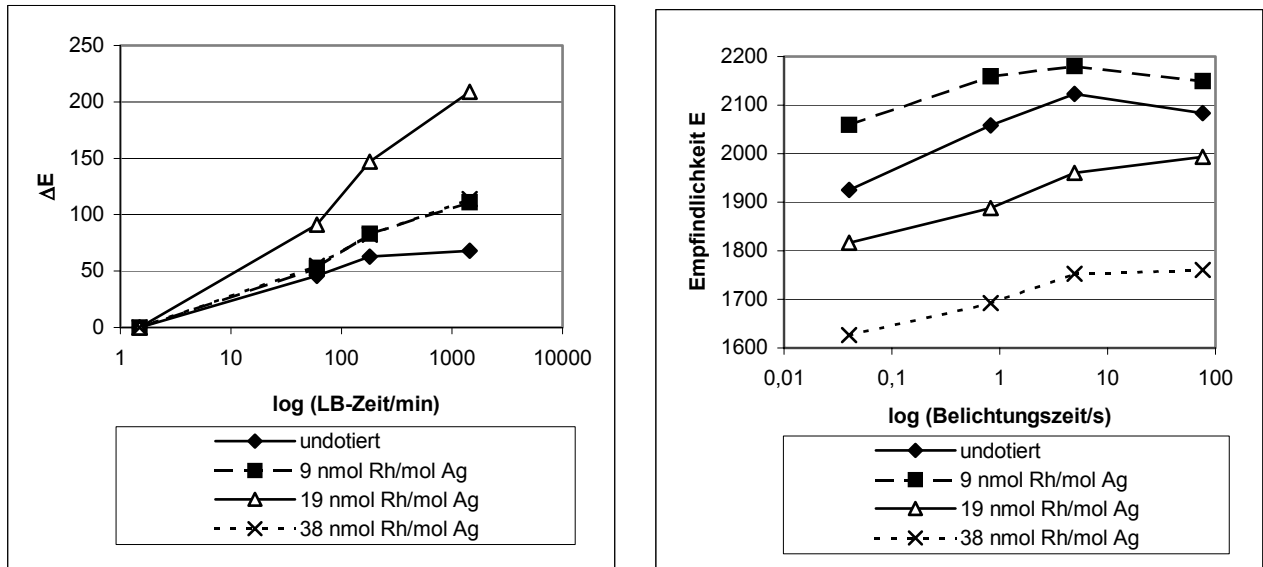


Abb. 4.3: LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE und Reziprozitätsverhalten Rh-dotierter Emulsionen (Typreifung, 400 μmol Grün-FS/mol Ag)

Demzufolge ist die Desensibilisierung auch 24 h nach der Belichtung zwar bei schwach dotierten, jedoch bei stark Rh-dotierten Emulsionen (noch) nicht durch den LB-Empfindlichkeitsanstieg wettgemacht (siehe Tabelle 4.5: 2058 + 68 = 2126 (undotierte Emulsion), 1888 + 209 = 2097 (19 nmol Rh/mol Ag), 1692 + 114 = 1806 (38 nmol Rh/mol Ag)).

Tabelle 4.5: Empfindlichkeiten E und Empfindlichkeitsanstieg ΔE der Rh-dotierten Emulsionen nach verschiedenen LB-Zeiten

Rhodium [nmol/mol Ag]	ΔE			E	
	90 s*	1 h**	24 h**	Belichtungszeit 0,8 s	nach 1 h LB-Zeit
0	+ 34	+ 46	+ 68	2058	2092
9	+ 32	+ 53	+ 111	2159	2212
19	+ 42	+ 91	+ 209	1888	1979
38	+ 9	+ 55	+ 114	1692	1747

* Referenz-LB-Zeit: 2 s, **Referenz-LB-Zeit: 1,5 min

Ebenfalls im Gegensatz zu den Ir-dotierten Emulsionen steigt ΔE nicht direkt proportional zur Konzentration des Dotierungsmittels, sondern hat bei 19 nmol Rh/mol Ag ein Maximum. Überraschenderweise sind die ΔE -Werte bei 9 und 38 nmol Rh/mol Ag gleich.

Die Unterschiede im Reziprozitätsverhalten sind gering. Nur die Emulsion mit 9 nmol Rh/mol Ag zeigt leicht verminderten HIRF, während die Dotierung mit 19 und 38 nmol Rh/mol Ag die Empfindlichkeit über den ganzen Belichtungszeitenbereich um bis zu mehr als 3 DIN senkt.

Diskussion

Abgesehen von Beck et al. [291], die glauben, dass auf der AgX-Oberfläche chemisorbiertes Rh für die niedrige Empfindlichkeit und den hohen Kontrast Rh-dotierter Emulsionen verantwortlich ist (letzteres ist der Grund für den Einsatz der Rh-Dotierung in Praxisemulsionen), wird allgemein [292, 293] angenommen, dass Rh-Dotierungszentren als tiefe Fallen fungieren, in denen Fotoelektronen dauerhaft

festgehalten werden. ESR-Studien an $[(\text{RhCl}_6)^{4-}]^0$ -Zentren in AgBr ergaben 0,8 eV Fallentiefe und eine Aufenthaltsdauer von mehr als 10^5 s [294]. Nach Weiss et al. [295], die experimentelle Ergebnisse mit Bayer-Hamilton-Rechnungen verglichen, kann nur ein Prozess, der irreversibles Einfangen von Elektronen und Löchern beinhaltet, Desensibilisierung und Kontraststeigerung korrekt simulieren.

Die in dieser Arbeit gesammelten Ergebnisse zeigen jedoch, dass offensichtlich nicht alle Elektronen permanent gefangen sind. Die folgende Erklärung wird vorgeschlagen: Rhodiumdotierung führt in erster Linie tiefe Elektronenfallen in der Bandlücke des AgCl ein. Da die Chloridliganden während des Einbaus des Komplexes bei der Fällung teilweise durch Wassermoleküle substituiert werden [296, 297], ist jedoch auch eine Serie von Fallen mit gestaffelten Niveaus oberhalb der Lage von $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Fallen vorhanden.

Dies erscheint erstaunlich, da im Fall von Iridium die Bildung der Aquo-Komplexe die Fallentiefe vergrößert, wurde aber von Pawlik et al. [296] mit Hilfe von speziellen ESR- und ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance)-Messungen nachgewiesen. Vandenbroucke [298] zeigte ebenfalls, dass $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ auch bei hoher Chloridkonzentration immer im Gleichgewicht mit $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ und $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ vorliegt. Über die Gründe für die entgegengesetzten Auswirkungen des Ligandenaustauschs bei Ir- und Rh-Komplexen wie z.B. unterschiedliche Kompensation der Ladungsunterschiede gegenüber dem AgX-Gitter durch Silberionenleerstellen kann nur spekuliert werden.

Durch die Aquo-Komplexe wird der energetische Abstand zwischen Leitungsband und Falle durch mehrere Zwischenniveaus überbrückt, und ein Elektron kann stufenweise durch thermische Anregung von der tiefsten Falle zurück in das Leitungsband gelangen. Dieses ‚Hinaufklettern‘ benötigt einige Zeit, so dass der LB-Empfindlichkeitsanstieg langsamer ist als bei den Ir-dotierten Emulsionen. Nach 24 h LB-Zeit wird das Empfindlichkeitsniveau der undotierten Emulsion also wieder erreicht, sofern die Rh-Konzentration nicht zu hoch ist.

Die Existenz der erhöhten Fallenniveaus könnte auch für die Verringerung des HIRF bei der mit 9 nmol Rh/mol Ag dotierten Emulsion verantwortlich sein, da sie ähnlich wie die flachen Ir-Fallen die LB-Dispersität verringern.

Bei hohen Rh-Konzentrationen gelangen mehr Fotoelektronen in tiefe Fallen und sind damit für den Elementarprozess verloren. Daher kommt es zur Desensibilisierung.

Zur Erinnerung: die Schwarzschild-Proben, an denen die Empfindlichkeit gemessen wird, werden 15 min nach der Belichtung verarbeitet, zu einem Zeitpunkt also, wenn sich viele Elektronen noch in Fallen befinden.

Ein weiterer Aspekt bei starker Rh-Dotierung ist, dass sich mehr Rh-Dotierungszentren und h^+ nahe beieinander befinden. Unter diesen Umständen können Rh-Zentren als Lochfallen wirken, in denen Rekombination mit Fotoelektronen stattfindet. Einerseits führt diese Vernichtung von Fotoelektronen zu Empfindlichkeitsrückgang bei allen Belichtungszeiten, andererseits konkurriert dieser Verlustprozess mit dem Einbau von aus Fallen freigesetzten Elektronen in wachsende Silbercluster, so dass der LB-E-Anstieg geringer wird. Dieser Effekt könnte bei der mit 38 nmol Rh/mol Ag dotierten Emulsion vorherrschend sein.

4.1.1.3 Sonstige

Aus der Vielzahl der in der Literatur und Patenten beschriebenen Dotierungsmittel wurden vier ausgewählt, mit denen zusätzlich zu den üblichen Iridium- und Rhodiumkomplexen Hypothese A ‚Clusterwachstum nach Belichtung durch Latensifikation‘ (siehe 3.1) überprüft werden sollte. Pt^{4+} [299] und Hg^{2+} [300] wirken als tiefe Elektronenfallen, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ wird als amphotere Dotierung mit der Fähigkeit zu Elektronen- und Lochfang betrachtet [300, 301] und $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ ist als flache Elektronenfalle bekannt [302, 303].

Die Verbindungen wurden jeweils in einer Konzentration, die nach Literaturangaben und eigenen Erfahrungen geeignet schien, einen deutlichen Effekt zu zeigen, eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle und die Diagramme fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4.6: LB-Empfindlichkeitsänderungen ΔE und Empfindlichkeiten E der Emulsionen mit Dotierungsvarianten

Dotierungsmittel [nmol/mol Ag]	ΔE			E	
	90 s*	1 h**	24 h**	Belichtungszeit 0,8 s	nach 1 h LB-Zeit
-	+ 34	+ 46	+ 68	2149	2195
68 PtCl_4	+ 42	+ 42	+ 39	2075	2117
$6 \cdot 10^3$ HgCl_2	+ 21	+ 15	+ 22	2146	2161
$37 \cdot 10^3$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	+ 48	+ 69	+ 86	2021	2090
10^5 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$	+13	+ 52	+ 154	1924	1976

* Referenz-LB-Zeit: 2 s, **Referenz-LB-Zeit: 1,5 min

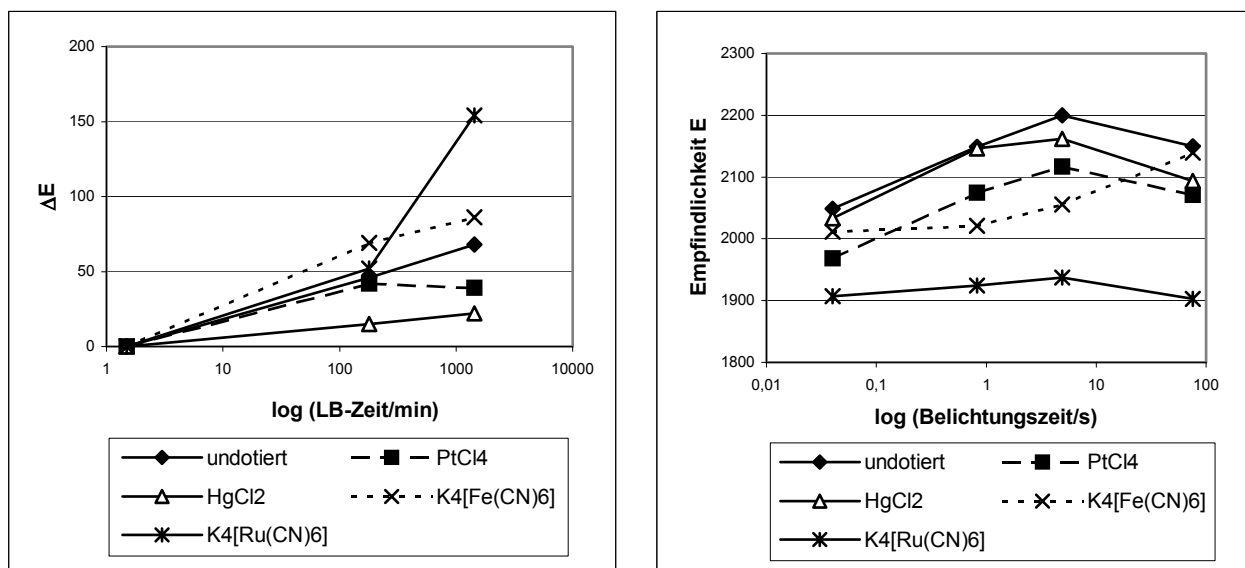


Abb. 4.4: LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE und Reziprozitätsverhalten unterschiedlich dotierter Emulsionen (Typreinigung, $400 \mu\text{mol}$ Grün-FS/mol Ag)

Platindotierung bewirkt einen Empfindlichkeitsverlust von etwa 0,75 DIN über den gesamten Belichtungsbereich. Während das Reziprozitätsverhalten mit dem der undotierten Emulsion völlig übereinstimmt, zeigt die LB-Stabilität eine leichte Änderung: ΔE ist etwas verringert.

Dieses Verhalten entspricht der erwarteten Wirkung von Pt^{4+} als tiefer Elektronen-falle. Nach ESR-Untersuchungen von Eachus, Graves und Olm an Einkristallen [299] liegt Pt^{4+} nur voll durch Leerstellen („vacancies“ V) kompensiert als $(\text{Pt}^{4+} \cdot 3\text{V})$ vor, das als effektive Elektronen-falle wirkt. Die durch den e^- -Einfang gebildeten $(\text{Pt}^{3+} \cdot 3\text{V})$ wandeln sich in die stabile Konfiguration $(\text{Pt}^{3+} \cdot 2\text{V})$ um.

Offenbar werden die Fotoelektronen dem Elementarprozess wesentlich effektiver als bei Ir- und Rh-dotierten Emulsionen entzogen. Dies scheint in dem Fehlen von zusätzlichen Fallen mit Energieniveaus zwischen dem eigentlichen Fallenniveau und dem AgX-Leitungsband begründet zu sein. Da der Empfindlichkeitsrückgang gegenüber der undotierten Emulsion trotz der höheren Konzentration wesentlich geringer ist als bei der stärksten Rh-Dotierung, scheinen die Pt-Fallen aber weniger tief zu sein.

Die Tatsache, dass ΔE geringer als bei der undotierten Emulsion ist, könnte allerdings auch daran liegen, dass nach Hypothese B aus der Regression von Sublatentbildkeimen freigesetzte Elektronen in besagte Pt-Fallen abgezogen werden, so dass sie für den zweiten Schritt „Aufbau von Silberclustern“ nicht zur Verfügung stehen. Der unveränderte HIRF zeigt, dass die Anzahl der Sublatentbildkeime selbst durch die Pt-Dotierung nicht beeinflusst wird.

Der LB-E-Anstieg der Emulsionen mit Hg-Dotierung beträgt zwischen der kürzesten und der längsten LB-Zeit nur +20. Dies ist der geringste Wert im ganzen Emulsionsset. Der HIRF ist identisch mit dem der undotierten Emulsion, der LIRF setzt aber schon bei 4,9 s Belichtungszeit ein.

Mit einem Redoxpotential von 0,91 V [304] stellt Hg^{2+} eine tiefe Elektronen-falle dar, die Elektronen vom Elementarprozess fernhalten kann. Offenbar sind die Fallen besonders bei kleinen Fotoelektronenkonzentrationen, wie z.B. bei niedriger Belichtungsintensität und bei dem Zerfall von Sublatentbildkeimen (Hypothese B, siehe 3.1), effektiv. Im Fall von hohen Belichtungsintensitäten mit einem Überschuss an Fotoelektronen scheint ihre Wirkung dagegen vernachlässigbar, da der HIRF-Empfindlichkeitsverlust hauptsächlich durch die Dispersität des Latentbildes bestimmt wird.

Eisendotierung beeinflusst die Reziprozitätscharakteristik stark: Von 0,8 s bis 76 s Belichtungszeit steigt die Empfindlichkeit stetig, es gibt überhaupt keinen LIRF. ΔE ist sowohl nach kurzer als auch nach langer LB-Zeit erhöht.

Wie oben bereits erwähnt, kann $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ je nach Kompensation durch Silberionen-leerstellen als Lochfalle („vacancy compensated“) oder als flache Elektronen-falle (keine Leerstellenkompensation) wirken. Als flache Elektronen-falle sollte es – ähnlich wie $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ und $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ – den HIRF verringern. Der hier gefundene starke Hochintensitätsreziprozitätsfehler und der starke LB-E-Anstieg deuten dagegen auf ein hochdisperses Latentbild mit vielen Subkeimen hin, die anfällig für Angriffe von h^+ sind, die durch thermische Anregung aus den Fe-Lochfallen freigesetzt werden.

Ähnlich wie hoch Ir-dotierte Emulsionen zeigen die Emulsionen mit Ruthenium-dotierung starken Empfindlichkeitsverlust, Verringerung des HIRF und einen erhöhten $\Delta E(24 \text{ h})$ -Wert. Der geringe LB-E-Anstieg nach 90 s ($\Delta E(90 \text{ s}) = +13$) ist jedoch für eine flache Elektronen-falle unerwartet niedrig. Eventuell ist die Menge von rund 150000 Ru^{2+} -Ionen pro Kristall hoch genug, so dass sich die Fallenradien überlappen und eine Zone hoher Fremdmetallkonzentration entsteht, wie sie zuvor für Cd^{2+} und Pb^{2+} beschrieben wurde (siehe 2.3.2). In diesem Band könnten die

Elektronen eine Zeitlang zirkulieren, bevor sie schließlich doch freigesetzt werden und dann zu dem verzögerten Wachstum von Silberclustern beitragen.

Fazit

Insgesamt lässt sich also die bei dotierten Emulsionen während der LB-Zeit auftretende Verbesserung der Entwickelbarkeit weitgehend schlüssig durch Latensifikation von Subkeimen durch Elektronen, die durch thermische Anregung aus temporären Fallen freigesetzt werden, erklären. Stärke und zeitlicher Verlauf des nachträglichen Silberclusterwachstums werden von Konzentration und Tiefe der Elektronenfallen bestimmt.

Das Latensifikationsmodell für das LB-Verhalten der dotierten Emulsionen wird prinzipiell ebenfalls durch Rechnungen von Hailstone [305] bestätigt.

Im ‚nucleation & growth‘ Modell simulieren die Parameter Elektroneneinfanggeschwindigkeit (‚electron trapping rate‘) und Geschwindigkeit der Elektronenfreisetzung aus Fallen (‚electron release rate‘ (ER)) Konzentration und Einfangquerschnitt der Dotierungszentren bzw. die Fallentiefe. Der Elektroneneinfang in den Fallen wird als Konkurrenzprozess zu Bildung und Wachstum von Latentbildkeimen betrachtet. Um die Latensifikation über mehrere Stunden zu ermöglichen, wird ER sehr niedrig angesetzt.

Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis der Simulationsrechnung für 1 s Belichtungszeit, 24 h LB-Zeit und Ag_4 als minimaler Latentbildkeimgröße.

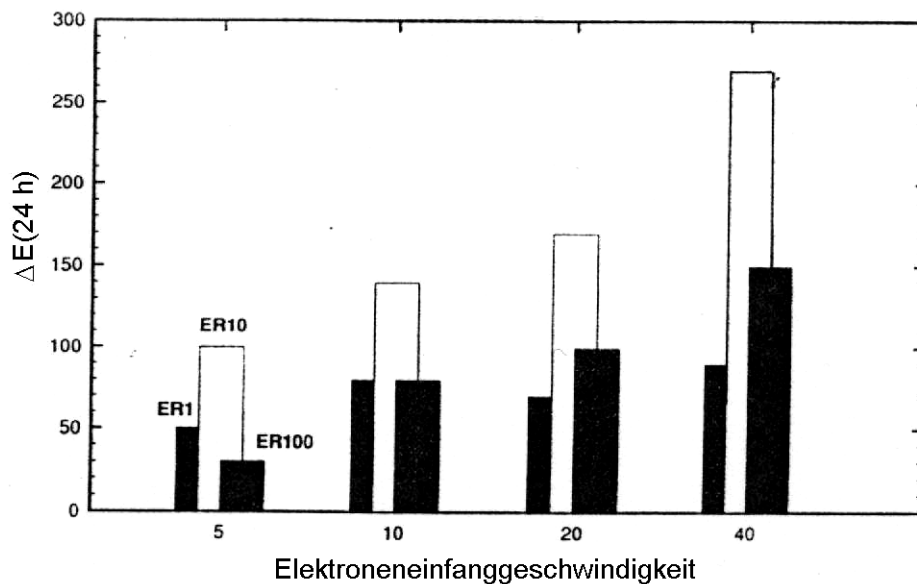


Abb. 4.6: Simulation der LB-Stabilität im Latensifikationsmodell [305]

Entsprechend steigender Dotierungsmittelkonzentration führen höhere Einfanggeschwindigkeiten zu verstärktem LB-E-Anstieg, da mehr latensifizierende Elektronen vorhanden sind. Allerdings ist dies mit einer viel stärkeren Desensibilisierung der Empfindlichkeit zu Beginn des LB-Intervalls als im Experiment verbunden. Bei Erhöhung der Freisetzungsgeschwindigkeit steigt ΔE nicht monoton, sondern ist bei $ER = 10$ maximal. Möglicherweise gehen Elektronen durch Rekombination verloren, wenn sie zu schnell freigesetzt werden.

Die Modifikation des Modells durch einen solchen und andere Zusatzfaktoren würden den Fit verbessern und quantitativ genauere Vorhersagen von ΔE ermöglichen. Wegen des hohen Rechenaufwandes musste darauf verzichtet werden.

Die Tatsache, dass sich auch die Entwickelbarkeit der undotierten Emulsion während der LB-Zeit ändert, belegt, dass außer der Dotierung auch die anderen Emulsionszusätze Einfluss auf die Latentbildstabilität nehmen. Die bei den dotierten Emulsionen gemessenen Empfindlichkeitszuwächse ergeben sich also aus der Überlagerung der Effekte von Dotierung und nachfolgender Zusätze bzw. Verfahrensschritte. Diese werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

4.1.2 Reifmittel

Die Versuche zur Untersuchung der Reifmittelwirkung auf die Latentbildstabilität hatten die Überprüfung der Arbeitshypothese B ‚Zwei-Schritt-Mechanismus Regression/Progression‘ (siehe 3.1) zum Ziel.

Die Zusammenhänge sowohl zwischen Reifmittelkonzentration und Reifkeimgröße, als auch zwischen Reifung und Latentbildtopologie sind allgemein bekannt. Da andererseits ohne weiteres anzunehmen war, dass die Anfälligkeit der Latentbildkeime für Regression zumindest mit deren Größe zusammenhängt, erschien es naheliegend, unterschiedlich intensive Gold- und Schwefelreifungen zu untersuchen. Um die Effekte einerseits möglichst klar, also ohne Vermischung mit der latensifizierenden Wirkung temporär gefangener Elektronen beobachten zu können, andererseits aber auch einen Überblick über eventuell vorhandene Wechselwirkungen zu bekommen, wurden die verschiedenen Reifmittelvarianten mit undotierten Emulsionen mit Blau-, Grün- und Rotsensibilisierung sowie mit mittlerer Ir- und Rh-Menge dotierten grünsensibilisierten Emulsionen durchgeführt.

4.1.2.1 Voruntersuchungen zu Reduktionskeimen

Wie in 3.2 erläutert, wurde allen Emulsionen vor der Reifung Natrium-p-Toluolthiosulfonat zugegeben, um D_{\min} so niedrig zu halten, dass die Auswertbarkeit der Sensitometrie sichergestellt war.

Trotzdem zeigten die Emulsionen nicht nur bei sehr hohen Reifmittelkonzentrationen erhöhten Schleier, sondern auch bei reduzierter Goldmenge und sogar wenn weder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ noch HAuCl_4 zugegeben wurden. In der folgenden Tabelle werden als Beispiel die D_{\min} -Werte von undotierten Emulsionen angegeben.

Tabelle 4.7: Minimaldichten verschiedener undotierter Emulsionen

	Blausensibilisierung**	Grünsensibilisierung***	Rotsensibilisierung****
ohne Au, S	1074	128	108
ohne Au	1998	146	111
50 % Au, S	928	88	91
50 % Au	959	113	86
S achtfach	172	123	1280
Typreifung*	107	80	89

* Blausensibilisierte Emulsion: (0,5 μmol S + 1 μmol Au)/mol Ag, grün-, rotsensibilisierte Emulsionen: (1 μmol S + 2 μmol Au)/mol Ag, ** 400 μmol FS 1/mol Ag, *** 400 μmol FS 2/mol Ag, **** 50 μmol FS 3/mol Ag

Da die Schleierentwicklungsgeschwindigkeit proportional zur Kristallgröße ist [306], ist das D_{\min} -Niveau der blausensibilisierten Emulsionen mit Kuben der Kantenlänge $0,77 \mu\text{m}$ erwartungsgemäß höher als das der grün- und rotsensibilisierten Emulsionen mit Kuben der Kantenlänge $0,4 \mu\text{m}$.

Wie in 2.3.4.1 erläutert, verringert chemische Reifung die Aktivierungsenergie zum Start der Entwicklungsreaktion, so dass die extrem verstärkte Schwefelreifung (‘S achtfach’) zu erhöhtem D_{\min} führen sollte. Unerklärlicherweise sind die Auswirkungen der intensiven S-Reifung auf den Gelb- und Purpurschleier relativ klein, der Blaugrünschleier steigt dagegen extrem an. Wegen der Anwesenheit des Potenzators bei der Rotsensibilisierung (siehe 3.2) war im Gegenteil ein niedriges Blaugrün- D_{\min} erwartet worden, da Mercaptoverbindungen die Zwischengittersilberionenkonzentration verringern [236] und daher die Entstehung von Schleierkeimen unwahrscheinlicher sein sollte.

Das erhöhte D_{\min} -Niveau der Emulsionen ohne S und Au legt die Vermutung nahe, dass sie – unabsichtlich – reduktionssensibilisiert worden sein könnten. Allerdings sind alle Rezepte zur Herstellung von AgCl-Papieremulsionen wegen der geforderten extrem niedrigen Schleierwerte für die Papierweißen auf die Vermeidung von Reduktionssensibilisierung ausgerichtet. Fällung und Reifung werden zum Beispiel bei möglichst niedrigem pH durchgeführt ($\text{pH}_{\text{Fällung}} = 3,9$, $\text{pH}_{\text{Reifung}} = 5,2$), um Reduktion durch die Gelatine zu vermeiden. Erst recht werden keine Substanzen mit bekannter reduzierender Wirkung zugesetzt. In der Vergangenheit waren auch alle Versuche, Innenbild mit Spezialentwicklern zu detektieren, fehlgeschlagen [307].

In Anbetracht der Tatsache, dass ein einzelnes Silberatom den Unterschied zwischen einem entwickelbarem und einem nicht-entwickelbarem Kristall ausmachen kann, ist aber klar, dass der Latentbildefekt durch winzige Ag_2 -Konzentrationen ausgelöst werden kann, die sicherlich unterhalb der Nachweisgrenze jeder direkten Methode liegen.

Durch den Vergleich der Schultergradationen bei extremer Langzeit (120 min)- und bei Normalbelichtung (1 s) gelang es jedoch, die Existenz von Reduktionskeimen im Inneren der Kristalle nachzuweisen.

Die Methode wurde von Farnell [308] und Hailstone [309] ausgearbeitet und basiert auf der Idee, dass die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Innenbild bei Langzeitbelichtungen höher ist, wenn dort Ag_2 als Elektronenfallen anwesend sind. An der Kristalloberfläche werden dann entsprechend weniger Latentbildkeime gebildet. Bei anschließender Oberflächenentwicklung (hier Standard-CN-Papierprozess AP94) macht sich dies zuerst in einer Abnahme der Schultergradation bemerkbar. Bei starkem Innenbild sinkt sogar D_{\max} .

Diagramm 4.7 zeigt die beschriebene Verflachung der Schultergradation bei 120 min Belichtungszeit. Eine Differenzierung zwischen Fällungs-pH 2 und 7 ist hier nicht möglich. Bei Latentbildstabilität und Reziprozitätsfehler (Abb. 4.8) macht sich der pH-Unterschied dagegen deutlich bemerkbar.

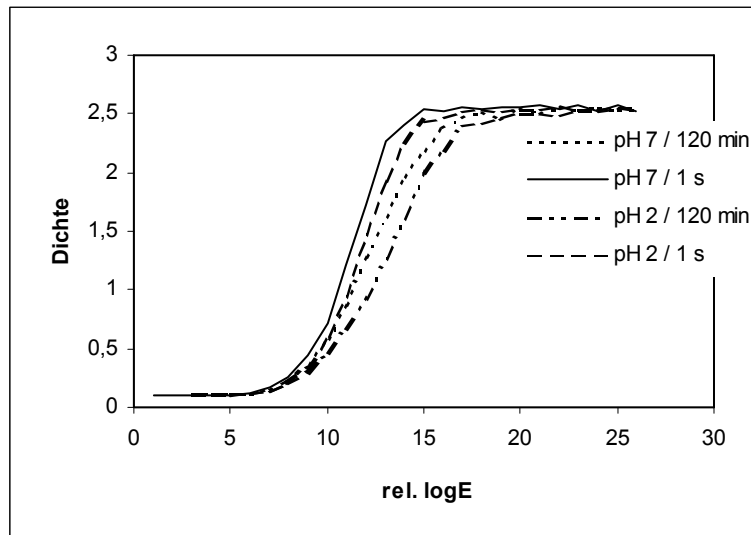


Abb. 4.7: D-logE-Kurven der bei pH 2 und pH 7 gefällten Emulsionen nach 1 s und 120 min Belichtung

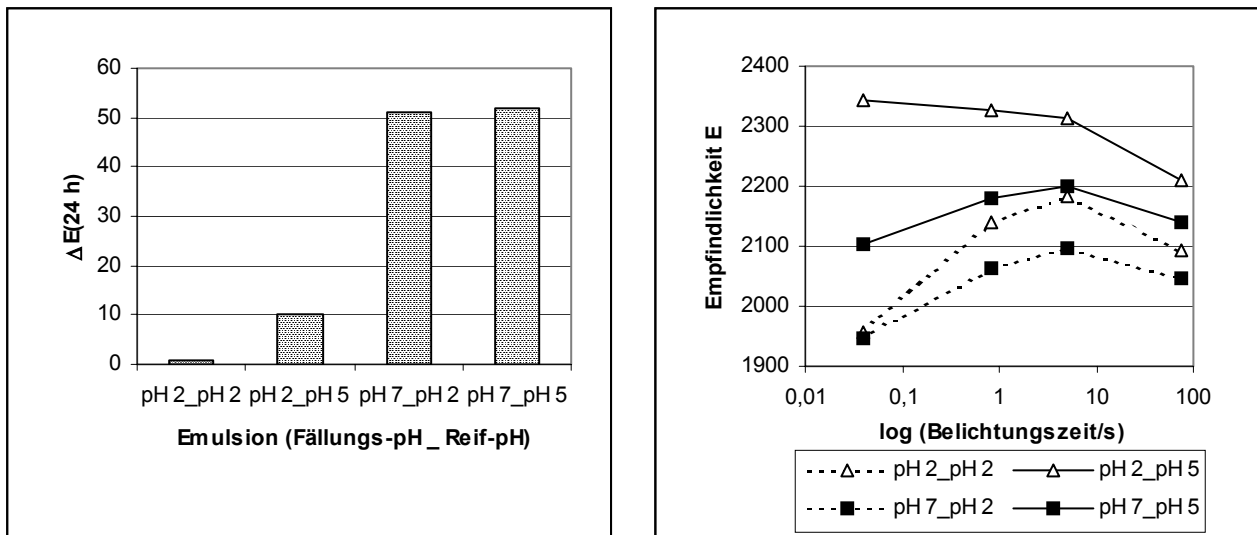


Abb. 4.8: LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE und Reziprozitätsverhalten undotierter Emulsionen bei unterschiedlichem Fällungs- und Reif-pH (Typreinigung, 400 μmol Grün-FS/mol Ag)

Diese Resultate stimmen mit der Annahme überein, dass hoher Fällungs- und Reif-pH zur Bildung von Ag_2 im Kristall oder an der Oberfläche führen. In 2.2.3 wurde bereits erwähnt, dass in der Literatur bei reduktionsgreiften Emulsionen zwischen Ag_2 -R- und P-Zentren unterschieden wird. Den durch Reduktionsreife erzeugten R-Zentren wird dabei wegen ihrer Lage an elektrisch neutralen Stellen Lochfallenwirkung zugeschrieben.

Die Effekte des Fällungs-pH können jedoch am besten mit Ag_2 als Elektronenfalle erklärt werden. Wenn der pH während der Fällung hoch ist, kommt es zur Desensibilisierung der Oberflächenempfindlichkeit. Während des LB-Intervalls zerfallen die Silbercluster im Kristallinneren und die dabei freiwerdenden Ag^+ und e^- gelangen über das Zwischengitter bzw. das Leitungsband an die Kristalloberfläche, wo sie zum Wachstum anderer Cluster beitragen. Dementsprechend steigt die Entwickelbarkeit. (Hypothese B: Zwei-Schritt-Mechanismus Regression/Progression, siehe 3.1).

Im Gegensatz zu dem Modell der R- und P-Zentren verringern die chemisch erzeugten Ag_2 -Cluster genau wie durch Vorbelichtung erzeugte Ag_2 -Keime den LIRF. Bis zu 76 s Belichtungszeit ist dieser Effekt nur klein, bei dem oben beschriebenen

Experiment war der Empfindlichkeitsunterschied zwischen 120 min und 1 s Belichtungszeit bei hohem pH jedoch um 2 DIN geringer als bei niedrigem pH ($\Delta E(120 \text{ min} - 1 \text{ s}) = -5 \text{ DIN (pH 7)}$ bzw. $\Delta E(120 \text{ min} - 1 \text{ s}) = -7 \text{ DIN (pH 2)}$).

Die Gründe für die Diskrepanz dieser experimentellen Ergebnisse zu der anerkannten Theorie über die R-Zentren bleibt unverstanden. Es sei aber erwähnt, dass auch Hamilton und Baetzold selbst [88] darauf hinweisen, dass sie, wie Spencer und Tani, in einigen Fällen einen Rest von mangelnder Übereinstimmung zwischen einzelnen Versuchsergebnissen, die nach dem Modell zu erwarten wären, und den tatsächlichen Resultaten beobachten. Sie erwägen daher die Möglichkeit einer dritten Art von Zentren. Dieses hypothetische Gebilde müsste nach ihrer Einschätzung Lochfallenwirkung haben.

Die Wirkung des Reif-pH auf LB-Empfindlichkeitsanstieg und HIRF-Verringerung ist mit der konventionellen Interpretation ‚Locheinfang durch Oberflächen- Ag_2^+ ‘ in Einklang. Durch die Reaktion mit h^+ werden Rekombinationen zwischen h^+ und e^- vermindert, so dass die Quantenausbeute steigt. Gleichzeitig werden dabei – wie für den Zerfall des Innenbildes oben beschrieben – Ag^+ und e^- als Bausteine für das Wachstum anderer Silbercluster frei.

Bei den bei pH 7 gefällten Emulsionen sind Latentbildstabilität und HIRF vom Reif-pH ebenso unabhängig wie der LIRF im allgemeinen. Eventuell ist der Effekt so klein, dass er in der Versuchsschwankung untergeht, oder er wird durch stärkere Einflüsse der Gold/Schwefelreifung überdeckt.

Falls Ag_2 aus unbeabsichtigter Reduktionsreifung tatsächlich zum Wachstum von Silberclustern nach der Belichtung beitragen sollte, müsste – wenn deren Bildung unvermeidlich ist – die Zerstörung dieser Keime vor der Belichtung den LB-Empfindlichkeitsanstieg verringern. Wie in Abbildung 4.8 zu sehen, bewirkte die Zugabe von 210 μmol des Oxidationsmittels m-Nitrobenzylchinoliniumchlorid pro mol Ag zur Fällung nach einem Hinweis von Pätzold [310] aber keine signifikante Verringerung von ΔE . Ob dies an zu schwacher Oxidation oder im weiteren Verlauf der Emulsionsherstellung erneut entstandenem Ag_2 liegt, war nicht zu entscheiden. Es ist auch nicht auszuschließen, dass durch die Gold/Schwefel-Reifung oder die Belichtung andere Subkeime mit ähnlicher Wirkung entstanden. Die endgültige Klärung der Rolle möglicher Reduktionskeime muss also offen bleiben.

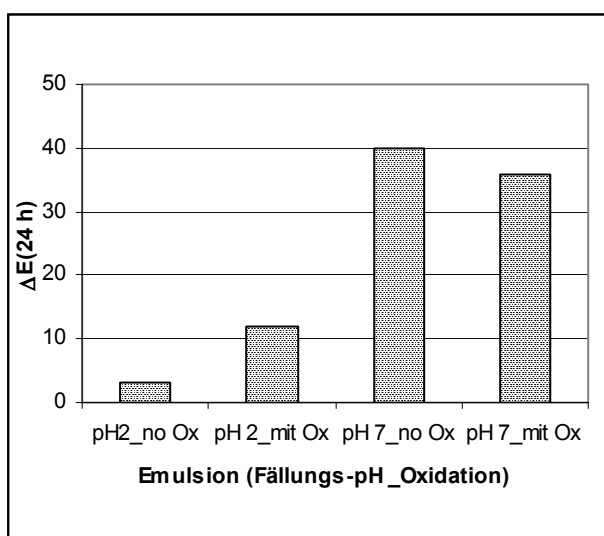


Abb. 4.9: LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE undotierter Emulsionen bei unterschiedlichem Fällungs-pH mit und ohne Zusatz von m-Nitrobenzylchinoliniumchlorid (Typeifung, Reif-pH 5, 400 μmol Grün-FS/mol Ag)

4.1.2.2 Na₂S₂O₃ oder HAuCl₄

In der folgenden Tabelle sind die LB-Empfindlichkeitsänderungen der Emulsionen mit separater Schwefel (nur S) - oder Goldreifung (nur Au) und der Emulsionen ohne Zugabe von Tetrachloroaurat und Thiosulfat (ohne Au/S) dargestellt.

Tabelle 4.8: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE unterschiedlicher Emulsionen mit Reifmittelvarianten

Dotierung [nmol/mol Ag]	Spektrale Sensibilisierung	LB-Zeit	ΔE			
			Typreifung ^o	ohne Au/S	nur S	nur Au
-	Blau (FS 1)	90 s*	+ 74	***	***	+ 51
		1 h**	+ 73	***	***	+ 52
		24 h**	+ 107	***	***	+ 67
-	Grün (FS 2)	90 s	+ 24	- 6	- 14	- 3
		1 h	+ 33	- 11	- 23	+ 17
		24 h	+ 40	- 23	- 60	+ 14
19 Ir	Grün (FS 2)	90 s	+ 119	+ 27	+ 50	+ 81
		1 h	+ 103	+ 48	+ 10	+ 153
		24 h	+ 96	+ 27	+ 2	+ 162
19 Rh	Grün (FS 2)	90 s	+ 25	+ 10	+ 23	+ 24
		1 h	+ 68	+ 25	+ 14	+ 68
		24 h	+ 141	+ 42	- 5	+ 149
-	Rot (FS 3)	90 s	+ 18	- 8	+ 2	+ 5
		1 h	+ 1	- 12	- 7	0
		24 h	- 3	- 51	- 31	- 21

* Referenz-LB-Zeit: 2 s, **Referenz-LB-Zeit: 1,5 min, *** keine Auswertung wegen Schleier

^o blausensibilisierte Emulsion: (0,5 μ mol S + 1 μ mol Au)/mol Ag, 400 μ mol FS 1/mol Ag

grün-, rotsensibilisierte Emulsionen: (1 μ mol S + 2 μ mol Au)/mol Ag, 400 μ mol FS 2/mol Ag, bzw. 50 μ mol FS 3/mol Ag

Ohne Tetrachloroaurat und ohne Tetrachloroaurat und Thiosulfat ist der LB-Empfindlichkeitsanstieg ΔE deutlich reduziert oder es tritt sogar (verstärkte) Regression auf. Das Weglassen der Thiosulfatzugabe hat dagegen nur geringe oder überhaupt keine Wirkung.

Die untergeordnete Bedeutung der Schwefelreifung für die charakteristischen Eigenschaften der Emulsionen spiegelt sich auch in den Reziprozitätsfehlerkurven, die bei allen reinen Au-Reifungen mit denen der Typreifung identisch sind (siehe Abb. 4.10). Auch der Empfindlichkeitsverlust ist in diesem Fall am geringsten (-1 bis -3 DIN bei Emulsionen, die nur mit Au gereift wurden, gegenüber -4 bis -8 DIN bei Emulsionen ohne Gold und Schwefel).

Abgesehen von den Ir-dotierten Emulsionen, deren Eigenschaften von der Dotierung bestimmt werden, ist der Effekt der Schwefelreifung auf den HIRF allerdings deutlich. Während der HIRF der grünsensibilisierten undotierten und der Rh-dotierten Emulsion durch die S-Reifung beseitigt wird, tritt er genau bei dieser Reifung bei der rotsensibilisierten Emulsion erst auf.

Das Ergebnis der rotsensibilisierten Emulsionen, die auch als einzige keinen deutlichen LB-Empfindlichkeitsanstieg zeigen, ist auffallend abweichend. Dem wird in Kapitel 4.1.3.3 über den Einfluss des Rotsensibilisatorfarbstoffs FS 3 nachgegangen.

Diskussion

Insgesamt sind die Resultate der Reziprozitätsfehlerprüfung erstaunlich. Gewöhnlich wird von ungereiften Emulsionen angenommen, dass sie keinen oder nur wenig

HIRF, aber starken LIRF zeigen, da in erster Linie nur ein Latentbildkeim pro Kristall gebildet wird. Durch die Einführung von tiefen Elektronenfallen (\rightarrow weniger Rekombination) und durch die Stabilisierung des Ag_0 (\rightarrow verbesserte Keimbildungseffizienz) verbessert die chemische Reifung die Quantenausbeute, so dass der Einsatz des LIRF zu längeren Belichtungszeiten verschoben wird. Während Schwefelreifung deutlichen HIRF durch erhöhte Latentbilddispersität hervorruft bzw. verstärkt [138], ist dies bei Goldreifung nicht der Fall, da die Mindestclustergröße zur Auslösung der Entwicklung reduziert wird.

Bei den hier geprüften rotsensibilisierten Emulsionen bleibt der LIRF aber trotz chemischer Reifung ausgeprägt und der HIRF der undotierten grünsensibilisierten Emulsion wird durch Schwefelreifung nicht erst hervorgerufen, sondern beseitigt.

Leider ist es unmöglich zu klären, inwiefern die Sensibilisatorfarbstoffe oder der Stabilisator für diese Effekte verantwortlich sind, da ohne deren Zugabe keine auswertbare Sensitometrie erhalten wird.

Die blausensibilisierten Emulsionen wurden aus Gründen der Empfindlichkeit (siehe 3.2) aus einer Rohemulsion mit $AgCl$ -Kuben der Kantenlänge $0,77 \mu m$ angefertigt. Eine Emulsion mit den ansonsten verwendeten $0,4 \mu m$ -Kuben, die mit $800 \mu mol$ FS $1/mol$ Ag so sensibilisiert wurde, dass sich die gleiche Oberflächenbedeckung ergab, zeigt bei über 4 DIN niedrigerer Empfindlichkeit und verringertem HIRF $\Delta E(90 s, 1 h, 24 h)$ zwischen $+36$ und $+56$. Diese Werte entsprechen fast dem Ergebnis nach Typreifung der undotierten grünsensibilisierten Emulsion. Demnach ist der hier gegenüber dieser Emulsion auftretende erhöhte LB-Empfindlichkeitsanstieg zum großen Teil auf die erhöhte Korngröße und nicht auf den Blausensibilisatorfarbstoff zurückzuführen. Im Modell des Zwei-Schrittmechanismus Regression/Progression (Hypothese B, siehe 3.1) lässt sich dies durch eine höhere Anzahl Subkeime auf den größeren Kuben verstehen. Bedingt durch das größere Kristallvolumen steigt die Wahrscheinlichkeit von Verlustprozessen, so dass die Effizienz des Elementarprozesses sinkt.

Fazit

Aus den Ergebnissen der nur mit Au oder nur mit S durchgeführten Reifungen ist zu schließen, dass nicht nur wie bisher diskutiert die Größe, sondern auch die Zusammensetzung der Latentbildkeime für deren Stabilität von Bedeutung ist. Nach Baetzold [311] beträgt das Ionisationspotential eines Ag_4 -Clusters $6,67 eV$, das eines $AuAg_3$ -Clusters aber $7,38 eV$. Diese Daten belegen, dass Elektronen in Au-haltigen Clustern stärker gebunden sind, so dass diese weniger leicht oxidativem oder thermischem Zerfall unterliegen.

Demnach könnte der LB-Empfindlichkeitsanstieg, der bei praktischen Emulsionen, die üblicherweise immer mit kombinierter Gold/Schwefelreifung fabriziert werden, beobachtet wird, durch die Anwesenheit von Reifkeimen unterschiedlicher Zusammensetzung, die durch die statistische Verteilung der Reifmittel zustande kommt, erklärt werden.

Da die Latentbildkeime am Ort der Reifkeime entstehen, hat dies automatisch verschiedene Arten von Latentbildkeimen zur Folge: solche, die überwiegend oder ausschließlich Silber enthalten und daher eher anfällig für Regression sind, und andere mit mehr Gold, die als stabile Keimbildungszentren für die Fragmente der zerfallenden Cluster dienen. Es sollte also möglich sein, eine Balance zwischen Latentbild-Fading und -Wachstum durch die chemische Reifung herzustellen. Wie die Tabelle oben zeigt, üben andere Emulsionsparameter, wie z.B. die Dotierung, allerdings zusätzliche Einflüsse aus, die nicht allein durch die Reifung ausgeglichen werden können.

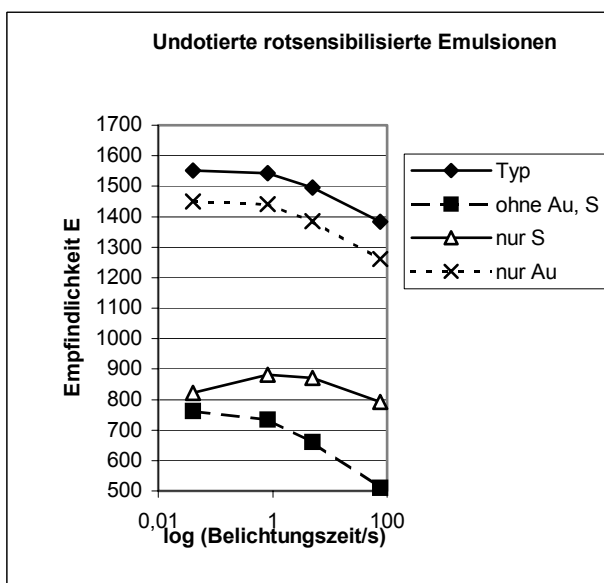
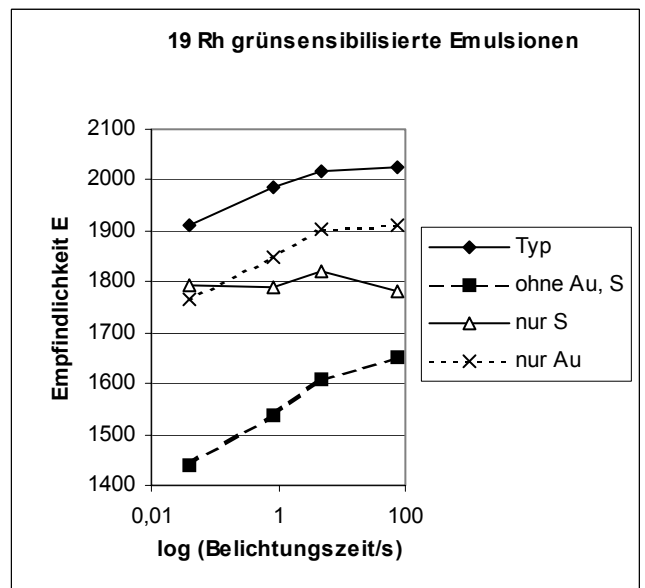
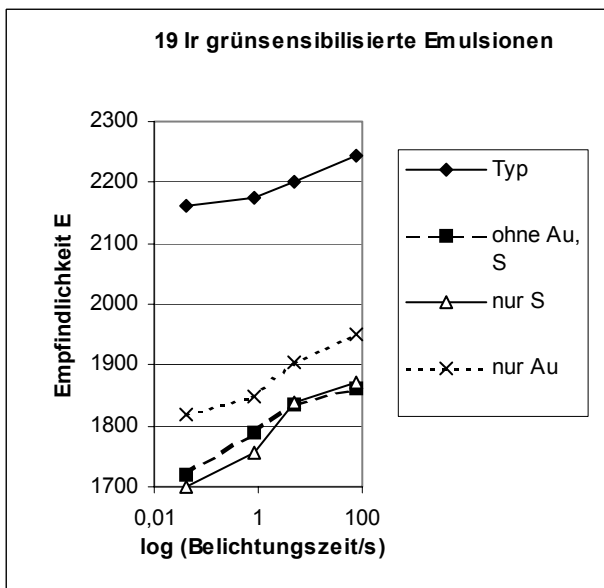
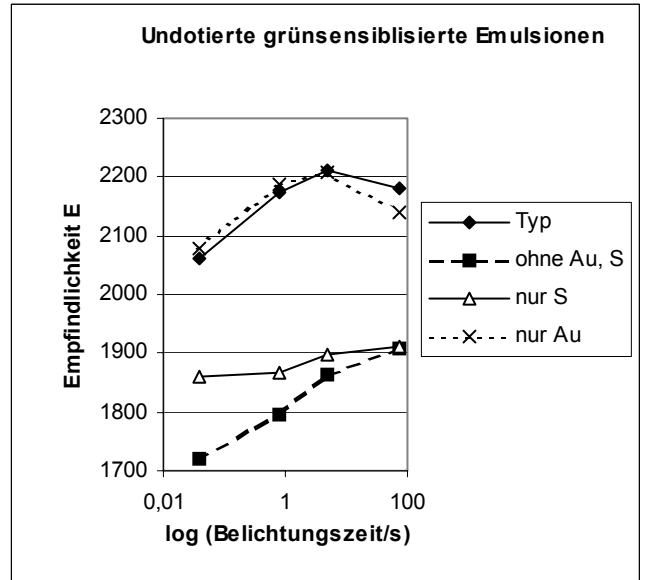
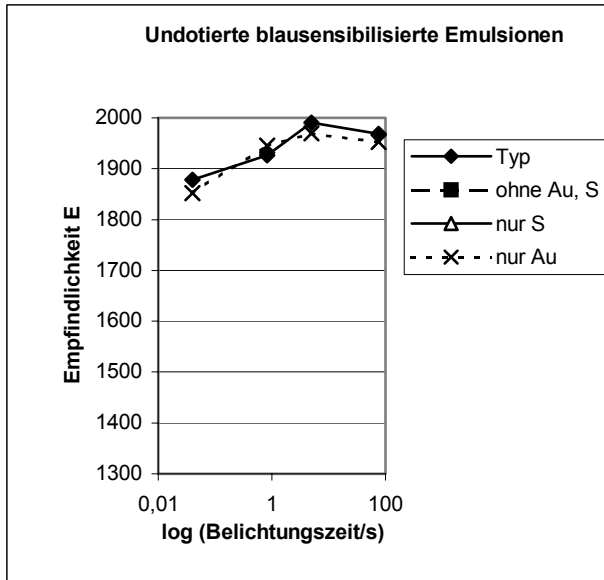


Abb. 4.10: Reziprozitätsverhalten der Emulsionen ohne Gold und/oder Thiosulfat

4.1.2.3 Na₂S₂O₃ und HAuCl₄ in Kombination

Nachdem im vorherigen Kapitel die grundsätzliche Bedeutung von Gold als Bestandteil der Latentbildkeime festgestellt wurde, werden in diesem Abschnitt Varianten mit erhöhten Reifmittelkonzentrationen geprüft. Damit soll die Frage geklärt werden, ob der vermutete Zusammenhang zwischen Reifkeimgröße und Latentbildstabilität tatsächlich besteht.

Die verschiedenen Reifvarianten werden mit Abkürzungen bezeichnet. (S, Au)*2 heißt, dass Thiosulfat- und Tetrachloroauratkonzentration gegenüber dem Typrezept verdoppelt wurden. S*2 ist kurz für: Thiosulfatkonzentration verdoppelt, Goldkonzentration auf Typniveau.

Tabelle 4.9 gibt eine Übersicht über die LB-Daten der verschiedenen Emulsionen mit verstärkter Au/S-Reifung.

Abbildung 4.11 zeigt die zugehörigen Reziprozitätscharakteristiken.

Die Ergebnisse werden zunächst nach Rohemulsionen sortiert beschrieben. Danach folgen drei Abschnitte, die sich mit der Interpretation der separaten Erhöhung von Gold- oder Thiosulfatkonzentration bzw. von Gold- und Thiosulfatkonzentration gemeinsam beschäftigen. Die Schlussfolgerungen werden im Fazit zusammengefasst.

Tabelle 4.9: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE unterschiedlicher Emulsionen mit verstärkter Reifung

Dotierung [nmol/mol Ag]/ Sensibilisierung	LB- Zeit	ΔE								
		Typreifung°	(S, Au)*2	(S, Au)*4	(S, Au)*8	S*2	S*4	S*8	Au*2	Au*4
-/blau	90 s*	+ 74	+ 36	+ 48	+ 46	+ 66	+ 67	***	+ 27	+ 17
	1 h**	+ 73	+ 52	+ 70	+ 58	+ 50	+ 71	***	+ 39	+ 26
	24 h**	+ 107	+ 64	+ 71	+ 74	+ 51	+ 81	***	+ 13	+ 20
-/grün	90 s	+ 24	+ 1	+ 7	+ 14	+ 30	+ 28	+ 35	0	+ 2
	1 h	+ 33	+ 9	+ 9	+ 19	+ 26	+ 30	+ 49	+ 13	+ 9
	24 h	+ 40	+ 6	+ 8	+ 8	+ 36	+ 37	+ 62	+ 2	+ 2
19 Ir/grün	90 s	+ 119	+ 128	+ 118	+ 139	+ 130	+ 118	***	+ 125	+ 114
	1 h	+ 103	+ 58	+ 74	+ 80	+ 112	+ 76	***	+ 74	+ 74
	24 h	+ 96	+ 62	+ 64	+ 54	+ 108	+ 73	***	+ 81	+ 63
19 Rh/grün	90 s	+ 25	+ 28	+ 11	- 2	+ 19	+ 22	+ 25	-	+ 19
	1 h	+ 68	+ 68	+ 69	+ 61	+ 77	+ 84	+ 66	+ 69	+ 70
	24 h	+ 141	+ 124	+ 123	+ 80	+ 174	+ 178	+ 175	+ 139	+ 120
-/rot	90 s	+ 18	+ 26	+ 11	+ 8	+ 4	***	***	+ 16	+ 14
	1 h	+ 1	- 2	- 4	- 27	+ 11	***	***	- 3	+ 5
	24 h	- 3	- 15	- 16	- 28	+ 6	***	***	- 2	- 5

* Referenz-LB-Zeit: 2 s, **Referenz-LB-Zeit: 1,5 min, *** keine Auswertung wegen Schleier, - beschädigte Probe

° blausensibilisierte Emulsion: (0,5 μ mol S + 1 μ mol Au)/mol Ag, 400 μ mol FS 1/mol Ag

grün-, rotsensibilisierte Emulsionen: (1 μ mol S + 2 μ mol Au)/mol Ag, 400 μ mol FS 2/mol Ag, bzw. 50 μ mol FS 3/mol Ag

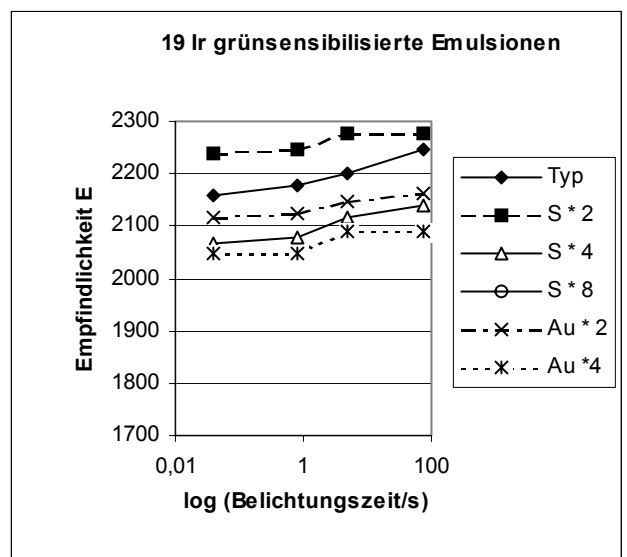
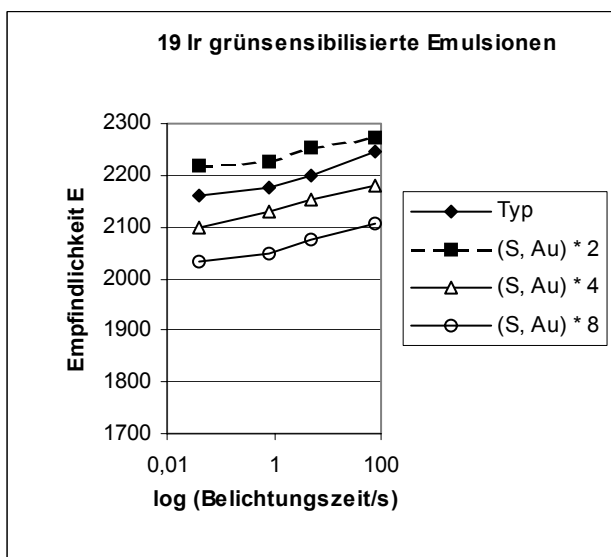
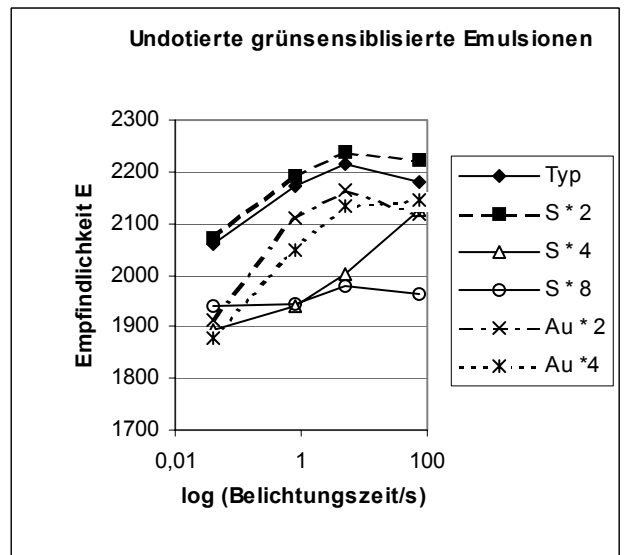
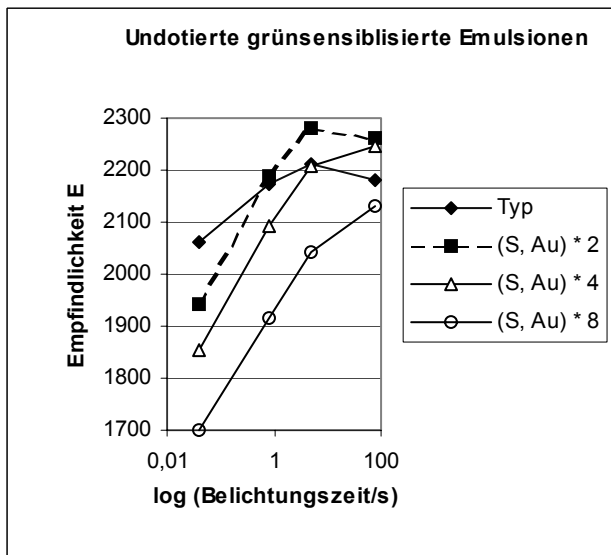
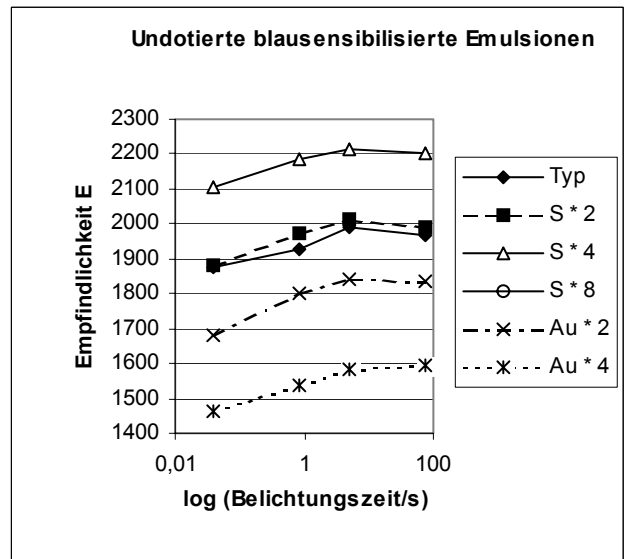
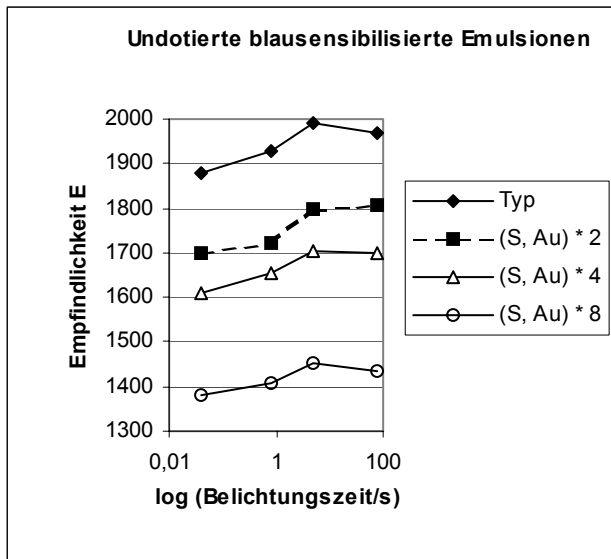


Abb. 4.11 a-c: Reziprozitätsverhalten der undotierten blausensibilisierten und der undotierten und Ir-dotierten grünsensibilisierten Emulsionen mit erhöhter Gold- und/oder Thiosulfatkonzentration

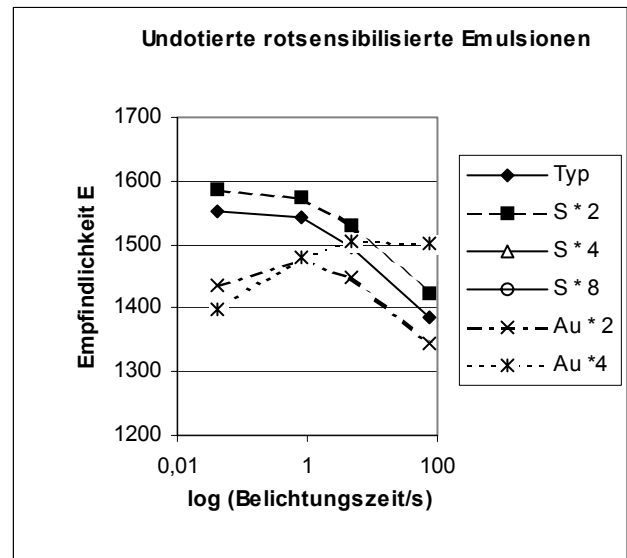
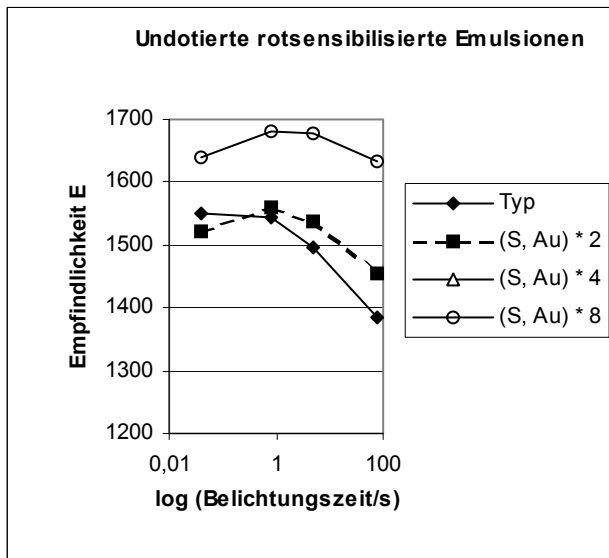
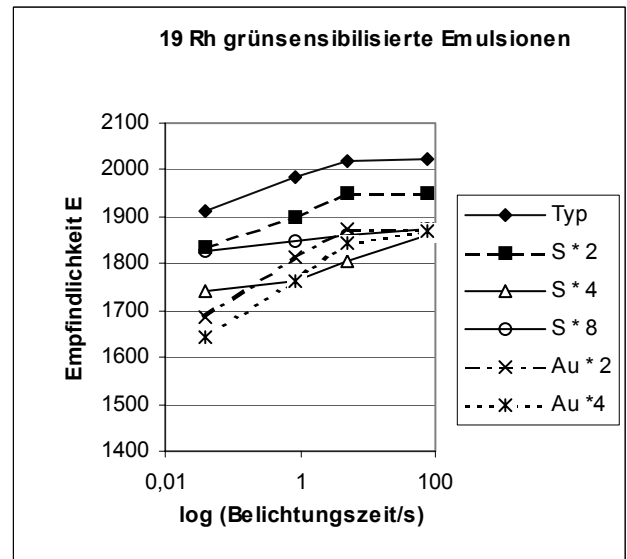
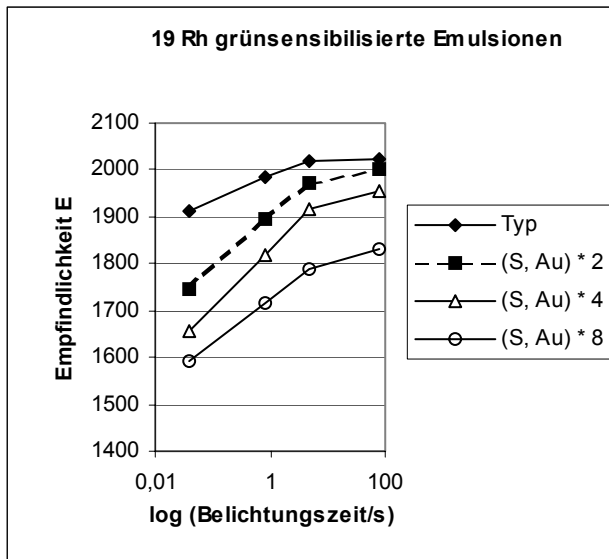


Abb. 4.11 d-e: Reziprozitätsverhalten der Rh-dotierten grünsensibilisierten und der undotierten rotsensibilisierten Emulsionen mit erhöhter Gold- und/oder Thiosulfatkonzentration

Bei den undotierten blau- und grün-sensibilisierten Emulsionen wird der geringste LB-Empfindlichkeitsanstieg beobachtet, wenn die Goldkonzentration verdoppelt oder vervierfacht wird (Au*2, Au*4). Während die Erhöhung der Thiosulfatkonzentration auf ΔE der grünsensibilisierten Emulsionen keinen Einfluss hat, wird ΔE der blausensibilisierten Emulsionen durch diese Maßnahme auf ein mittleres Niveau gesenkt. Abgesehen von einem leicht verminderten HIRF bei gemeinsamer Erhöhung von Au- und S-Konzentration ist der Reziprozitätsfehler der blausensibilisierten Emulsionen von den Reifmittelmengen unabhängig. Die Empfindlichkeit der meisten Emulsionen ist um so geringer, je höher die S- und Au-Konzentrationen sind. Nur die Variante mit vierfacher S-Konzentration zeigt 2 DIN Empfindlichkeitszuwachs gegenüber der Typreifung.

Bei den grünsensibilisierten Emulsionen ändert die Verdopplung der Thiosulfatmenge nicht den Verlauf der Reziprozitätskurve, sondern verschiebt sie um +0,2 DIN. Eine weitere Erhöhung von Thiosulfat-, Tetrachloraurat- oder Thiosulfat- und Tetrachlorauratkonzentration resultiert in verstärktem HIRF. Die (S*8)-Probe wiederum zeigt dagegen fast keinen Reziprozitätsfehler.

Die rotsensibilisierten Emulsionen, die schon bei typgemäßer Reifung stabiles Latentbild zeigen, reagieren nur auf die gleichzeitige Erhöhung von S- und Au-Konzentration: es tritt verstärktes Fading auf ($\Delta E(24\text{ h})_{\text{Typ}} = -3 \rightarrow \Delta E(24\text{ h})_{(\text{S}, \text{Au}^*8)} = -28$). Gleichzeitig nimmt der LIRF ab und ein leichter HIRF tritt auf. Wenn nur die Goldkonzentration erhöht wird (Au^*4), wird der HIRF verstärkt und der LIRF völlig beseitigt. Die Verdopplung der Thiosulfatkonzentration steigert die Empfindlichkeit über den gesamten Belichtungszeitenbereich um +0,3 DIN. Emulsionen mit noch stärkerer Schwefelreifung sind verschleiert.

Bei den Ir-dotierten Emulsionen treten teilweise entgegengesetzte Trends bei Kurz- und Langzeitstabilität auf. Während der LB-Empfindlichkeitsanstieg nach kurzem und langem LB-Intervall abnimmt, wenn die S- und Au-Konzentrationen separat erhöht werden, nehmen $\Delta E(90\text{ s})$ und $\Delta E(1\text{ h})$ bei gleichzeitiger Steigerung der S- und Au-Mengen zu. $\Delta E(90\text{ s})$ überschreitet sogar das Niveau des Wertes bei Typreifung. $\Delta E(24\text{ h})$ stagniert dagegen bei +60. Sowohl die Verdopplung der Thiosulfatkonzentration in Kombination mit Tetrachloroaurat, als auch allein erhöhen die Empfindlichkeit um 0,5 bzw. 1 DIN. Alle anderen Varianten verlieren Empfindlichkeit. Abgesehen von einer leichten Verringerung des HIRF sind die Reziprozitätscharakteristiken unverändert.

ΔE -Werte deutlich oberhalb des Typniveaus treten auch auf, wenn zur Reifung der Rh-dotierten Emulsionen die Thiosulfatkonzentration erhöht wird ($\Delta E(24\text{ h}) = +175$). Außer bei Au^*2 und Au^*4 zeigen die LB-Empfindlichkeitsanstiege der Rh-dotierten Emulsionen bei steigenden Reifmittelmengen die übliche Abwärtstendenz.

Diskussion

Es zeigt sich also, dass das Ausmaß des Latentbildkeimwachstums nach der Belichtung in der Tat durch eine Intensivierung der chemischen Reifung reduziert werden kann. Dies entspricht der Erwartung, dass große Reifkeime zu stabilen Latentbildkeimen führen (Hypothese B Zwei-Schrittmechanismus Regression/Progression, siehe 3.1). Es gibt aber auch Fälle, in denen dies nicht der Fall ist oder sogar eine Erhöhung von ΔE auftritt. Wie in 4.1.2.2 beschrieben, bewirkt andererseits auch eine Abschwächung der Reifung, nämlich das Weglassen von Au, eine Verringerung von ΔE .

Diese gegensätzlichen Ergebnisse sind durch die vielfältigen, von diversen Faktoren abhängenden Wirkungen der chemischen Reifung bedingt.

Die Effekte Vergrößerung der Latentbildkeime, verbesserte Stabilität gegen Oxidation durch Erhöhung des Ionisationspotentials und Verringerung der Mindestclustergröße zur Auslösung der Entwicklung bei Goldreifung führen zur Verringerung von ΔE . Ein Ag_{10} -Cluster zum Beispiel kann mehrere Silberatome durch Oxidation verlieren, bevor er zu klein wird, um die Entwicklung auszulösen. Ein Ag_4 unterschreitet diese Grenze dagegen, sobald nur ein Atom entfernt wird. Außerdem sind zu Beginn der LB-Zeit bereits mehr Kristalle entwickelbar.

Andererseits kann verstärkter LB-Empfindlichkeitsanstieg auftreten, wenn die gerade beschriebenen Keime durch die von anderen, weniger stabilen LB-Keime freigesetzten Ag_i^+ und e^- vergrößert werden. Erhöhte Dispersität und damit einhergehende Verringerung der Größe einzelner Cluster, die auch Folge chemischer Reifung sein können, fördern ebenfalls den LB-Empfindlichkeitsanstieg.

Im allgemeinen sollten also HIRF und Empfindlichkeitsrückgang durch Überreifung mit Thiosulfat mit starken Steigerungen der Entwickelbarkeit während der LB-Zeit verbunden sein. Überreifung durch Au sollte dagegen zu stabilem Latentbild führen. Auch geringer LIRF und erhöhte Empfindlichkeit – sofern nicht gleichzeitig eine große Anzahl von Subkeimen erzeugt wird – sollten zusammen mit geringen ΔE -Werten auftreten.

Wie die Bandbreite der LB- und RF-Ergebnisse der Emulsionen mit unterschiedlicher Dotierung und spektraler Sensibilisierung zeigt, muss diese Regel offenbar modifiziert werden, um Wechselwirkungen zwischen einzelnen Parametern in jedem Einzelfall zu berücksichtigen. Wegen der oben bereits dargelegten Gründe ist die Bedeutung möglicher Ag_2 -Zentren und spezieller Farbstoffeigenschaften nicht zu klären. Unter diesem Vorbehalt werden die Ergebnisse im Detail folgendermaßen interpretiert:

Außer bei den rotsensibilisierten Emulsionen verringert die Erhöhung der Au-Konzentration die Empfindlichkeit bei allen Belichtungszeiten. In Übereinstimmung mit der vorigen Überlegung nimmt ΔE bei den blau- und grünsensibilisierten undotierten Emulsionen tatsächlich gleichzeitig ab. Trotz des Empfindlichkeitsunterschieds bei Au^*2 und Au^*4 gibt es keinen Unterschied in ΔE . Vermutlich bewirkt schon die Verdopplung der Au-Konzentration eine ausreichende Verbesserung des Schutzes vor thermischem Zerfall und Oxidation. Obwohl die Goldmengen identisch sind, wird ΔE der Ir- und Rh-dotierten Emulsionen dadurch wesentlich weniger verringert. $\Delta E(90\text{ s})$ (Ir-Dotierung) und $\Delta E(90\text{ s})$ und $\Delta E(1\text{ h})$ (Rh-Dotierung) stagnieren sogar auf Typniveau. In diesen Fällen scheint die Latensifikation durch aus Dotierungszentren freigesetzten Elektronen bestimmend zu sein.

ΔE der rotsensibilisierten Emulsionen reagiert überhaupt nicht auf die Erhöhung der Au-Konzentration. Die Reziprozitätscharakteristik ändert sich dagegen deutlich. HIRF wird hervorgerufen und LIRF beseitigt. Es ist absolut unklar, wie dieser Effekt, der in abgeschwächter Form auch bei den undotierten und Rh-dotierten grünsensibilisierten Emulsionen zu beobachten ist, auftreten kann. In der Literatur gibt es keine vergleichbaren Ergebnisse. Da von einem Zustand ohne HIRF ausgegangen wird, müsste durch die Erhöhung der Au-Konzentration die LB-Dispersität zunehmen. Dies widerspricht der allgemeinen Erkenntnis, dass Au die Mindestclustergröße zur Auslösung der Entwicklung verringert (siehe 2.3.4.2). Außerdem gibt es keinen Grund zu der Annahme, dass bei der hier durchgeführten Reifung eine andere Klasse von Reifzentren gebildet wird, die – wie auch immer der Mechanismus ablaufen sollte – dem regulären Goldeffekt entgegenwirken.

Die geringen LB-Empfindlichkeitsanstiege sind mit der Hypothese im Einklang, dass latensifizierende Elektronen durch Rekombination mit oxidierten Farbstoffmolekülen bzw. an Farbstoffmolekülen gefangenen Löchern h^+ verbraucht werden, so dass eine Änderung in der Konzentration solcher Elektronen bis zu einem gewissen Grad ‚gepuffert‘ wird. Dies wird hier angenommen, da Latentbildkeime mit hohem Goldanteil weniger regressionsanfällig sind.

LB-Verhalten und Reziprozitätsfehler aller untersuchter Emulsionen reagieren auf die Erhöhung der Thiosulfatkonzentration viel schwächer als auf eine Erhöhung der Au-Menge. Mit steigender S-Konzentration nimmt die Empfindlichkeit außer bei den Rh-dotierten Emulsionen in allen Fällen um 0,2 bis 0,8 $\log(E \cdot t)$ zu. Die Rh-dotierten Varianten zeigen $-0,8 \log(E \cdot t)$ Empfindlichkeitsrückgang bei allen Belichtungszeiten.

Der unveränderte HIRF und die geringe Abnahme des LIRF deuten darauf hin, dass die Anzahl der Sublatentbildkeime im wesentlichen unverändert ist. Dementsprechend ist auch die Verringerung von ΔE ebenfalls schwach. Nach der Modellvorstellung ist hier also nur der Faktor ‚erhöhte Clustergröße‘ wirksam.

Wenn die Thiosulfatkonzentration weiter erhöht wird, steigt D_{\min} . Im Fall der S*4 blausensibilisierten Emulsion wachsen offensichtlich eine große Anzahl Reifkeime gerade bis knapp unterhalb der Größe, die die Entwicklung auslöst. Durch Belichtung überschreiten sie diese Schwelle leicht und die Empfindlichkeit nimmt um weitere 2 DIN zu. Dem wachsenden Reservoir an Subkeimen, die die Bausteine für die Vergrößerung anderer Cluster nach der Belichtung liefern, wirkt die gleichzeitig wachsende Konzentration großer, stabiler Keime entgegen. Daher ist ΔE der S*4-Emulsion größer als das der S*2-Variante, aber geringer als das der Typreifung.

Warum sich die Langzeitstabilität stärker ändert als die Kurzzeitstabilität, ist schwer verständlich. Eventuell ist die Oxidationsreaktion zu langsam (begrenzte Diffusionsgeschwindigkeit des Oxidationsmittels durch die Gelatineschicht), um schon innerhalb von 90 s Wirkung zu zeigen. Andererseits sollten große Latentbildkeime aber nicht nur weniger anfällig gegen Oxidation, sondern auch gegen thermischen Zerfall und den Angriff von h^+ sein.

Die Ir-dotierten Emulsionen sind schon überreift, bevor D_{\min} so stark ansteigt, dass die Sensitometrie nicht mehr auswertbar ist. Der Rückgang von ΔE kann demselben Prozess, der für den Effekt der Überreifung verantwortlich ist, zugeschrieben werden: sowohl gefangene Elektronen als auch aus temporären Fallen freigesetzte Elektronen rekombinieren mit freien h^+ , so dass sie nicht zu dem nachträglichen Wachstum von Silberclustern beitragen können. Wegen der großen Anzahl von Elektronen, die im Fall der Ir-Dotierung relativ schnell aus den Fallen zurück ins Leitungsband gelangen, sind vermutlich trotzdem noch genügend latensifizierende Elektronen vorhanden. Daher bleibt $\Delta E(90\text{ s})$ auf hohem Niveau.

Bei den grünsensibilisierten undotierten und Rh-dotierten Emulsionen verschiebt die Erhöhung der Thiosulfatkonzentration auf S*4 den Einsatz des HIRF auf 76 s Belichtungszeit, d.h. die LB-Dispersität wird stark erhöht. Bei S*8 ist der Schleier deutlich erhöht ($D_{\min, \text{ undotiert}} = 123$, $D_{\min, \text{ Rh-dotiert}} = 186$), die Empfindlichkeit um 1-2 DIN gesenkt und HIRF sowie LIRF nahezu beseitigt. Im Gegensatz zu diesen Ähnlichkeiten ist die Wirkung auf das LB-Verhalten unterschiedlich: ΔE der undotierten Emulsion bleibt zuerst nahezu unverändert auf dem Typniveau von +40 und steigt dann bei S*8 auf +60. ΔE der Rh-dotierten Emulsionen ist dagegen bei allen Thiosulfatkonzentrationen konstant. $\Delta E(90\text{ s})$ und $\Delta E(1\text{ h})$ entsprechen dem Typniveau, $\Delta E(24\text{ h})$ überschreitet das Typniveau um 35 Punkte.

Bei den undotierten Emulsionen scheint die Größe der dispersen Sublatentbildkeime deutlich unterhalb der Mindestgröße zur Auslösung der Entwicklung zu sein. Demzufolge ist ihr Wachstum während des LB-Intervalls nicht ausreichend, um die Grenze zur Entwickelbarkeit zu überschreiten, solange die S-Menge nicht verachtfacht wird. Wegen des Verlusts von latensifizierenden Elektronen durch Rekombination mit h^+ nimmt ΔE relativ moderat (+40 \rightarrow +60) zu.

Eine andere Erklärung könnte die interne Konkurrenz zwischen Wachstums- und Zerfallsprozessen sein. Angenommen, dass Ag_x die minimale Größe ist, um die Entwicklung in AP94 auszulösen. Dann wird ΔE zunehmen, wenn Ag_{x-1} um ein Silberatom, Ag_{x-2} um zwei Atome usw. vergrößert wird. Durch den Zerfall, aus dem die latensifizierenden Elektronen stammen, werden die Cluster andererseits zu Ag_{x-2} ,

Ag_{x-3} usw. gebleicht. Ag_{x-1} ist also sowohl Quelle latensifizierender Elektronen als auch der Keim, der latensifiziert wird.

Für die Rh-dotierten Emulsionen sind die Vorbedingungen im Hinblick auf die Situation auf der Kristalloberfläche gleich. Die Dotierung übt aber zusätzliche Effekte aus. Durch den Einfang von Elektronen, die aus zerfallenden Clustern freigesetzt werden, entziehen die Dotierungszentren diese dem Prozess zum nachträglichen LB-Wachstum und begrenzen so den LB-Empfindlichkeitsanstieg trotz der erhöhten Subkeimanzahl bei S*8. Wie in 4.1.1.2 dargelegt, sind die Rh-Dotierungszentren temporäre Fallen, aus denen die Elektronen langsam wieder zurück ins Leitungsband injiziert werden. Das Extra an temporär gefangenen Elektronen aus zerfallenden Clustern könnte erklären, wieso $\Delta E(24\text{ h})$ über das Typniveau hinaus ansteigt.

Die gleichzeitige Intensivierung von Au- und S-Reifung ruft vielfältige Effekte hervor. Es gibt keine einheitliche Korrelation mit den Ergebnissen bei separater Erhöhung von Thiosulfat- oder Tetrachloroauratkonzentration.

Die grünsensibilisierten undotierten und Rh-dotierten zeigen mehr und mehr HIRF und Desensibilisierung, je stärker die Au- und S-Mengen erhöht werden. In beiden Fällen wird ΔE in dem gleichen Maße gesenkt, wie durch die Erhöhung der Au-Menge allein. Offenbar wirkt sich die Dispersität nicht aus, da die Latentbildkeime einen höheren Goldanteil aufweisen, so dass sie gegen Oxidation und thermischen Zerfall stabilisiert sind.

$\Delta E(1\text{ h})$ und $\Delta E(24\text{ h})$ der Rh-dotierten Emulsionen sind konstant, weil sie von den unabhängig von der Reifung langsam aus Rh-Fallen freikommenden Elektronen bestimmt werden. $\Delta E(90\text{ s})$ nimmt mit stärkerer Reifung allerdings zu, was den Einfluss der Reifkeimzusammensetzung auf die LB-Stabilität widerspiegelt. Die Verdopplung von Au und S scheint die Latentbild- und Sublatentbildkeime der undotierten Emulsion bereits ausreichend zu stabilisieren, so dass keine weitere Verringerung von ΔE bei (S, Au)*4 und (S, Au)*8 eintritt.

Die blausensibilisierten und die Ir-dotierten grünsensibilisierten Emulsionen zeigen auch Desensibilisierung, aber keine Änderung im Reziprozitätsverhalten. Dies ähnelt ebenfalls den Ergebnissen bei separater Au-Erhöhung, die LB-Stabilität der blausensibilisierten Emulsionen wird aber nur so mäßig wie durch S-Reifung beeinflusst. Der graduelle Anstieg von D_{\min} ($D_{\min, (Au, S)^2} = 106$, $D_{\min, (Au, S)^4} = 115$, $D_{\min, (Au, S)^8} = 118$), zeigt an, dass es ein wachsendes Reservoir an kleinen, nicht-entwickelbaren Silberclustern gibt. Diese zusätzliche Quelle von Komponenten für das Wachstum von Keimen während der LB-Zeit könnte der Verringerung von ΔE durch erhöhte Au-Konzentration entgegenwirken.

Ähnlich wie bei den Rh-dotierten Emulsionen ändert sich ΔE der Ir-dotierten Emulsionen bei Intensivierung der Au- und S-Reifung relativ wenig. Wegen der hohen Freisetzungsgeschwindigkeit wird $\Delta E(90\text{ s})$ vermutlich hauptsächlich durch Elektronen aus Ir-Dotierungszentren verursacht und ist daher von der chemischen Reifung unabhängig. Nach 1 h und 24 h nimmt der Anteil der Elektronen, die von zerfallenden Clustern stammen, zu. Da deren Anzahl auf Grund der starken Reifung abnimmt, sind die ΔE -Werte entsprechend klein.

Die rotsensibilisierten Emulsionen zeigen wiederum besondere Ergebnisse. Dieser Emulsionstyp ist der Einzige, dessen Empfindlichkeit bei Erhöhung von S- und Au-Konzentration zunimmt. Außerdem wird das Fading noch weiter verstärkt.

Der Empfindlichkeitsgewinn zeigt verbesserte Effizienz bei Bildung und Wachstum von Silberclustern an. Dementsprechend gibt es weniger Sublatentbildkeime, aus

deren Zerfall Ag_i^+ und e^- für Latentbildwachstum nach der Belichtung bezogen werden können. Außerdem gibt es weniger Elektronen, die mit an Farbstoffmolekülen gefangenen h^+ rekombinieren. Diese Löcher könnten das beobachtete Fading verursachen, wenn sie frei werden und Latentbildkeime attackieren.

Fazit

Insgesamt erscheint das Modell vom Zwei-Schrittmechanismus Regression/Progression tragfähig, um den Zusammenhang zwischen Reifung und Stabilität der Latentbildkeime zu erklären. Wegen der komplexen Wechselwirkungen mit anderen Emulsionsparametern, über die teilweise Unsicherheit besteht, ist die Interpretation von Einzelergebnissen allerdings kompliziert. Selbst bei einer undotierten Emulsion mit einheitlicher Sensibilisierung und Stabilisierung gibt es keinen schlichten Zusammenhang zwischen Reifmittelmenge und LB-Empfindlichkeitsanstieg, da sowohl Reifkeimgröße als auch -zusammensetzung von Bedeutung sind.

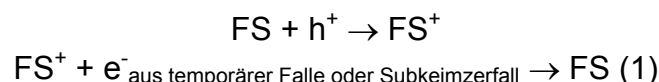
Die vielfältigen Zusammenhänge sind durch das vorhandene Programm für ‚nucleation & growth‘-Simulationen nicht zu erfassen. Die Rechnungen zum Regressionsmodell wurden daher nur im Hinblick auf durch Belichtung entstandene reine Ag_n -Cluster durchgeführt und werden daher im Kapitel 4.2, das sich speziell mit dem Einfluss der Belichtungszeit beschäftigt, näher erläutert.

4.1.3 Sensibilisatorfarbstoffe

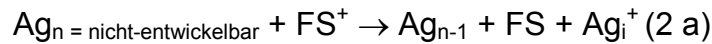
Im vorherigen Kapitel war schon mehrmals aufgefallen, dass rotsensibilisierte Emulsionen im Gegensatz zu ansonsten identischen Emulsionen mit Grünsensibilisierung nur sehr leichten LB-Empfindlichkeitsanstieg oder oft sogar Fading zeigen. Dieser experimentelle Beleg unterstützt die Überlegungen, dass die Sensibilisatorfarbstoffe für die Prozesse, die zum Wachstum von Silberclustern nach der Belichtung führen, von Bedeutung sind.

Im einzelnen sind folgende direkten und indirekten Einflussmöglichkeiten denkbar (siehe auch 2.3.5 und 3.1):

- Langlebige reduzierte Farbstoffradikale geben gemäß dem Mechanismus der spektralen Sensibilisierung von Mitchell und Siegel während des LB-Intervalls Elektronen ins AgX -Leitungsband, die dann verspätet im Elementarprozess umgesetzt werden (Arbeitshypothese C).
- Farbstoffe erhöhen die Interstitialkonzentration und beeinflussen so die Effizienz der Latentbilddbildung, die sich in unterschiedlicher Anzahl und Größe der Ag_n -Keime auswirkt. Dadurch wird das Ausmaß möglicher Regression bestimmt.
- Farbstoffe blockieren durch ihre Adsorption bestimmte Teile der Kristalloberfläche, so dass die Topologie des latenten Bildes und damit möglicherweise dessen Anfälligkeit für Regression beeinflusst wird.
- Farbstoffe können als Fallen für Defektelektronen h^+ wirken. Durch die Rekombination der gefangenen Löcher mit Elektronen aus zerfallenden Subkeimen oder temporären Elektronenfallen wird die Konzentration der für nachträgliches LB-Wachstum zu Verfügung stehenden Elektronen verringert.



- Oxidierte Farbstoffmoleküle können Silbercluster oxidieren, so dass sich die Menge an Ag_i^+ und e^- , die zum Wachstum von anderen Clustern beitragen, erhöht.



Experimente mit Konzentrationsreihen der Blau-, Grün- und Rotfarbstoffe FS 1, FS 2 und FS 3 (Strukturformeln siehe 3.2) an verschiedenen, nach dem Standardrezept gereiften Rohemulsionen dienten dazu herauszufinden, welche(r) der möglichen Einflüsse tatsächlich vorhanden ist. Referenzemulsionen ohne Farbstoff wurden nicht angefertigt, da sie wegen mangelnder Empfindlichkeit nicht auswertbar gewesen wären.

Die meisten Versuche wurden mit dem Grünsensibilisatorfarbstoff FS 2 durchgeführt, da damit der große Satz an bereits vorhandenen unterschiedlich dotierten und gereiften Emulsionen erweitert werden konnte, um eventuell vorhandene Wechselwirkungen zwischen den Emulsionsparametern leichter zu erkennen.

Die Ergebnisse dieser Versuche werden zuerst dargestellt. Darauf folgen die Experimente mit blausensibilisierten Emulsionen ohne Dotierung und mit mittlerer Ir- bzw. Rh-Dotierung. Den Schluss bilden die Resultate der Rotsensibilisatorreihe mit einer undotierten Emulsion.

4.1.3.1 Grünsensibilisatorfarbstoff FS 2

50 bis 800 μmol des Grünsensibilisatorfarbstoffs FS 2 wurden der undotierten Emulsion und den mit 19 bis 190 nmol $Na_2[IrCl_6]$ bzw. 9 bis 38 nmol $Na_3[RhCl_6]$ /mol Ag dotierten Emulsionen zugesetzt. Alle Emulsionen wurden gemäß den Angaben in 3.2 standardgemäß gereift und stabilisiert.

Tabelle 4.10 listet die Empfindlichkeitswerte der diversen Emulsionen auf.

Tabelle 4.10: Empfindlichkeit E der unterschiedlich dotierten Emulsionen mit steigender Grünsensibilisatorfarbstoffmenge (Typreifung)

Menge FS 2 [$\mu\text{mol/mol}$ Ag]	Oberflächenbedeckung (approx.) [%]	E						
		Dotierungsmittel [nmol/mol Ag]						
		-	19 Ir	38 Ir	190 Ir	9 Rh	19 Rh	38 Rh
50	7	0	0	236	0	0	0	0
100	14	644	964	977	457	433	692	903
200	28	1513	1741	1584	1293	1306	1391	1171
400	56	1925	2180	2109	1852	1816	2059	1626
600	84	2108	2289	2258	1969	1868	2111	1744
800	112	2153	2118	2272	2000	1923	2032	1798

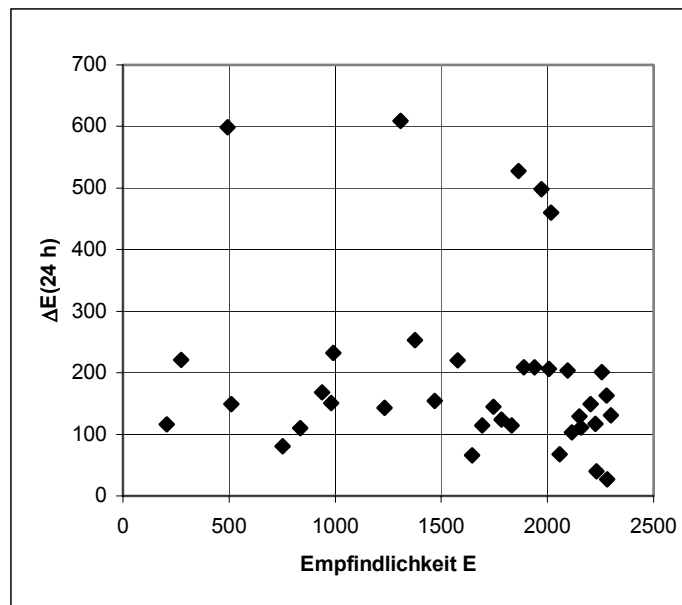


Abb. 4.12: Empfindlichkeiten E und zugehörige LB-Empfindlichkeitsanstiege ΔE diverser grünsensibilisierter Emulsionen (Typreifung, 50-800 $\mu\text{mol FS 2/mol Ag}$)

Wie Diagramm 4.12 zeigt, besteht keine allgemeine Korrelation mit den ΔE -Werten, d.h. es besteht kein Zusammenhang zwischen Quantenempfindlichkeit und LB-Stabilität einer Emulsion.

Die Anzahl der absorbierten Photonen steigt zwar systematisch entsprechend der steigenden Oberflächenbedeckung an, und auch die Menge der vom Farbstoff zum AgX transferierten Elektronen sollte bei allen Emulsionstypen mit identischer Farbstoffkonzentration gleich groß sein. Ob und wie diese dann aber im Elementarprozess zu Latentbildkeimen umgesetzt werden, hängt nicht mehr vom Farbstoff, sondern – bei einheitlicher Reifung, wie hier gegeben – von der Dotierung ab. So sind zum Beispiel alle Rh-dotierten Emulsionen wegen des Verlusts von Fotoelektronen an tiefe Fallen deutlich unempfindlicher als die undotierten Emulsionen.

Auch die Ag_i^+ -Konzentration-erhöhende Wirkung der adsorbierten Farbstoffe hängt prinzipiell von den unterschiedlichen Bedingungen in den verschiedenen dotierten Kristallen ab. Bei stärkerer Kompensation von Überschussladungen an Dotierungszentren durch Silberionenleerstellen ist das Interstitial-Reservoir vorab schon größer, so dass sich eine weitere Erhöhung unter Umständen kaum bemerkbar macht. Da die Empfindlichkeiten erst ab 80 % Oberflächenbedeckung zu stagnieren beginnen oder leicht zurückgehen, scheint die sogenannte Konzentrationsdesensibilisierung durch überhohe Zwischengittersilberionenkonzentration bis dahin keine Bedeutung zu haben. Dies ist durch deren niedrige Ausgangskonzentration in AgCl-Kristallen verständlich.

Da das Reziprozitätsverhalten aller Emulsionen unabhängig von der Konzentration des Grünsensibilisatorfarbstoffes ist, nimmt der Farbstoff also keinen Einfluss auf die unterschiedliche Latentbildbildung (Anzahl, Größe und Topologie der Silbercluster) nach verschiedenen Belichtungszeiten.

Diagramm 4.13 zeigt als Beispiel die Reziprozitätscharakteristiken der undotierten Emulsionen.

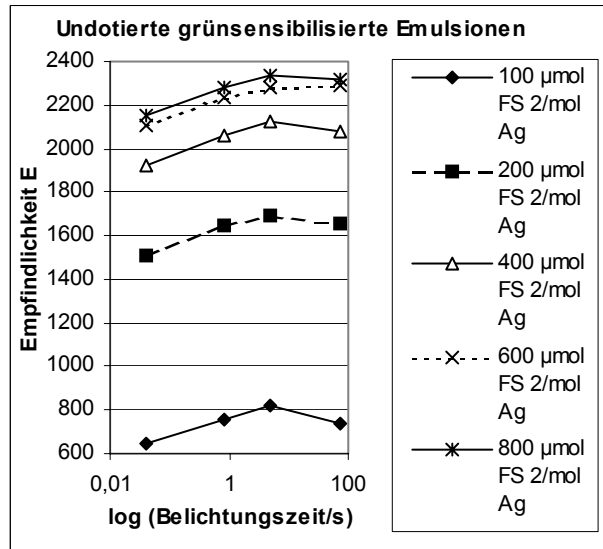


Abb. 4.13: Reziprozitätsverhalten der undotierten Emulsionen mit steigender Grünsensibilisatorfarbstoffmenge (Typreifung)

Da auch die Anzahl der latensifizierender Elektronen bei einer gegebenen Rohemulsion konstant ist, müssen die Bedingungen zu Beginn der LB-Zeit bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen gleich sein. Demnach sind die LB-Empfindlichkeitsanstiege (Diagramme 4.14) allein auf Reaktionen, die nach der Belichtung stattfinden, zurückzuführen.

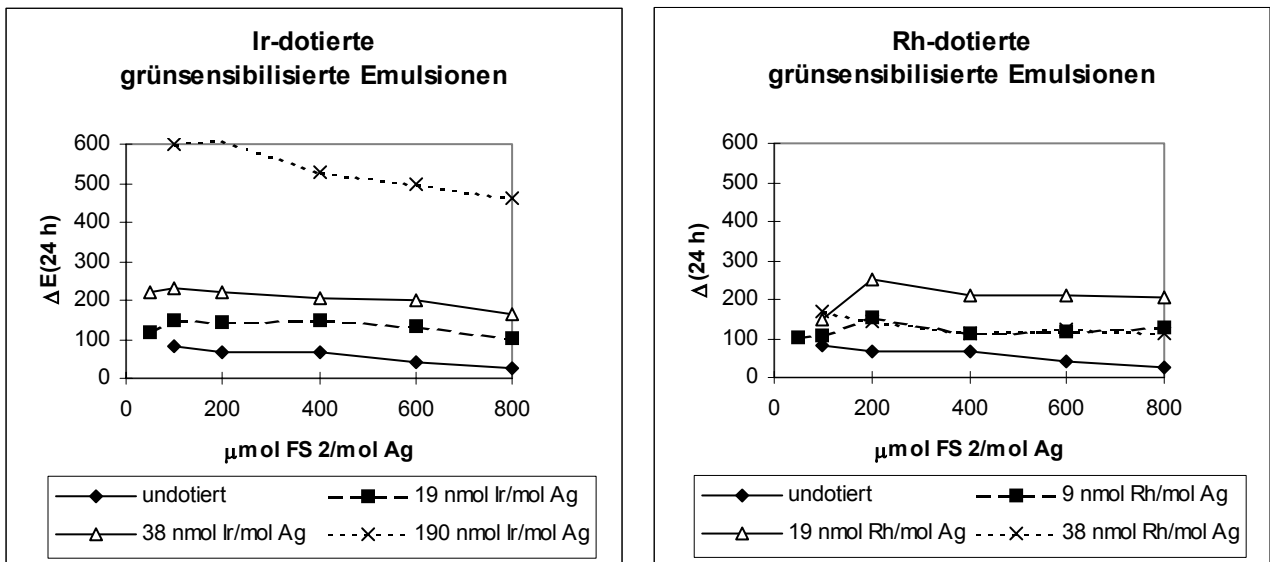


Abb. 4.14: LB-Empfindlichkeitsanstiege ΔE der Ir- und Rh-dotierten Emulsion mit steigender Grünsensibilisatorfarbstoffmenge (Typreifung)

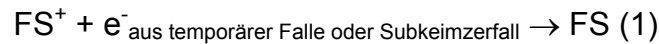
Das Niveau der LB-Empfindlichkeitsanstiege ist abhängig von der Konzentration der Dotierungsmittel gestaffelt (siehe 4.1.1) und wird durch die Variation der Sensibilisatorkonzentration nur relativ wenig verändert.

Bei allen Emulsionen bewirkt die Erhöhung der Farbstoffmenge von 100 bzw. 200 auf 800 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ Ag eine Verringerung von ΔE . Wegen mangelnder Empfindlichkeit

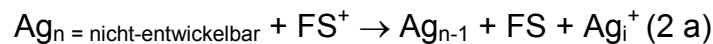
sind die Ergebnisse für 50 µmol FS 2/mol Ag nicht komplett. In den meisten Fällen ist jedoch auch eine (leichte) Verringerung von ΔE festzustellen, wenn die Farbstoffkonzentration von 200 bzw. 100 µmol auf 50 µmol/mol Ag reduziert wird.

Diskussion

Es scheint, dass sich das Gleichgewicht zwischen Reaktion (1), die ΔE verringert,



und den zur Erhöhung von ΔE führenden Reaktionen (2),



in Richtung von Reaktion (1) verschiebt, wenn die Farbstoffkonzentration zunimmt. Da mit Sicherheit weniger Silbercluster als Farbstoffmoleküle auf der Kristalloberfläche vorhanden sind, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron, das zum Beispiel aus einem Dotierungszentrum freigesetzt wird, mit einem oxidierten Farbstoffmolekül bzw. mit einem an einem Farbstoffmolekül gefangenen Loch h^+ ('dye hole') reagiert, offenbar höher, als dass es in einen Silbercluster integriert wird. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass bei zunehmender Größe der Aggregate bei steigender Farbstoffkonzentration die Effizienz der Lochfallenwirkung steigt, da der Einfangsquerschnitt vergrößert wird.

Inwiefern steigende Oberflächenbedeckung die Entstehung von Silberclustern an solchen Stellen der Kristalloberflächen erzwingt, an denen sie leichter einer Regression unterliegen, kann nur spekuliert werden. Es wäre denkbar, dass sie die bevorzugten Ecken und Kanten der Kuben blockieren, so dass wegen der erhöhten Keimbildungsarbeit auf den (100)-Flächen weniger Silbercluster entstehen. Dann würde sich Regression schneller bemerkbar machen. Andererseits ist vorstellbar, dass die Beschränkung auf wenige freie Stellen der Kornoberfläche zu einer Konzentration des Latentbildes führt, was die Regressionsanfälligkeit verringern sollte. Da das Reziprozitätsverhalten von der Farbstoffmenge unabhängig ist, sind diese Effekte aber offenbar nur sehr klein.

Zumindest im Hinblick auf die Langzeit-LB-Stabilität muss die Rolle des Farbstoffs allein auf die indirekte Beeinflussung des Wachstums von Silberclustern zurückzuführen sein. ESR-Messungen der undotierten Emulsion mit unterschiedlichen Oberflächenbedeckungsgraden zeigten keine Unterschiede in der Zerfallskinetik der Farbstoffradikale, die theoretisch durch unterschiedliche Aggregatstrukturen verursacht werden könnten. Die Radikallebensdauer betrug in allen Fällen rund 40 s.

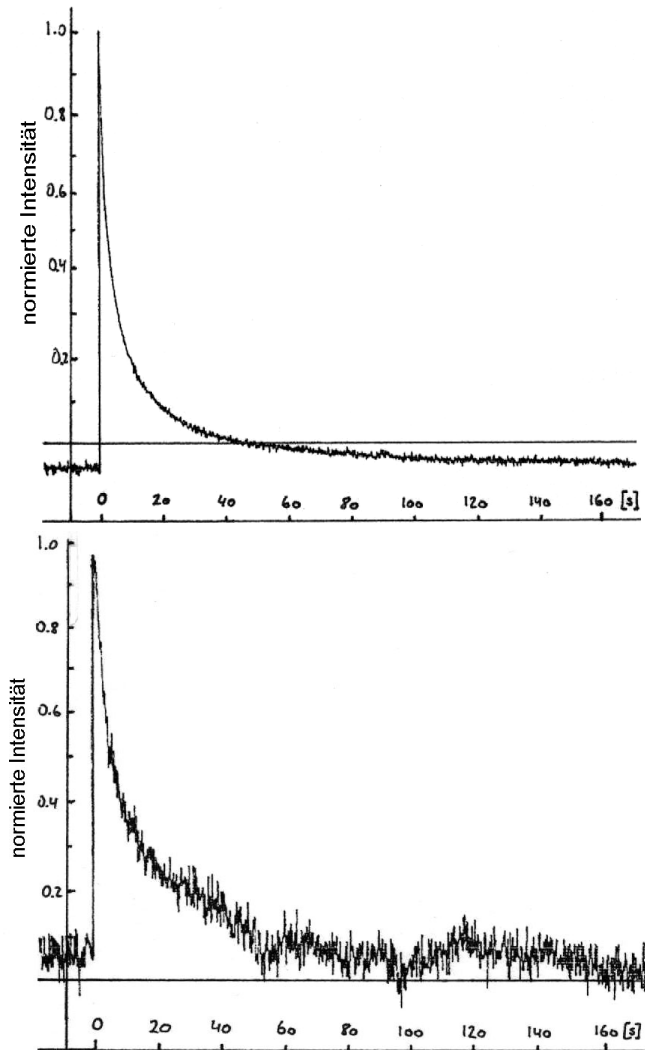


Abb. 4.15: Abklingkurven der Grünsensibilisatorradikale an undotierten Emulsionen (Typreifung), oben: 800 μmol FS 2/mol Ag, unten: 100 μmol FS 2/mol Ag [312]

Das heißt, es besteht keine Korrelation zwischen dem Abklingen des Grünsensibilisatorradikals und dem mehrstündigen, konzentrationsabhängigen Empfindlichkeitsanstieg nach der Belichtung. Die Messungen stützen demnach nicht die Überlegungen von Mitchell, der davon ausgeht, dass die Desaktivierung der sensibilisierenden Spezies zu Empfindlichkeitsanstieg führt.

Ein Teil des LB-Empfindlichkeitsanstiegs innerhalb der ersten Minute nach der Belichtung könnte jedoch so erklärt werden. Allerdings scheint die Lochfallenwirkung von übergeordneter Bedeutung zu sein, da ΔE mit zunehmender Farbstoff-, also auch Radikalkonzentration, abnimmt und nicht ansteigt.

4.1.3.2 Blausensibilisatorfarbstoff FS 1

Die Eigenschaften der blausensibilisierten Emulsionen zeigen große Ähnlichkeit mit den grünsensibilisierten Varianten. Tabelle 4.10 zeigt, dass die Konzentrationsreihe wegen der größeren Korngröße (0,77 statt 0,4 μm , siehe 3.2) der Rohemulsion zwar andere Oberflächenbedeckungsgrade zur Folge hat, der Empfindlichkeitsgewinn endet aber auch hier erst bei 90 %. Der Reziprozitätsfehler ist ebenfalls von der

Farbstoffmenge unabhängig. Abbildung 4.14 zeigt die undotierten Emulsionen als Beispiel.

Tabelle 4.11: Empfindlichkeit E der unterschiedlich dotierten Emulsionen mit steigender Blausensibilisatorfarbstoffmenge (Typreifung)

Menge FS 1 [$\mu\text{mol/mol Ag}$]	Oberflächenbedeckung (approx.) [%]	E		
		Dotierungsmittel [nmol/mol Ag]		
		-	3,7 Ir	3,7 Rh
50	12	745	832	579
100	23	1269	1397	1095
200	45	1644	1746	1513
400	90	1878	1931	1664
600	135	1814	1921	1599
800	180	1762	1894	1588

Auch der Verlauf von ΔE stimmt bei den dotierten Emulsionen mit den Ergebnissen der grünsensibilisierten Emulsionen überein.

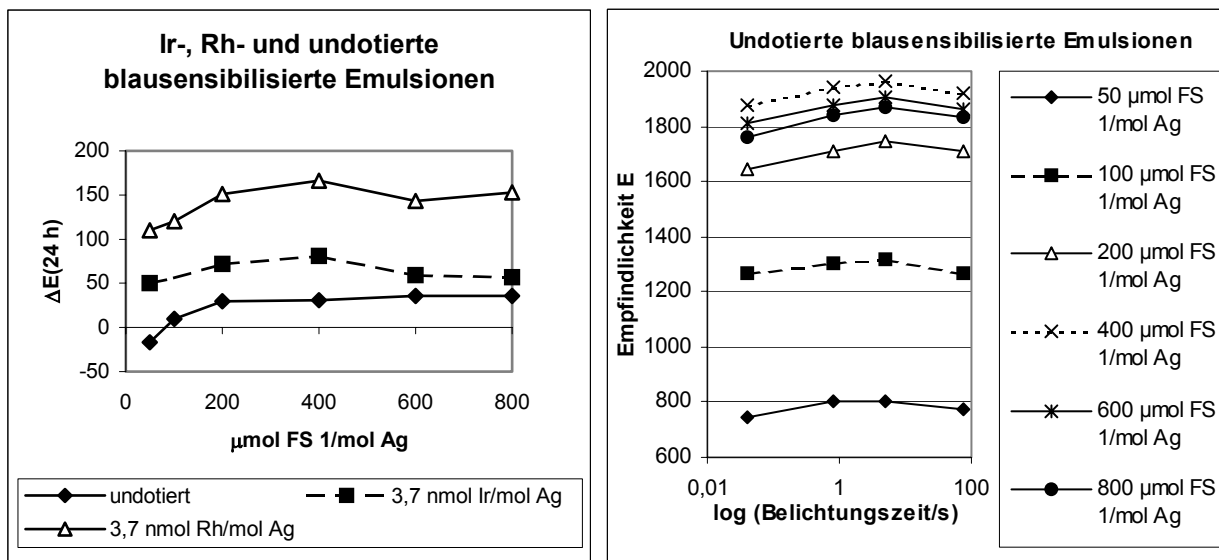


Abb. 4.16: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE und Reziprozitätsverhalten der Emulsionen mit steigender Blausensibilisatorfarbstoffmenge (Typreifung)

Nach einem Maximum bei mittlerer FS-Menge (hier 400 $\mu\text{mol/mol Ag}$) nimmt der LB-Empfindlichkeitsanstieg ab, wenn mehr Sensibilisator zugefügt wird. Wegen des höheren Empfindlichkeitsniveaus der 0,77 μm -Kristalle können auch die mit 50 $\mu\text{mol FS 2/mol Ag}$ sensibilisierten Emulsionen sensitometrisch ausgewertet werden. Daher erscheint die Zunahme von ΔE bei der ersten Erhöhung der Farbstoffmenge hier deutlicher als bei den grünsensibilisierten Emulsionen.

Interessanterweise ist ΔE der Rh-dotierten Emulsionen größer als bei den Ir-dotierten Proben. Dies belegt erneut, dass Rhodiumdotierungszentren nicht ausschließlich als permanente Elektronenfallen fungieren.

Die undotierte Emulsion mit 50 $\mu\text{mol FS 1/mol Ag}$ zeigt als einzige Fading. Bis 200 $\mu\text{mol/mol Ag}$ steigt ΔE dann aber auf Werte im positiven Bereich. Im Gegensatz zu den grünsensibilisierten und den blausensibilisierten dotierten Emulsionen setzt sich dieser Anstieg bis zur höchsten Oberflächenbedeckung fort.

Die ESR-Messungen der verschiedenen Proben zeigten auch hier keine Abhängigkeit der Radikallebensdauern von der Farbstoffmenge. Da die Lebensdauer außerdem nur Bruchteile einer Sekunde beträgt, scheidet eine langanhaltende Sensibilisierungsreaktion nach Hypothese C für den Blausensibilisator FS 1 aus.

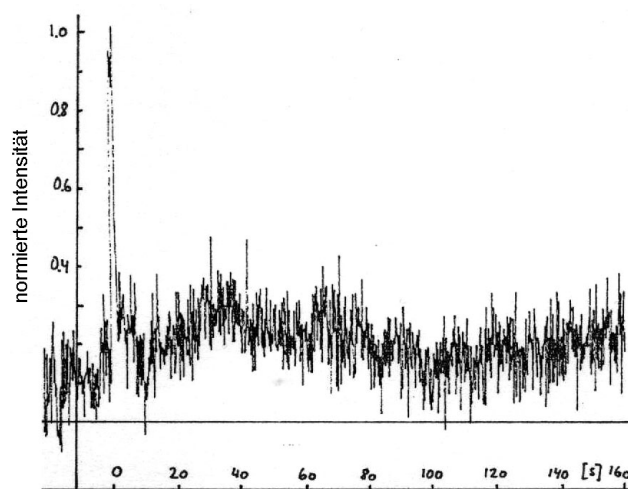


Abb. 4.16: Abklingkurven der Blausensibilisatorradikale an einer undotierten Emulsion (Typreifung), 400 μmol FS 1/mol Ag [312]

Daher werden die Ergebnisse im Rahmen des oben vorgestellten Reaktionsmodells folgendermaßen interpretiert:

Im Fall der dotierten Emulsionen dominiert Reaktion (2) bis zu einer Farbstoffkonzentration von 400 $\mu\text{mol/mol}$ Ag. Bei höheren Mengen nimmt Reaktion (1) mehr und mehr zu, so dass ΔE zunächst bis zum Maximum bei mittlerer FS-Menge ansteigt und dann wieder sinkt.

In Abwesenheit von aus temporären Fallen freigesetzten Elektronen entfällt Reaktion (1). ΔE der undotierten Emulsionen wird daher nur von Reaktion (2) bestimmt. Das Auftreten von LB-Regression zeigt an, dass oxidierte FS 1-Moleküle nicht nur wie FS 2 Sublatentbildkeime, sondern auch entwickelbare Silbercluster oxidieren können.

Die Tatsache, dass das ΔE -Niveau aller blausensibilisierten Emulsionen trotz identischer Konzentration der Dotierungsionen niedriger als bei den grünsensibilisierten Emulsionen ist, unterstützt diese Einschätzung ebenfalls.

Eine andere mögliche Erklärung lautet: wenn irgendwo in einem 0,77 μm -Kubus eine Elektron aus einer temporären Falle freigesetzt wird, ist die Distanz zu einem Sublatentbildkeim auf der Kristalloberfläche wesentlich größer als in einem 0,4 μm -Kubus. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron auf dem Weg zur Oberfläche in einer anderen Falle erneut gefangen wird und nicht zum Anstieg von ΔE beiträgt, höher.

Da sowohl die grün- als auch die blausensibilisierten Emulsionen nur wenig LIRF zeigen, sollten Unterschiede in der Anzahl der Subkeime oder Dispersität des latenten Bildes aber keine große Rolle spielen.

4.1.3.3 Rotsensibilisatorfarbstoff FS 3

Mit dem Rotsensibilisatorfarbstoff FS 3 wurde eine Serie mit der undotierten Rohemulsion angefertigt. Die Farbstoffkonzentration wurde wie in Tabelle 4.12 angegeben zwischen 5 und 200 $\mu\text{mol/mol}$ Ag variiert, die Potenzatorkonzentration war konstant 675 $\mu\text{mol/mol}$ Ag (entspricht etwa 30 % Oberflächenbedeckung).

Tabelle 4.12: Empfindlichkeit E der undotierten Emulsionen mit steigender Rotsensibilisatorfarbstoffmenge (Typreifung)

Menge FS 3 [$\mu\text{mol/mol}$ Ag]	Oberflächenbedeckung (approx.) [%]	E
5	0,25	608
10	0,50	930
20	1,0	1204
50	2,5	1526
75	3,7	1557
100	5,0	1635
200	10	1688

In Übereinstimmung mit den blau- und grünsensibilisierten Emulsionen ist das Reziprozitätsverhalten unabhängig von der Farbstoffmenge. Der ausgeprägte LIRF und die hohe LB-Stabilität treten dagegen nur bei den rotsensibilisierten Emulsionen auf.

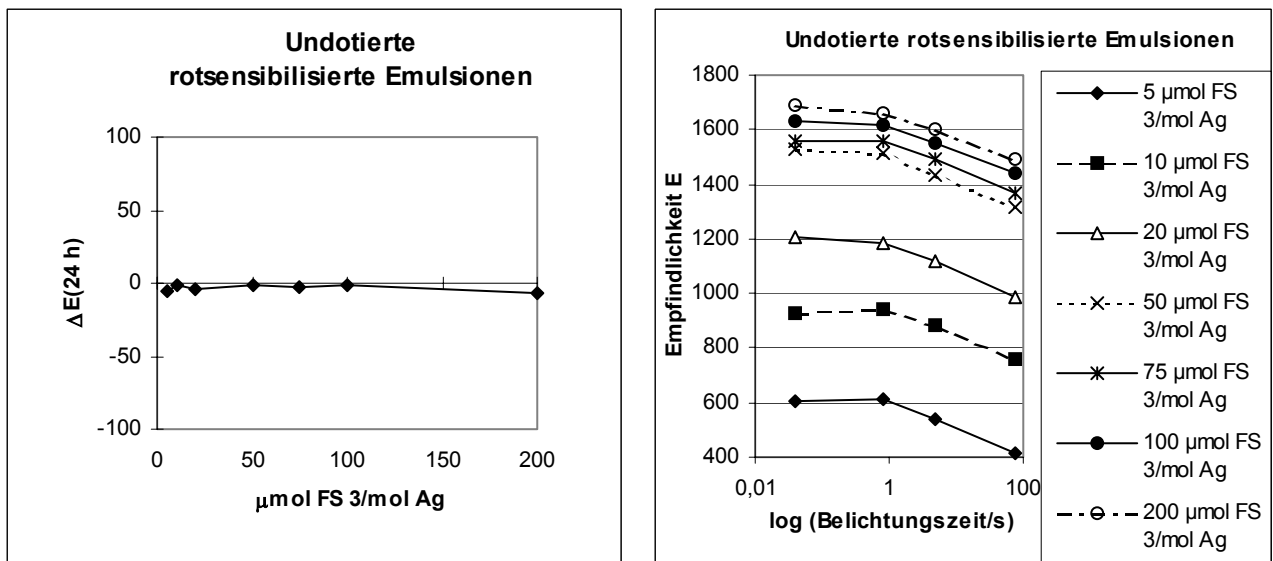


Abb. 4.17: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE und Reziprozitätsverhalten der Emulsionen mit steigender Rotsensibilisatorfarbstoffmenge (Typreifung)

Es ist eine Besonderheit des Rotsensibilisierungssystems, dass es mit sehr kleinen Farbstoffkonzentrationen und nur in Anwesenheit des Potenzators (= Stabilisator 9, Strukturformel siehe 3.2) funktioniert. Obwohl Riester, der Entdecker des Systems, die empfindlichkeitserhöhende Wirkung des Potenzators bereits vor 30 Jahren publizierte [313], ist der Wirkmechanismus bislang unbekannt. Riester selbst stellte die Theorie auf, dass der Potenzator als ‚glue‘ die Haftung des ansonsten schlecht adsorbierenden Farbstoffs an der Kristalloberfläche bewirkt [313, 314]. Dies wurde jedoch durch eigene Adsorptionsmessungen widerlegt (Abb. 4.18) [315].

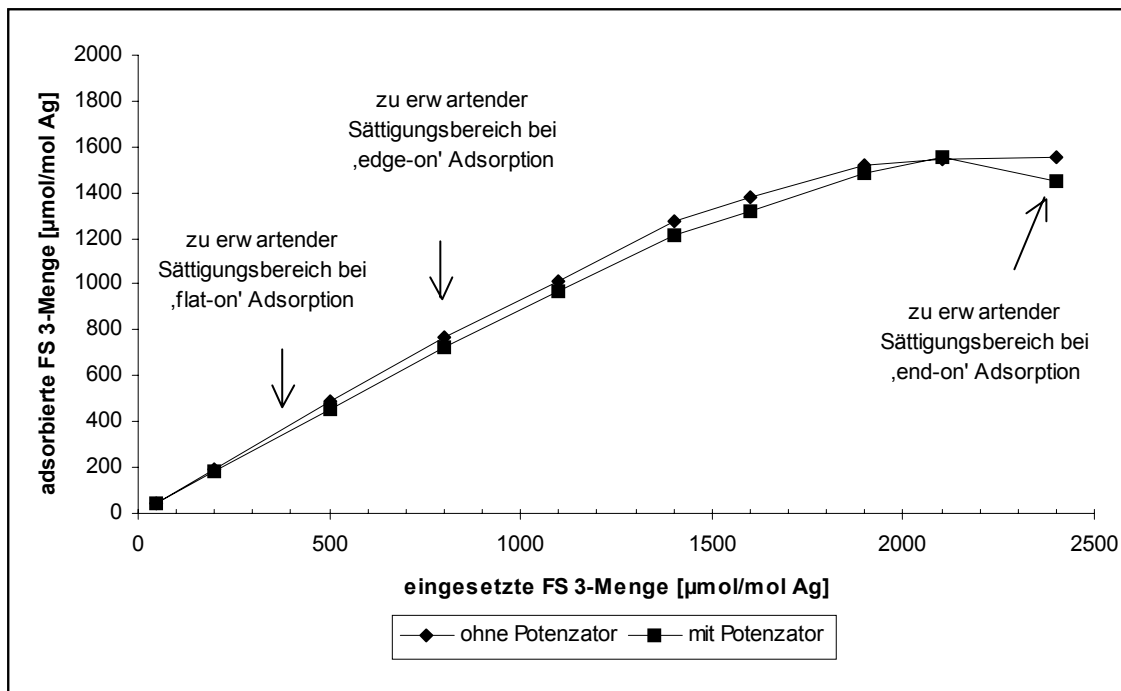


Abb. 4.18: Adsorption von FS 3 mit und ohne Potenzator an AgCl-Kuben

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ist auch festgestellt worden, dass FS 3-Moleküle nicht aggregieren und in ‚end-on‘-Position adsorbieren. Folglich ist die Oberflächenbedeckung im Vergleich zu FS 1 und FS 2 sehr gering, so dass allein aus räumlichen Gründen die Möglichkeiten zu Wechselwirkungen mit der Kristalloberfläche sehr begrenzt sind.

Ein weiterer fester Bestandteil der typgemäßen Sensibilisierung mit FS 3 ist die Zugabe von 220 mmol NaCl/mol Ag nach der Farbstoffzugabe, die bei ansonsten unveränderten Eigenschaften zu einem Empfindlichkeitsgewinn von rund 2 DIN führt. Durch die NaCl-Zugabe steigt der pAg der Emulsion von 7,40 auf 8,55, d.h. die Dichte negativer Chloridionen in Kinklagen auf der Kristalloberfläche nimmt zu. Wie Messungen der Mikrowellenabsorption (Tabelle 4.13) zeigten, nimmt die Fotoelektronenlebensdauer τ_1 zu, da nun entsprechend weniger Silberionen in Kinklagen zum Einfang von Elektronen zu Verfügung stehen. Es werden daher weniger und größere Latentbildkeime gebildet. Der Empfindlichkeitsgewinn kann dann zwanglos mit einer günstigeren Latentbildverteilung bzw. mit größeren und stabileren Silberclustern erklärt werden, die wegen ihrer geringen Regressionsanfälligkeit auch für die niedrigen ΔE -Werte verantwortlich sein könnten. Tatsächlich zeigen aber auch die rotsensibilisierten Emulsionen mit reduzierter NaCl-Menge bzw. ohne NaCl ΔE -Werte um Null. Die Überprüfung dieses Aspekts bei den grünsensibilisierten Emulsionen bestätigte, dass die pAg-Erhöhung zwar die Elektronenlebensdauer verlängert, der LB-Empfindlichkeitsanstieg davon aber unabhängig ist.

Tabelle 4.13: Fotoelektronenlebensdauern [316] und Latentbildstabilität von undotierten Emulsionen mit steigender NaCl-Menge (Typreifung)

NaCl [mmol/mol Ag]	Rotsensibilisierung		Grünsensibilisierung	
	τ_1 [ns]	$\Delta E(24\text{ h})$	τ_1 [ns]	$\Delta E(24\text{ h})$
0	30	-12	30	+28
110	60	-3	60	+27
220	110	+4	90	+25

Unterschiede in der Lebensdauer der Radikale in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration konnten nicht ermittelt werden, da nur bei der Emulsion mit der höchsten FS 3-Menge ein deutliches ESR-Signal erhalten wurde. (Durch Erhöhung der Belichtungsintensität hätte der Signal/Rausch-Abstand verbessert werden können. Da die Aussagekraft von unter unrealistischen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse fraglich ist, wurde darauf verzichtet.) Bei der Emulsion mit 200 μmol FS 3/mol Ag betrug die Radikallebensdauer rund 1 h. Demnach kann es tatsächlich zu der langanhaltenden Sensibilisierungsreaktion aus Hypothese C (siehe 3.1) kommen. Da während 24 h LB-Zeit aber kein Empfindlichkeitsanstieg festzustellen ist, scheint es sich – wegen der geringen Farbstoffkonzentration – um eine vernachlässigbar kleine Menge an Elektronen zu handeln.

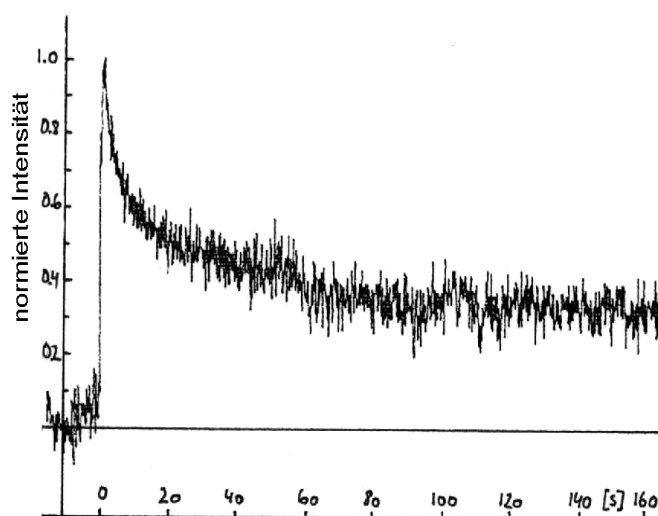


Abb. 4.19: Abklingkurven der Rotsensibilisatorradikale an einer undotierten Emulsion (Typreifung), 200 μmol FS 3/mol Ag [312]

Der ausgeprägte LIRF zeigt an, dass FS 3 als Lochfalle wirkt. Diese Fallen wirken nicht nur im Augenblick der Belichtung als Rekombinationszentren für Fotoelektronen, sondern auch für im Verlauf des LB-Intervalls freigesetzte Elektronen. Im Fall der undotierten Emulsion können diese nur aus zerfallenden Silberclustern stammen. Offenbar ist deren Anzahl wegen der speziellen Eigenschaften der oxidierten FS 3-Moleküle oder ihrer geringen Konzentration sehr gering. Daher liegt ΔE bei Null.

Auch dotierte Emulsionen zeigen einen geringeren Anstieg der Entwickelbarkeit während der LB-Zeit, wenn sie rotsensibilisiert sind. Die relativ kleinen ΔE -Werte in Tabelle 4.14 unterstützen die Theorie, dass ein Teil der aus temporären Fallen freigesetzten Elektronen durch Reaktion mit an Farbstoffmolekülen lokalisierten Löchern h^+ verbraucht wird, anstatt mit Silberionen Sublatentbildkeime zu vergrößern.

Dotierung [nmol/mol Ag]	ΔE (24 h – 1,5 min)
19 Ir	+ 23
38 Ir	+ 63
190 Ir	+ 319
9 Rh	+ 14
19 Rh	+ 59
38 Rh	+ 49

Tabelle 4.14: LB-Empfindlichkeitsanstiege ΔE von unterschiedlich dotierten Emulsionen mit Rotsensibilisierung (Typreifung)

Ob und wenn ja, in welchem Ausmaß der in allen rotsensibilisierten Emulsionen vorhandene Potenzator an der Verringerung von ΔE beteiligt ist, bleibt zunächst offen. Vergleichende Untersuchungen verschiedener Stabilisatoren folgen im nächsten Kapitel.

Fazit

Der Einfluss der spektralen Sensibilisatoren auf die Latentbildstabilität lässt sich über das Gleichgewicht der Rekombinationsreaktion zwischen oxidierten Farbstoffmolekülen FS^+ bzw. an Farbstoffmolekülen gefangenen Löchern h^+ und aus temporären Fallen oder zerfallenden Subkeimen freigesetzten Elektronen einerseits und der Oxidation von Silberclustern durch FS^+ mit anschließendem Einbau der Fragmente in andere Cluster andererseits diskutieren. Über die Beziehungen zwischen Farbstoffstruktur und der spezifischen Wirkung eines Moleküls und seiner Aggregate liegen keine Kenntnisse vor.

Die Experimente geben keinen Hinweis auf einen systematischen Zusammenhang mit der Lebensdauer der Farbstoffradikale. Hypothese C von der langanhaltenden Sensibilisierungsreaktion ist demnach unzutreffend.

4.1.4 Stabilisatoren

Ähnlich wie Sensibilisatorfarbstoffe wirken Stabilisatoren indirekt auf den Elementarprozess ein, indem sie dessen Rahmenbedingungen verändern. Wie im theoretischen Teil 2.3.6 beschrieben, handelt es sich dabei um die Reduzierung der Interstitialkonzentration und die Blockade von Teilen der Kristalloberfläche (AgX , Ag_2S , $AgAuS$, Ag_n) durch Adsorption. Letzteres nimmt auch Einfluss auf den Entwicklungsprozess.

Da Größe und Anzahl von (Sub)latentbildkeimen wichtige Faktoren in dem angenommenen Zwei-Schrittmechanismus Regression/Progression zur Erklärung des LB-Empfindlichkeitsanstiegs sind (Hypothese B, siehe 3.1), wurden Serien mit Mengenvarianten des Typstabilisators (Stabilisator 1) und mit diversen als Stabilisatoren bekannten Substanzen im Austausch für den Typstabilisator durchgeführt. So sollte die Abhängigkeit der Effekte von Konzentration und Struktur der Verbindungen überprüft werden.

Zum Beispiel entsprechend folgender Überlegung: Wenn Empfindlichkeitszentren durch adsorbierte Stabilisatormoleküle deaktiviert werden, entstehen weniger regressionsanfällige Subkeime. Die Latentbildbildung wird auf wenige Stellen konzentriert. ΔE sollte also bei hoher Stabilisatorkonzentration gering sein.

Oder: Die Verlängerung der Induktionsperiode durch Stabilisatoradsorption an Latentbildkeimen führt zur Erhöhung der Mindestkeimgröße zur Auslösung der Entwicklung. Das heißt, die Grenze zwischen Sublatentbild und Latentbild wird verschoben. Dies wirkt sich natürlich auf die Detektion der Veränderungen des latenten Bildes nach der Belichtung aus.

Die geprüften Stabilisatoren (Strukturformeln siehe 3.2) gehören zur Klasse der Phenylmercaptotetrazole (Stabilisatoren 1-5), Mercaptotriazole (Stabilisator 6), Mercaptopyrimidine (Stabilisator 7), Mercaptobenzthiazole (Stabilisator 8, 9), -oxazole (Stabilisator 10) und -imidazole (Stabilisator 11) sowie der Disulfide (Stabilisator 12).

Als Rohemulsionen dienten wie für die Untersuchung der Reifmittelwirkung die undotierten Emulsionen mit Blau-, Grün- und Rotsensibilisierung sowie die grünsensibilisierten Emulsionen mit mittlerer Ir- und Rh-Konzentration.

Da Stabilisatoren und Sensibilisatorfarbstoffe Konkurrenten um Adsorptionsstellen auf der Kristalloberfläche sind und auch Sensibilisatorfarbstoffe die Zwischengittersilberionenkonzentration beeinflussen, war von Wechselwirkungen auszugehen, die so erkennbar werden sollten. Wenn die Art des Dotierungsmittels wechselt, ändern sich die Bedingungen Interstitialkonzentration und Fotoelektronenlebensdauer, in denen ein Stabilisator seine Wirkung entfaltet, grundlegend. Auch das sollte sich sensitometrisch bemerkbar machen.

Bedauerlicherweise gibt es zu den meisten Stabilisatoren sowohl in der Literatur als auch firmenintern kaum physikalische Daten wie zum Beispiel pK_a -Wert oder Dipollänge. Daher ist nicht bekannt, welche Konzentration einer Substanz effektiv bei einem bestimmten Emulsions-pH vorliegt bzw. ob Übereinstimmungen zwischen Molekülgeometrie und AgX-Gitterkonstante vorhanden sind. Die beiden Mercaptoverbindungen Stabilisator 2 und 8 haben zum Beispiel nahezu gleiche Löslichkeitsprodukte (siehe 2.3.6), ihre Säurekonstanten unterscheiden sich aber um Faktor 1000. Demzufolge sind wegen der pH-abhängigen Silbersalzbildung Unterschiede in der Effizienz der Stabilisierung zu erwarten.

Analogieschlüsse von einer bekannten Substanz auf spezielle Derivate sind nur unter großem Vorbehalt möglich, da die Fähigkeit zur Bindung von Silberionen an N- oder S-Positionen empfindlich von der durch Substituenten bestimmten Elektronendichteverteilung im Molekül abhängt.

4.1.4.1 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol (PMT) und Derivate

4.1.4.1.1 Stabilisator 1

Die Komplexität der Wechselwirkungen zeigt sich schon an der Mengenreihe von Stabilisator 1 (1-(m-Acetamidophenyl)-5-mercaptotetrazol, Strukturformel siehe 3.2), die mit fünf verschiedenen Emulsionstypen durchgeführt wurde. Es gibt keine zwei Emulsionen mit identischen Trends bei D_{\min} , Empfindlichkeit E und LB-Empfindlichkeitsänderung ΔE , wenn die Stabilisatormenge erhöht wird.

Tabelle 4.15: Mengenreihen mit Stabilisator 1 (Typreifung)

Dotierung [nmol/mol Ag]	Sensibilisierung	Stabilisator 1 ° Menge	ΔE			D _{min}	E
			90 s*	1 h**	24 h**		
-	Blau (FS 1)	50 %	76	51	37	99	1850
		Typ	86	64	76	103	1851
		200 %	37	43	34	98	1647
-	Grün (FS 2)	50 %	42	43	71	181	2009
		Typ	44	29	37	79	2067
		200 %	52	22	37	78	2086
19 Ir	Grün (FS 2)	50 %	87	71	81	76	2326
		Typ	125	102	96	82	2256
		200 %	19	33	41	77	2258
19 Rh	Grün (FS 2)	50 %	51	88	133	78	1888
		Typ	40	78	148	79	1935
		200 %	17	61	101	77	1939
-	Rot (FS 3)	50 %	14	14	10	85	1436
		Typ	18	2	-1	85	1559
		200 %	29	4	10	84	1680

° Strukturformel siehe 3.2, * Referenz-LB-Zeit: 2 s, ** Referenz-LB-Zeit: 1,5 min

Nach Matsubara et al. [317] beansprucht ein PMT-Molekül 10^{-18} m², wenn es in ‚end-on‘ Position adsorbiert. Demnach führen 50 % der Typmenge, die Typmenge und zweifache Typmenge (167, 334 und 668 μmol/mol Ag) von Stabilisator 1 zu rund 25 %, 50 % und 100 % Oberflächenbedeckung.

Mit Ausnahme der grünsensibilisierten undotierten Emulsion erreichen alle Emulsion bereits mit der kleinsten Stabilisatormenge das bestmögliche Schleierniveau D_{min}. Im Hinblick auf Empfindlichkeit und ΔE reagiert jedoch jede Emulsion individuell auf eine Erhöhung der Konzentration von Stabilisator 1. Es lassen sich drei Gruppen A bis C mit Emulsionen ähnlicher Eigenschaften differenzieren.

Gruppe	Empfindlichkeit E	ΔE
A	sinkt	maximal bei mittlerer Stabilisatormenge
B	steigt leicht	nimmt (nahezu) stetig ab
C	steigt sehr stark	fast konstant, niedriges Niveau

Gruppe A besteht aus den grünsensibilisierten Ir-dotierten und den blausensibilisierten undotierten Emulsionen. Ihre Empfindlichkeit sinkt mit steigender Stabilisatormenge um 0,7 bzw. 2 DIN. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, dass Latentbildung und Entwicklung durch den an der Kristalloberfläche adsorbierten Stabilisator gehemmt werden. Überraschenderweise sinkt die Empfindlichkeit aber nicht stetig, sondern fällt auf bzw. von einem Plateauniveau.

Genauso erstaunlich ist das Maximum von ΔE bei der mittleren Stabilisatormenge. Im Fall der blausensibilisierten Emulsion ist das Maximum um so ausgeprägter, je länger die LB-Zeit ist. Bei doppelter Typmenge sind Kurz- und Langzeit-LB-Empfindlichkeitsanstieg auf demselben Niveau (≈ +38), bei halber Typmenge jedoch ist ΔE(90 s) = +76 zweimal so groß wie ΔE(24 h) = +37. Bei den grünsensibilisierten Emulsionen ist es gerade umgekehrt: konstantes ΔE bei halber Typmenge und LB-Zeit-abhängiges ΔE bei doppelter Typmenge, hier allerdings wird die Kurzzeitstabilität (+19) stärker beeinflusst als die Langzeitstabilität (+41).

Die Rh-dotierten und die undotierten grünsensibilisierten Emulsionen in Gruppe B zeigen einen leichten Empfindlichkeitsanstieg von 0,5 bis 0,75 DIN, wenn mehr Stabilisator 1 zugegeben wird. In vier von sechs Fällen nimmt ΔE gleichzeitig ab. Doch $\Delta E(24\text{ h})$ der Rh-dotierten Emulsion ist – wie bei den Emulsionen in Gruppe A – bei der mittleren Stabilisatormenge maximal. $\Delta E(90\text{ s})$ der undotierten Emulsion nimmt mit steigender Stabilisatorkonzentration leicht zu, was der Gruppe C-Klassifizierung entspricht.

Gruppe C wird allein von den rotsensibilisierten Emulsionen gebildet. Abgesehen von dem geringen Anstieg von $\Delta E(90\text{ s})$ ist der LB-Empfindlichkeitsanstieg bei Erhöhung der Stabilisatorkonzentration nahezu konstant. Das niedrige Niveau von ΔE ($\approx +11$), das nach den Überlegungen in 4.1.3.3 vermutlich auf die Lochfallenwirkung des Sensibilisatorfarbstoffes zurückzuführen ist, ist ebenso bemerkenswert wie der große Empfindlichkeitsgewinn von 2,4 DIN bei der größten Stabilisatorkonzentration.

Es erscheint äußerst unwahrscheinlich, dass eine einzelne Substanz diese vielen verschiedenen Effekte verursacht. Sie spiegeln vielmehr wider, in welchen unterschiedlichen Zuständen sich die Emulsionskristalle auf Grund der unterschiedlichen Dotierung und Sensibilisierung befinden.

4.1.4.1.2 Stabilisatoren 2-5

Die Phenylmercaptotetrazolderivate unterscheiden sich lediglich in den Phenylsubstituenten (Strukturformeln siehe 3.2). Auf Grund der ähnlichen Säurekonstanten sollte die effektive Konzentration der Verbindungen in der Emulsion nahezu gleich sein. Auch bei der Silbersalzbildung sollte es wegen der einheitlichen Mercapto-Gruppe keine starken Unterschiede geben.

Tabelle 4.16: pK_a -Werte der verschiedenen Phenylmercaptotetrazolderivate

	Substituent	$pK_a \pm 0.2$ [336]
PMT (= Stabilisator 2)	-H	5,0
Stabilisator 1	-NH-CO-CH ₃	5,0
Stabilisator 3	-OCH ₃	5,2
Stabilisator 4	-COOH	4,1 / 6,8
Stabilisator 5	-OH	5,3 / 12,1

Trotzdem weichen ihre sensitometrischen Effekte teilweise deutlich voneinander ab.

Tabelle 4.17: Sensitometrie der mit PMT und PMT-Derivaten stabilisierten Emulsionen (Typreinigung)

Dotierung [nmol/mol Ag]	Sensibilisierung	Stabilisator °	ΔE			D_{\min}	E
			90 s*	1 h**	24 h**		
-	Blau (FS 1)	2	103	68	66	96	1901
		1 (Typ)	86	64	76	103	1851
		3	39	69	52	98	1929
		4	65	55	71	101	1951
		5	67	70	66	101	1921
-	Grün (FS 2)	2	41	33	51	141	1995
		1 (Typ)	44	29	37	79	2067
		3	7	32	64	139	1950
		4	54	38	35	80	2196
		5	39	22	31	78	2088
19 Ir	Grün (FS 2)	2	77	56	71	78	2286
		1 (Typ)	125	102	96	82	2256
		3	49	56	61	77	2307
		4	88	47	53	81	2370
		5	19	36	40	76	2268
19 Rh	Grün (FS 2)	2	28	83	113	77	1856
		1 (Typ)	40	78	148	79	1935
		3	26	75	119	77	1875
		4	41	60	114	77	1931
		5	17	64	96	77	1953
-	Rot (FS 3)	2	53	-7	-18	85	1474
		1 (Typ)	18	2	-1	85	1559
		3	12	5	6	86	1503
		4	9	8	9	84	1652
		5	-21	7	6	85	1546

° Strukturformeln siehe 3.2, * Referenz-LB-Zeit: 2 s, ** Referenz-LB-Zeit: 1,5 min

Bis auf die Stabilisatoren 2 und 3 bei den undotierten grünsensibilisierten Emulsionen sind alle Verbindungen als Antischleiermittel wirksam. Ihre Wirkung auf die Emulsionsempfindlichkeiten und ΔE -Werte ist jedoch sehr unterschiedlich. Sie sind auch nicht in die Gruppen A, B oder C von der Konzentrationsreihe des Stabilisators 1 einzuordnen. Es ist keine Korrelation zwischen den physikalischen Eigenschaften (soweit sie bekannt sind, siehe Kapitel 2.3.6 und Tabelle 4.16) und den sensitometrischen Effekten erkennbar.

Verschiedene Emulsionen erreichen ihre maximale und minimale Empfindlichkeit mit unterschiedlichen Stabilisatoren. So beträgt zum Beispiel bei den dotierten grünsensibilisierten Emulsionen die Empfindlichkeitsdifferenz 1 DIN, bei den dotierten grünsensibilisierten Emulsionen beläuft sie sich dagegen auf 2,5 DIN. Grundsätzlich korrelieren Empfindlichkeitsniveau und ΔE nicht. So ist hohe Empfindlichkeit nicht notwendigerweise mit geringem LB-Empfindlichkeitsanstieg verbunden, was wegen der effizienten Latentbildbildung mit wenig Subkeimen erwartet werden könnte.

Sogar der Einfluss der Verbindungen auf die Latentbildstabilität selbst ist uneinheitlich. Es muss zwischen Kurz- und Langzeitstabilität unterschieden werden.

Die Rh-dotierten Emulsionen, die Stabilisator 1 enthalten, zeigen von allen Varianten den höchsten Empfindlichkeitsanstieg nach 24 h LB-Zeit (+148). Mit den Stabilisatoren 2, 3 und 4 wird er um 20 %, mit Stabilisator 5 um ein Drittel reduziert. Im Hinblick auf $\Delta E(1 \text{ h})$ ist Stabilisator 4 genauso wirkungsvoll, er hat aber keinen Einfluss auf

$\Delta E(90 \text{ s})$. Bei Stabilisator 2 ist es umgekehrt: keine Wirkung auf $\Delta E(1 \text{ h})$, aber Verringerung von $\Delta E(90 \text{ s})$ um 30 %. Alle Emulsionen zeigen einen relativ langsamen Anstieg von ΔE über das gesamte 24 h-Intervall. Offenbar wird das LB-Verhalten von der Rh-Dotierung dominiert.

Der LB-Empfindlichkeitsanstieg der Ir-dotierten Emulsionen ist dagegen bereits nach 90 s fast abgeschlossen. $\Delta E(90 \text{ s})$ der Emulsionen mit Stabilisator 1 bzw. 4 ist sogar größer als $\Delta E(24 \text{ h})$: +125 gegenüber +96 bzw. +88 gegenüber +53. Dies könnte auf gleichzeitig ablaufende Fading-Reaktionen hinweisen. Warum aber solche Reaktionen nicht in allen Fällen gleich stark ausgeprägt sind, bleibt fraglich. Die undotierten blau- und rotsensibilisierten Emulsionen zeigen zum Beispiel auch einen Rückgang von ΔE zwischen 90 s und 24 h LB-Zeit, wenn sie mit Stabilisator 2 versetzt werden, mit Stabilisator 1 und 4 ist ΔE jedoch nahezu konstant.

4.1.4.2 Mercaptotriazol- und Mercaptopyrimidinderivate (Stabilisatoren 6-7)

In Tabelle 4.18 sind die sensitometrischen Ergebnisse der Reifungen mit Zusatz von Stabilisator 6 (1-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol) und Stabilisator 7 (2-Mercapto-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin) (Strukturformeln siehe 3.2) zusammengestellt.

Tabelle 4.18: Sensitometrie der mit Mercaptotriazol- und Mercaptopyrimidinderivaten stabilisierten Emulsionen (Typreifung)

Dotierung [nmol/mol Ag]	Sensibilisierung	Stabilisator °	ΔE			D_{\min}	E
			90 s*	1 h**	24 h**		
-	Blau (FS 1)	1 (Typ)	86	64	76	103	1851
		6	56	30	22	100	1642
		7	87	48	38	105	1808
-	Grün (FS 2)	1 (Typ)	44	29	37	79	2067
		6	42	28	49	90	2158
		7	-13	26	53	138	1895
19 Ir	Grün (FS 2)	1 (Typ)	125	102	96	82	2256
		6	168	81	84	86	2335
		7	156	86	105	79	2272
19 Rh	Grün (FS 2)	1 (Typ)	40	78	148	79	1935
		6	7	80	145	80	1981
		7	26	109	186	83	1687
-	Rot (FS 3)	1 (Typ)	18	2	-1	85	1559
		6	25	9	3	86	1741
		7	-11	3	3	88	1448

° Strukturformeln siehe 3.2, * Referenz-LB-Zeit: 2 s, ** Referenz-LB-Zeit: 1,5 min

Stabilisator 6 reduziert die Empfindlichkeit der undotierten blausensibilisierten Emulsion im Vergleich zur Typstabilisierung um 2 DIN. Bei allen anderen Emulsionen ruft die Verbindung dagegen Empfindlichkeitsgewinne von 0,5 bis 1,8 DIN hervor. Auch die Wirkung auf die Latentbildstabilität ist uneinheitlich: Verringerung von $\Delta E(90 \text{ s}, 1 \text{ h}, 24 \text{ h})$ der blausensibilisierten Emulsion, Verringerung von $\Delta E(90 \text{ s})$, aber keine Änderung in der Langzeit-LB-Stabilität bei der Rh-dotierten Emulsion und Erhöhung von $\Delta E(90 \text{ s})$ bei der Ir-dotierten Emulsion.

Stabilisator 7 verursacht im allgemeinen starke Empfindlichkeitsrückgänge von 0,4 bis 2,4 DIN, die Empfindlichkeit der Ir-dotierten Emulsion wird aber leicht erhöht. $\Delta E(90\text{ s})$ wird in einigen Fällen reduziert (Rh-dotierte Emulsion) oder in Fading umgekehrt (grün- und rotsensibilisierte Emulsionen ohne Dotierung) und in einem anderen Fall erhöht (Ir-dotierte Emulsion). Die Langzeit-LB-Stabilität zeigt ebenfalls keinen einheitlichen Trend: $\Delta E(1\text{ h}, 24\text{ h})$ der rotsensibilisierten Emulsionen ist gegenüber der Typstabilisierung unverändert, $\Delta E(24\text{ h})$ der blausensibilisierten Emulsion halbiert und $\Delta E(24\text{ h})$ der anderen Emulsionen erhöht. Interessanterweise ist dieser Effekt bei der undotierten grünsensibilisierten Emulsion, die die stärkste Reduzierung von $\Delta E(90\text{ s})$ zeigt, am deutlichsten ausgeprägt. Dies legt die Idee nahe, dass Stabilisator 7 die Prozesse, die zum Wachstum von Silberclustern nach der Belichtung führen, verlangsamt, aber nicht endgültig stoppt. Offensichtlich scheitert diese Theorie sofort bei dem Versuch, die Ergebnisse der blausensibilisierten Emulsion zu erklären.

Obwohl die Wirkung der Mercaptotriazol- (Stabilisator 6) und Mercaptoprimidin-derivate (Stabilisator 7) nach den Ergebnissen von Ly (siehe 2.3.6) auf Komplexbildung mit freien Silberionen in der Gelatinelösung und nicht wie bei PMT und seinen Derivaten auf Adsorption an der Kristalloberfläche beruht, zeigen sie doch bezüglich D_{\min} , Empfindlichkeit und Latentbildstabilität gleich starke Effekte. Insgesamt lassen sich eher die unterschiedlichen Wirkungen der Dotierungsmittel und Sensibilisatorfarbstoffe identifizieren als charakteristische Eigenschaften der Stabilisatorverbindungen.

4.1.4.3 Anellierte Heterocyclen (Stabilisatoren 8-12)

In Anbetracht der Ergebnisse mit den anderen Stabilisatorverbindungen ist es nicht mehr überraschend, dass auch die verschiedenen anellierten Heterocyclen keine systematische Ordnung zeigen, die leicht zu interpretieren wäre. Die geprüften Verbindungen waren 2-Mercaptobenzthiazol (Stabilisator 8), 2-Mercapto-benzthiazol-5-sulfonsäure(4-chloro-phenyl)-amid (Stabilisator 9), 2-Mercapto-4-sulfo-6-chloro-benzoxazol (Stabilisator 10), 2-Mercapto-5-sulfo-benzimidazol (Stabilisator 11) und 2,2'-Dithio-di-3-phenylindol) (Stabilisator 12) (Strukturformeln siehe 3.2).

Tabelle 4.19: Sensitometrie der mit anellierten Heterocyclen stabilisierten Emulsionen (Typreinigung)

Dotierung [nmol/mol Ag]	Sensibilisierung	Stabilisator °	ΔE			D _{min}	E
			90 s*	1 h**	24 h**		
-	Blau (FS 1)	1 (Typ)	86	64	76	103	1851
		8	73	39	41	109	1806
		9	61	33	29	104	1760
		10	21	33	22	96	1385
		11	71	52	44	98	1362
		12	16	-10	-40	120	1540
-	Grün (FS 2)	1 (Typ)	44	29	37	79	2067
		8	10	9	24	81	2006
		9	19	44	38	95	1901
		10	33	43	64	84	2141
		11	37	57	60	79	1995
		12	4	26	19	208	1900
19 Ir	Grün (FS 2)	1 (Typ)	125	102	96	82	2256
		8	70	63	54	79	2194
		9	151	64	65	79	2250
		10	171	119	119	88	2276
		11	165	101	95	84	2141
		12	7	7	-12	87	1822
19 Rh	Grün (FS 2)	1 (Typ)	40	78	148	79	1935
		8	-2	61	126	78	1795
		9	15	93	148	77	1739
		10	34	79	151	78	1899
		11	37	91	159	79	1744
		12	9	50	95	146	1711
-	Rot (FS 3)	1 (Typ)	18	2	-1	85	1559
		8	2	8	-2	85	1530
		9	Keine Versuche, da als Potenzator Teil des Sensibilisierungssystems (siehe 4.1.3.3)				
		10	0	-1	-5	85	1459
		11	-17	7	9	86	1503
		12	23	5	-7	86	1073

° Strukturformeln siehe 3.2, * Referenz-LB-Zeit: 2 s, ** Referenz-LB-Zeit: 1,5 min

Wenn der Typstabilisator ausgetauscht wird, treten Empfindlichkeitsverluste von bis zu 5 DIN auf. Abgesehen von den blausensibilisierten Emulsionen mit den Stabilisatoren 10 und 11 zeigt in einem Emulsionsset mit identischer Rohemulsion immer die Emulsion mit Stabilisator 12 die niedrigste Empfindlichkeit. Trotzdem ist Stabilisator 12 der Einzige, der in drei von fünf Fällen als Antischleiermittel versagt. Offenbar basiert die Wirkung dieser Substanz auf einem völlig anderen Mechanismus.

Stabilisator 9 produziert bei den grünsensibilisierten undotierten und Rh-dotierten Emulsionen etwa den gleichen Empfindlichkeitsrückgang wie Stabilisator 12, die Verringerung von ΔE ist aber bei weitem nicht so ausgeprägt. ΔE(90 s) wird zwar auch deutlich verringert, ΔE(24 h) entspricht aber genau dem Typwert. Die Ir-dotierten Emulsionen werden durch Stabilisator 9 nicht stärker desensibilisiert als durch den Typstabilisator, dessen Empfindlichkeitsniveau nur von Stabilisator 10 bei den undotierten und Ir-dotierten Emulsionen unterschritten wird.

Einmal mehr demonstrieren die niedrigen LB-Empfindlichkeitsanstiege der rotsensibilisierten Emulsionen, die von der Art des Stabilisators unabhängig sind, den beherrschenden Einfluss des Sensibilisierungssystems aus Farbstoff 3 und Stabilisator 9 als Potenzator. Da dieser für die effektive Sensibilisierung unerlässlich ist, kann nicht geklärt werden, zu welchen Teilen der Effekt dem Pentamethin und dem Stabilisator zuzuordnen ist.

Die Reziprozitätscharakteristiken der verschiedenen Stabilisatorvarianten werden hier nicht vorgestellt, da ihre Auswertung keine Hinweise ergab, die zum Verständnis der LB-Resultate hilfreich sind.

Fazit

Insgesamt ist die Zusammenfassung der Resultate sehr ernüchternd.

- Es ist keine Regel erkennbar, nach der Kurz- und Langzeit-LB-Stabilität und Empfindlichkeit miteinander in Beziehung stehen.
- Eine bestimmte Substanz ruft bei Emulsionen mit verschiedenen Dotierungen und/oder Sensibilisierungen Effekte in unterschiedlicher Stärke oder teilweise gegensätzliche Effekte hervor.
- Verschiedene Verbindungen können identische Wirkung auf eine bestimmte sensitometrische Größe, z.B. auf die Empfindlichkeit E, haben und gleichzeitig eine andere Eigenschaft, z.B. die Langzeit-LB-Stabilität, völlig unterschiedlich beeinflussen.
- Die Wirkung der Substanzen wird nicht von der Bildung schwerstlöslicher Mercaptidsilbersalze ($pK_{sp, Ag-PMT} = 14,5$ [231]) dominiert. Die gesuchten Struktur-Wirkungsbeziehungen, geschweige denn die zugrundeliegenden Mechanismen, konnten wegen der Vielzahl unbekannter Wechselwirkungen mit den dotierten, chemisch und spektral sensibilisierten AgX-Kristallen und wegen des Mangels an physikalischen Daten über die spezifische Struktur der Stabilisatormoleküle nicht aufgeklärt werden.

4.1.5 KBr

Die Untersuchung der Bromidkonvertierung wurde im Hinblick auf die Bestätigung der Arbeitshypothese B ‚Silberclusterwachstum nach der Belichtung durch Zwei-Schrittmechanismus Regression/Progression‘ (siehe 3.1) durchgeführt. Da die Entstehung des latenten Bildes bekanntermaßen auf die konvertierten Bereiche der Kristalle konzentriert ist (siehe 2.3.7), sollten die Emulsionen weniger regressionsanfällige, kleine Subkeime aufweisen, deren Fragmente Ag^+ und e^- die notwendige Voraussetzung für das Wachstum anderer Cluster darstellen, und daher geringere LB-Empfindlichkeitsanstiege zeigen.

Durch die Prüfung an dem bekannten Set aus undotierten blau-, grün- und rotsensibilisierten Emulsionen und grünsensibilisierten Emulsionen mit mittlerer Ir- und Rh-Konzentration sollten eventuell vorhandene Wechselwirkungen mit Dotierung und/oder spektraler Sensibilisierung erfasst werden.

In Tabelle 4.20 ist zu sehen, dass ΔE der blau- und grünsensibilisierten Emulsionen tatsächlich abnimmt, wenn ihnen KBr zugesetzt wird.

Tabelle 4.20: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE der konvertierten Emulsionen (Typreifung)

Dotierung [nmol/mol Ag]	Sensibilisierung	LB- Zeit	ΔE			
			Bromidkonzentration [mol%]			
			0	0,25	0,5	1,0
-	Blau (FS 1)	90 s*	+75	+50	+77	+73
		1 h**	+79	+51	+30	+38
		24 h**	+108	+53	+33	+49
-	Grün (FS 2)	90 s*	+32	+15	+16	+22
		1 h**	+26	+15	+12	0
		24 h**	+34	+10	+10	-2
19 Ir	Grün (FS 2)	90 s*	+115	+85	+90	+2
		1 h**	+103	+91	+82	+27
		24 h**	+94	+83	+85	+24
19 Rh	Grün (FS 2)	90 s*	+32	+51	+4	+15
		1 h**	+68	+55	+64	+45
		24 h**	+141	+120	+152	+109
-	Rot (FS 3)	90 s*	+15	+4	***	-9
		1 h**	+8	+10	+10	+9
		24 h**	-6	+12	+6	+4

* Referenz-LB-Zeit: 2 s, ** Referenz-LB-Zeit: 1,5 min, *** keine Auswertung wegen beschädigter Probe

Während 1 mol% Bromid bei den undotierten und Ir-dotierten Emulsionen sowohl den Empfindlichkeitsanstieg nach 1 h als auch nach 24 h LB-Zeit deutlich senkt, bleibt $\Delta E(24 \text{ h})$ der Rh-dotierten Emulsionen auf hohem Niveau. Das relativ spät, nach der ersten Stunde des LB-Intervalls auftretende Silberclusterwachstum ist der Latensifikation durch aus Rh-Dotierungszentren freigesetzten Elektronen zuzuschreiben. Dieser Mechanismus, der in 4.1.1 erläutert wurde, ist wegen der räumlichen Trennung der dotierten von den konvertierten Kristallbereichen in erster Linie von der Bromidkonvertierung unabhängig. Dies entspricht den Ergebnissen der Emulsionen mit Variationen von anderen Parametern wie chemischer Reifung und Stabilisierung, die auf der Kristalloberfläche wirken. Da die Ir-Dotierungszentren die gefangenen Fotoelektronen relativ schnell zurück ins Leitungsband injizieren, braucht es 1 mol% Bromid, um eine so starke Differenzierung zwischen möglichen Keimbildungsstellen hervorzurufen, dass nur noch wenige Subkeime entstehen.

Bei den rotsensibilisierten Emulsionen setzt sich, wie in den Versuchsserien zuvor, die Wirkung des Sensibilisierungssystems durch (siehe 4.1.3.3). Das ΔE -Niveau ist unabhängig von der KBr-Konzentration äußerst niedrig.

Auch die Kurzzeit-LB-Stabilität wird durch Bromidkonvertierung verbessert, bei den undotierten blau- und grünsensibilisierten Emulsionen allerdings weniger wirkungsvoll. Interessanterweise sind es diese beiden Emulsionstypen, die auch ein abweichendes Reziprozitätsverhalten (Abb. 4.20) zeigen.

Während die Reziprozitätsfehler der Ir- und Rh-dotierten grünsensibilisierten Emulsionen von der Bromidkonzentration unabhängig sind, führt verstärkte Konvertierung bei den undotierten blau- und grünsensibilisierten Emulsionen zur Verringerung oder nahezu vollständigen Beseitigung des HIRF. Dies belegt, dass die Bromidkonvertierung tatsächlich die Latentbildbildung konzentriert.

Bei den dotierten Varianten und den rotsensibilisierten Emulsionen kommt dieser Effekt nicht zum Tragen. Der Verlauf der Reziprozitätskurven ist unverändert, sie sind jedoch über den ganzen Belichtungszeiten Bereich um +1 bis +4 DIN ver-

schoben. Ir-Dotierung und Rotsensibilisierung führen bereits zu optimaler Latentbilddbildung bei kurzen Belichtungszeiten, die durch die Konvertierung nicht verbessert wird. Bei den Rh-dotierten Emulsionen entziehen tiefe Fallen die Fotoelektronen dem Elementarprozess für längere Zeit, so dass der Bromideffekt ‚Dispersitätsverringerng‘ nicht zur Wirkung kommen kann.

Der Empfindlichkeitszuwachs durch die Konvertierung ist vermutlich auf die Erhöhung der Zwischengittersilberionenkonzentration durch die AgBrCl-Mischphasen zurückzuführen. In Anbetracht der geringen Interstitialkonzentration in AgCl-Kristallen kann dies im HICD-LICD-Modell (siehe 2.1.1) als Verschiebung von einem Zustand mit ‚Low Interstitial Concentration Desensitization‘ hin zur optimalen Konzentration interpretiert werden.

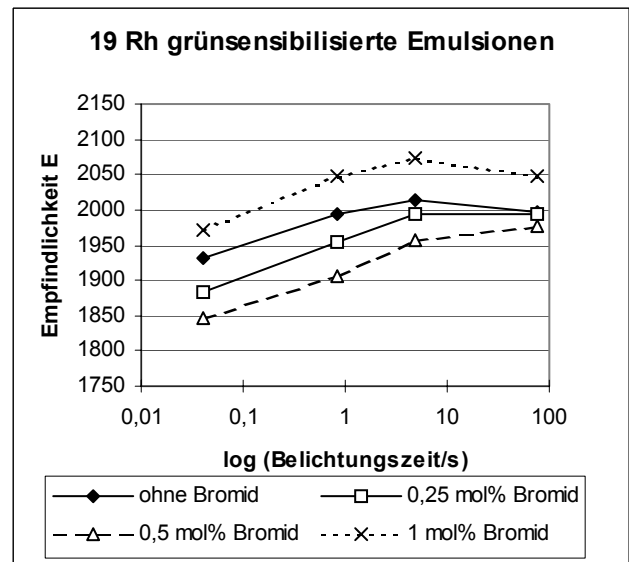
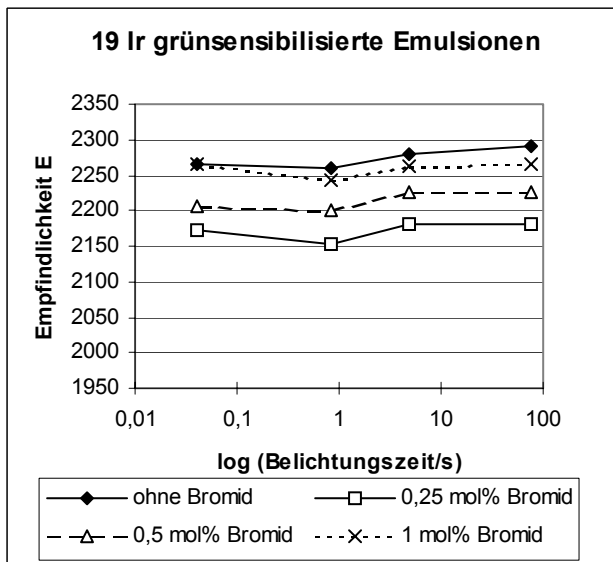
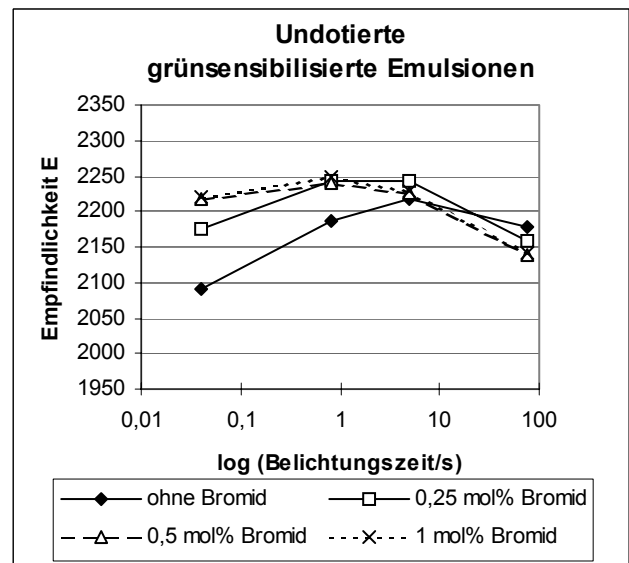
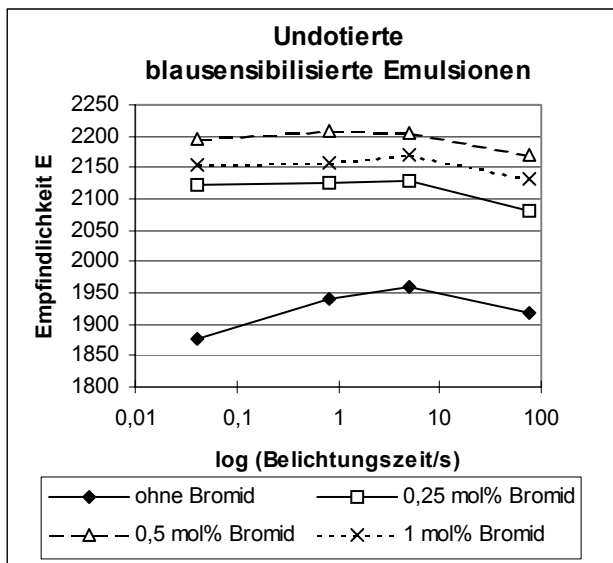


Abb. 4.20 a: Reziprozitätsverhalten der blau- und grünsensibilisierten Emulsionen mit Konvertierung

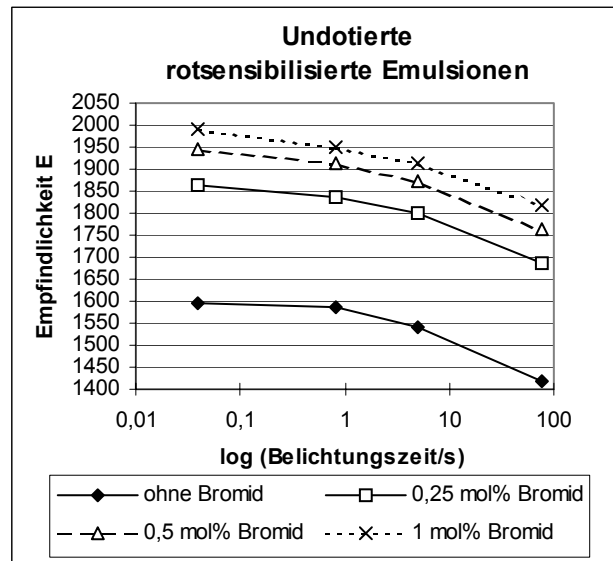


Abb. 4.20 b: Reziprozitätsverhalten der rotsensibilisierten Emulsionen mit Konvertierung

Fazit

Die Reduzierung des LB-Empfindlichkeitsanstiegs durch Bromidkonvertierung bei der überwiegenden Zahl der geprüften Emulsionen wird als Beleg für den Zwei-Schrittmechanismus Regression/Progression (Hypothese B, siehe 3.1) gewertet. Einzelergebnisse sind jedoch nicht immer zur Bestätigung heranzuziehen, da sie durch die Einflüsse anderer Emulsionsparameter, insbesondere Dotierung und spektrale Sensibilisierung, dominiert sein können.

4.2 Einfluss der Belichtungszeit

Die Untersuchung der verschiedenen Emulsionsparameter hat mehrfach Hinweise erbracht, dass ein Teil des Silberclusterwachstums während der LB-Zeit durch Ag^+ und e^- aus zerfallenden Subkeimen gespeist wird. Als zweiter wesentlicher Faktor, der neben den Kristalleigenschaften die Latentbilddispersität und damit die Anzahl der möglicherweise zerfallenden Silbercluster bestimmt, wurde die Belichtungszeit untersucht.

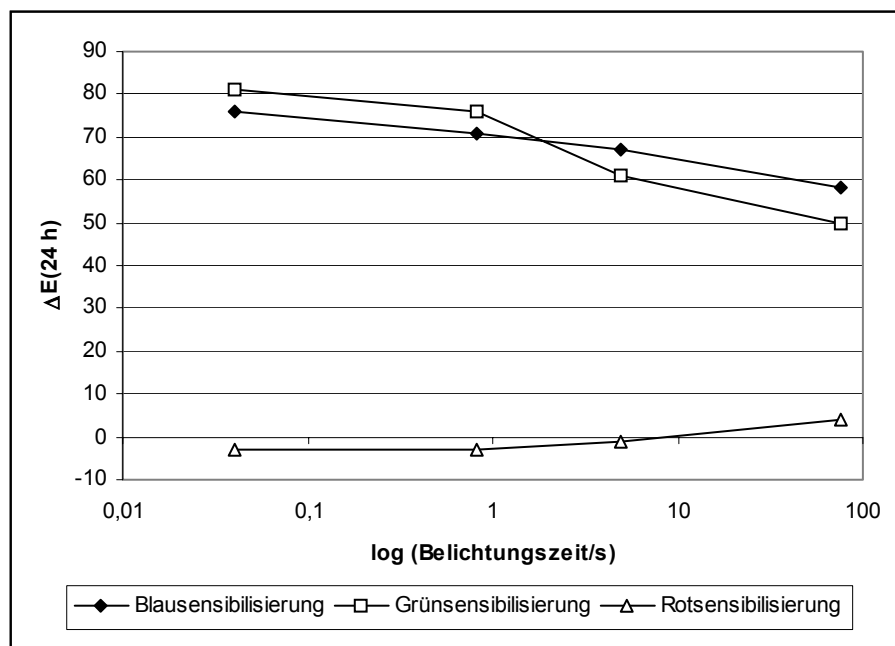


Abb. 4.21: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE unterschiedlich spektral sensibilisierter undotierter Emulsionen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit

Diagramm 4.21 stellt die Ergebnisse der Versuche dar, die mit standardgemäß gereiften undotierten blau-, grün- und rotsensibilisierten Emulsionen am Schwarzschildsensitometer durchgeführt wurden.

Die blau- und grünsensibilisierten Emulsionen zeigen die mit zunehmender Dispersität bei Hochintensitätsbelichtung erwartete Erhöhung des LB-Empfindlichkeitsanstiegs.

ΔE der rotsensibilisierten Emulsionen liegt unabhängig von der Belichtungszeit bei Null. (Der Unterschied zwischen den Werten ist zu gering, um daraus einen Trend abzulesen.) Hier setzt sich also auch, wie zuvor in 4.1 für verschiedene Emulsionsvarianten beschrieben, der Einfluss der Rotsensibilisierung durch.

Weitere Experimente mit 1 μs Belichtungszeit, die am EG&G Sensitometer unter 50 % r.F. Bedingungen mit grünsensibilisierten Ir- und Rh-dotierten sowie undotierten Emulsionen gemacht wurden, bestätigen ebenfalls den Zusammenhang zwischen Größe und Stabilität der Latentbildkeime.

Die nachfolgenden Diagramme zeigen, dass der LB-Empfindlichkeitsanstieg nach Blitzbelichtung bei den undotierten und den Rh-dotierten Emulsionen im Vergleich zu ΔE nach 1 s Belichtungszeit in der Regel deutlich erhöht ist. Bei den Ir-dotierten Emulsionen gilt dies nur bei der kleinsten Dotierungsmittelkonzentration. Die höheren Ir-Konzentrationen stellen offenbar eine so große Anzahl temporärer Elektronenfallen

zu Verfügung, dass auch nach der extremen Hochintensitätsbelichtung die Latentbilddispersität nicht wesentlich ansteigt. Der Latensifikationsprozess ist dann der gleiche wie nach 1 s Belichtungszeit.

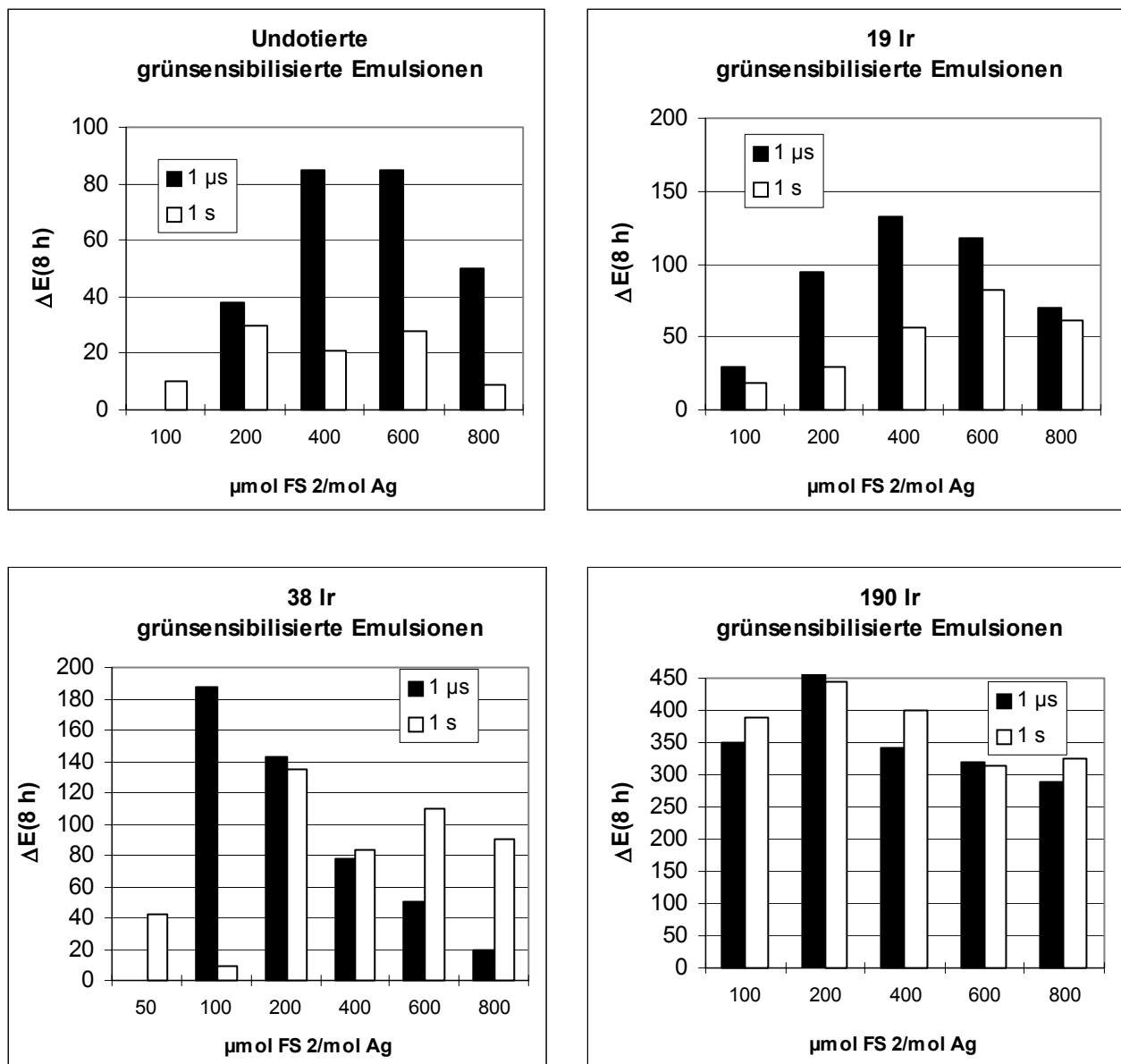


Abb. 4.22 a: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE der undotierten und unterschiedlich Ir-dotierten grünsensibilisierten Emulsionen nach 1 s und 1 μs Belichtungszeit (einzelne Werte von Emulsionen mit niedriger FS 2-Menge fehlen, da wegen mangelnder Empfindlichkeit sensitometrisch nicht auswertbar)

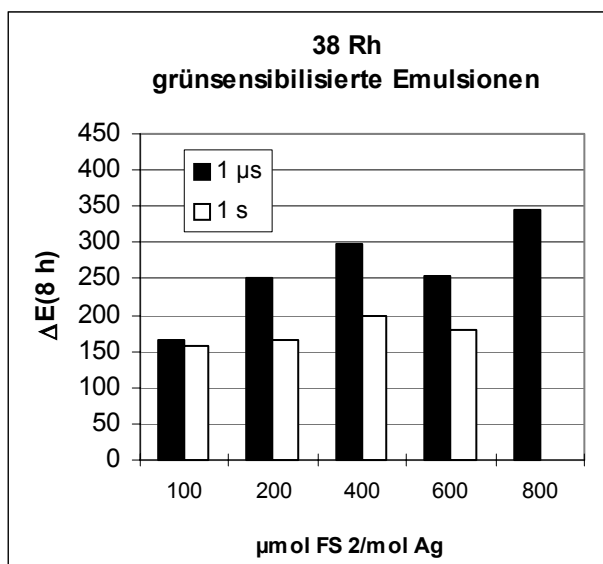
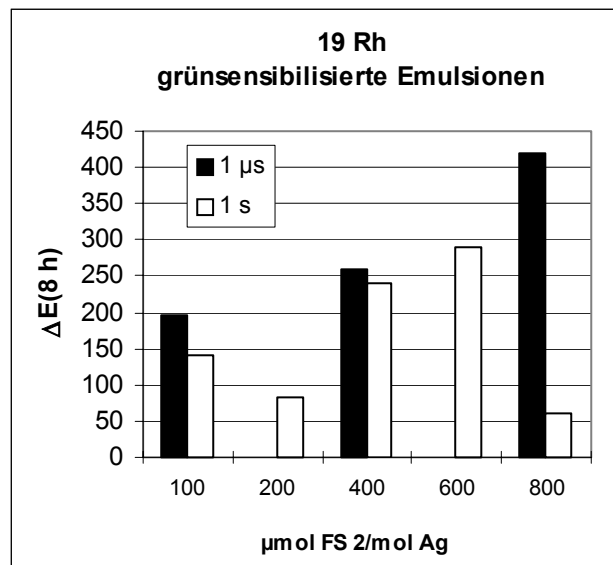
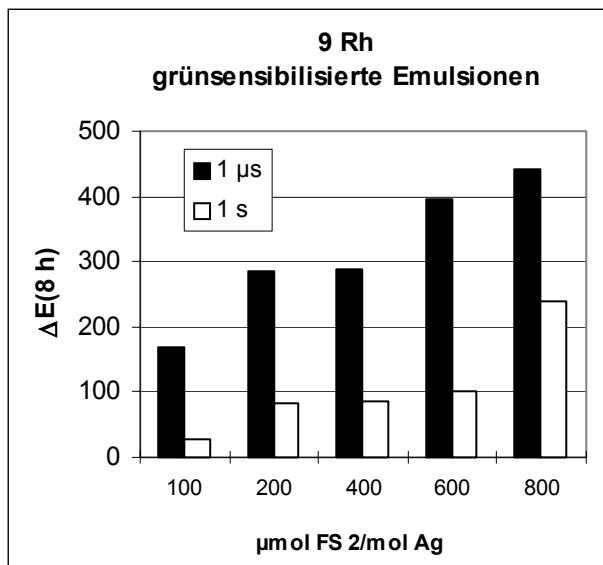


Abb. 4.22 b: LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE unterschiedlich Rh-dotierter grünsensibilisierter Emulsionen nach 1 s und 1 μ s Belichtungszeit

Die Abweichungen in den Absolutwerten von ΔE , die nach 0,8 s Belichtungszeit am Agfa-Schwarzschildsensitometer und nach 1 s am 'environmental sensitometer' am RIT ermittelt wurde, lassen sich durch Unterschiede im Alter der Proben (frisch/gelagert), den Lagerungsbedingungen während der LB-Zeit (unkontrollierte Raumbedingungen/50 % rel. Feuchte) und bei der Verarbeitung (Maschine/Hand) erklären. Die Bedeutung der Lagerungsbedingungen und der Entwicklung wird in den folgenden Kapiteln 4.3 und 4.4 erläutert.

Der Mechanismus, nach dem verschiedene Farbstoffkonzentrationen die einzelnen ΔE -Werte beeinflussen, ist unbekannt. Es ist kein systematischer Zusammenhang erkennbar. Die Einflüsse sind außerdem bei 1 μ s und 1 s Belichtungszeit unterschiedlich.

Zur Simulation des Zwei-Schrittmechanismus aus Regression und Progression im 'nucleation & growth' Modell wurde angenommen, dass Silbercluster Ag_n von h^+ angegriffen werden und stufenweise zu einzelnen, instabilen Ag-Atomen oxidiert werden. Die bei deren Zerfall entstehenden Ag_i^+ und e^- fließen in den Wachstumsprozess anderer Cluster ein, die dadurch die Grenze zur Auslösung der Entwickelbarkeit überschreiten.

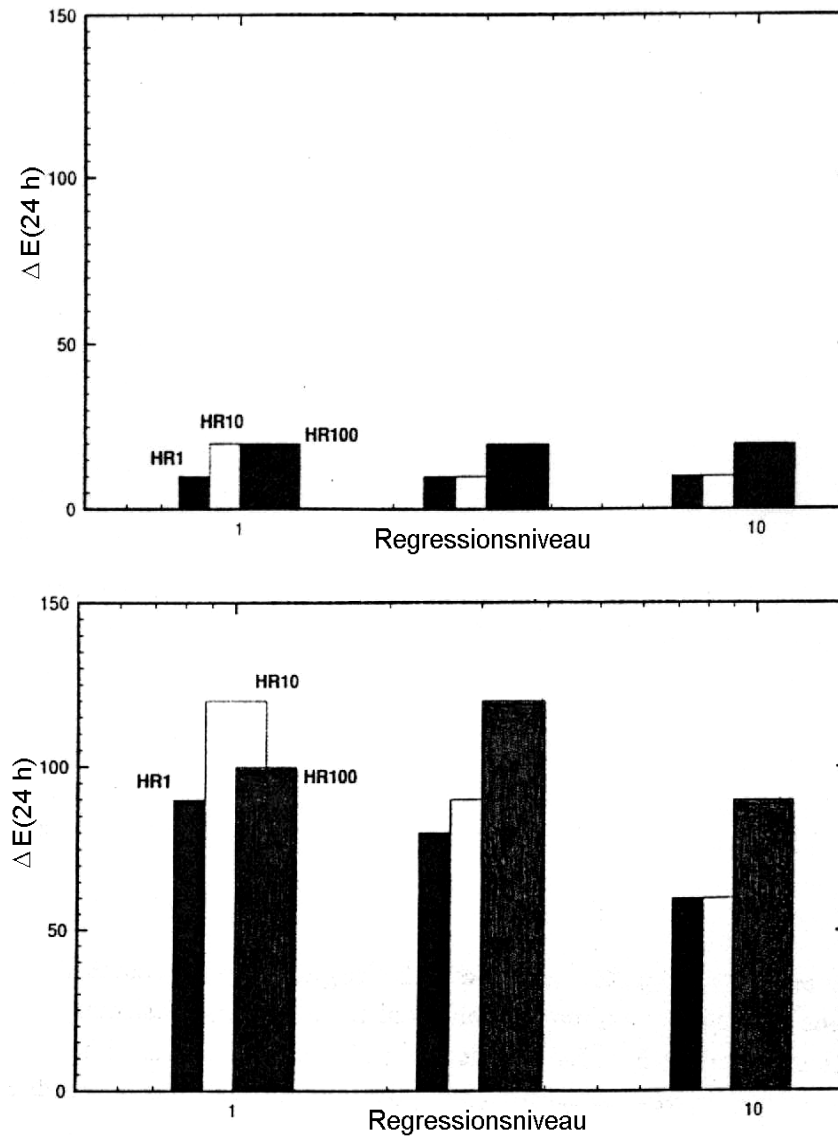


Abb. 4.23: Simulation der LB-Stabilität im Regressionsmodell mit Ag₃ (oben) und Ag₄ (unten) als kleinste entwickelbare Clustergröße [305]

Wenn die Regression von allen Silberclustern bis zur Größe Ag₅ erlaubt wird, ergeben die Berechnungen, dass die Entwickelbarkeit während der LB-Zeit abnimmt. Während dies im Widerspruch zu den experimentellen Daten steht, errechnen sich tatsächlich Empfindlichkeitsgewinne, wenn angenommen wird, dass die Regression auf Ag₂ begrenzt ist. Bei Ag₃ als kleinstem entwickelbarem Cluster nimmt ΔE während 24 h nach der Belichtung stetig bis auf +20 zu. Dieser geringe Unterschied ist verständlich, da Ag₂ sowohl die Cluster sind, die bei ihrem Zerfall latensifizierende Elektroden freisetzen, als auch die, die zu entwickelbaren Ag₃-Clustern vergrößert werden. Bei einem angenommenen Entwicklungskriterium von $n = 4$ mit Ag₂ und Ag₃ als potentiell latensifizierbaren Clustern steigt ΔE auf rund +80 an. Diese Größenordnung stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen der undotierten blausensibilisierten ($\Delta E(24 \text{ h}) = +107$) und grünsensibilisierten Emulsionen ($\Delta E(24 \text{ h}) = +40$) überein. Zur Simulation der LB-Stabilität der rotsensibilisierten Emulsionen müssten die Lochfallenwirkung des Farbstoffs und die daraus resultierende Elektron-Lochrekombination als zusätzliche Parameter in die Rechnungen einbezogen werden.

Die Geschwindigkeit des Locheinfangs HR (hole removal rate) war in der Annahme variiert worden, dass der LB-Empfindlichkeitsanstieg bei schnellem Einfang niedriger ausfällt als bei langsamem, da dann weniger h^+ für den Angriff auf (Sub)keime vorhanden sein sollten. Diese Annahme bestätigte sich nicht. Offenbar stimmen die im Modell gesetzten relativen Wahrscheinlichkeiten für den h^+ -Angriff auf LB-Cluster, die Elektronen-Lochrekombination und den Locheinfang nicht völlig mit den realen Bedingungen überein.

In der Praxis kann zum Beispiel feuchte Gelatine als guter Halogenakzeptor [319, 320] Einfluss auf den Faktor ‚Locheinfang‘ nehmen. Darauf wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Fazit

Mit zunehmender LB-Dispersität und damit steigender Anzahl leichter zerfallender, kleiner Ag-Cluster nimmt der Empfindlichkeitsanstieg während der LB-Zeit in der Regel zu. Dies bestätigt Hypothese B, dass die Progression eines Teils der LB-(Sub)keime durch die Regression anderer gespeist wird. Nach Simulationsrechnungen sind bei Ag_4 als kleinster entwickelbarer Clustergröße Ag_2 und Ag_3 sowohl Quellen als auch Ziele für die Bausteine Ag^+ und e^- . Abweichende Einzelergebnisse kommen zustande, wenn der Einfluss anderer Faktoren, wie zum Beispiel bei starker Dotierung oder bei Rotsensibilisierung, überwiegt.

4.3 Einfluss der Lagerungsbedingungen

Die Ausgangsbedingungen zu Beginn der LB-Zeit – Anzahl, Größe und Zusammensetzung der Latentbildkeime – werden durch Maßnahmen bei der Emulsionsherstellung sowie durch die Belichtung bestimmt. Ob und wieviele Fälle von Regression dann tatsächlich eintreten, hängt einerseits von der Existenz der emulsionsimmanenten h^+ und oxidierten Farbstoffmoleküle FS^+ ab, andererseits sollte aber – abgesehen von oxidierenden Luftschadstoffen [321] – auch der allgegenwärtige Luftsauerstoff als von außen in die fotografische Schicht gelangendes Oxidationsmittel eine Rolle spielen. Aus diversen Veröffentlichungen [2-12] in der Literatur, die sich mit AgBr und AgBrI-Emulsionen beschäftigen, ist weiterhin bekannt, dass außerdem die Luftfeuchte für Fading-Prozesse von Bedeutung ist.

4.3.1 Temperatur

Wie Abbildung 4.24 zeigt, ist der LB-Empfindlichkeitsanstieg erwartungsgemäß um so höher, je höher die Temperatur während des LB-Intervalls ist. Da sowohl der thermische Zerfall von Ag_2 -Clustern, als auch die Freisetzung von Elektronen aus temporären Fallen (Dotierungszentren) durch Energiezufuhr gefördert werden, ist es nicht möglich, auf diese Weise zwischen Latensifikations- und Regression/Progressionsmechanismus zu unterscheiden. Das Resultat spricht jedoch gegen die Hypothese der langanhaltenden Sensibilisierungsreaktion, da die Lebensdauer der Radikale mit zunehmender Temperatur abnimmt [322].

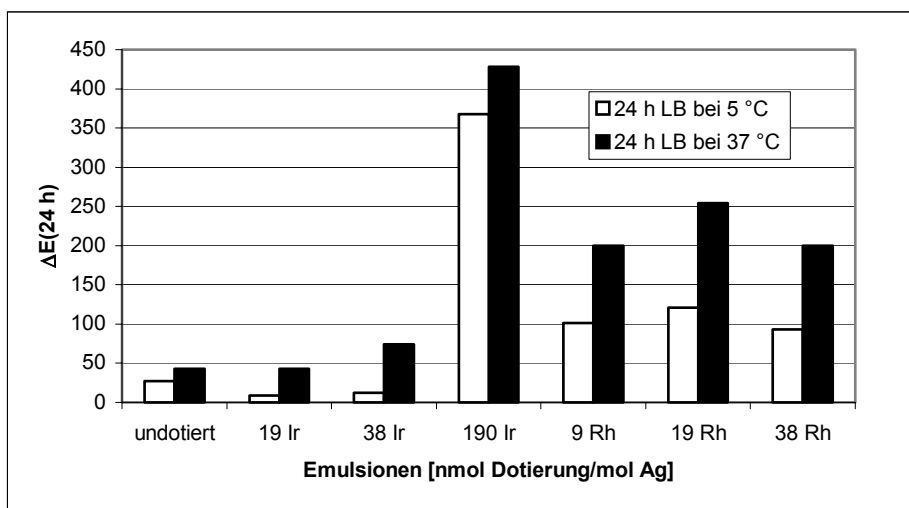


Abb. 4.24: LB-Empfindlichkeitsanstiege ΔE unterschiedlich dotierter grünsensibilisierter Emulsionen (400 μmol FS 2/mol Ag, Typreifung) nach 24 h Lagerung bei 5 °C und 37 °C

Die ΔE -Absolutwerte nach Lagerung bei 37 °C sind insbesondere bei den Ir-dotierten Emulsionen niedriger als die bei Raumtemperatur in der Standardprüfung ermittelten Werte (siehe 4.1). Dies ist kein Widerspruch zu dem dargelegten Zusammenhang, sondern kann durch die unterschiedlichen Verarbeitungsmaschinen (obwohl in beiden Geräten mit dem Standard-CN-Papierentwickler AP94 gearbeitet wird, ergeben sich durch Konstruktionsunterschiede verschieden intensive Entwicklungen) und die unterschiedliche Referenz-LB-Zeit (5 min statt 1,5 min) erklärt werden (siehe 3.3.1.1). Vor allem bei den Ir-dotierten Emulsionen findet ein beachtlicher Teil des LB-Empfindlichkeitsanstiegs während der ersten Minuten der LB-Zeit statt (siehe 4.1.1.1), der hier nicht erfasst wird.

4.3.2 Luftfeuchte und Atmosphäre

Die im Folgenden beschriebenen Versuche dienen zur Aufklärung der in der Einleitung aufgeführten Faktoren für den angenommenen Zwei-Schrittmechanismus Regression/Progression.

Sie wurden mit typgemäß gereiften, grünsensibilisierten undotierten und unterschiedlich dotierten Emulsionen am ‚environmental sensitometer‘ am RIT nach der in 3.3.1.3.3 beschriebenen Prozedur durchgeführt. Die geprüften Umgebungsbedingungen während der LB-Zeit waren 80 %, 50 % und 20 % rel. Feuchte und Vakuum.

Die Diagramme 4.25 a-g zeigen abgesehen von einzelnen Ausreißern – besonders die Resultate der Rh-dotierten Emulsionen streuen sehr stark – einen einheitlichen Trend: Je höher die Luftfeuchtigkeit, desto geringer sind Empfindlichkeit und LB-Empfindlichkeitsanstieg.

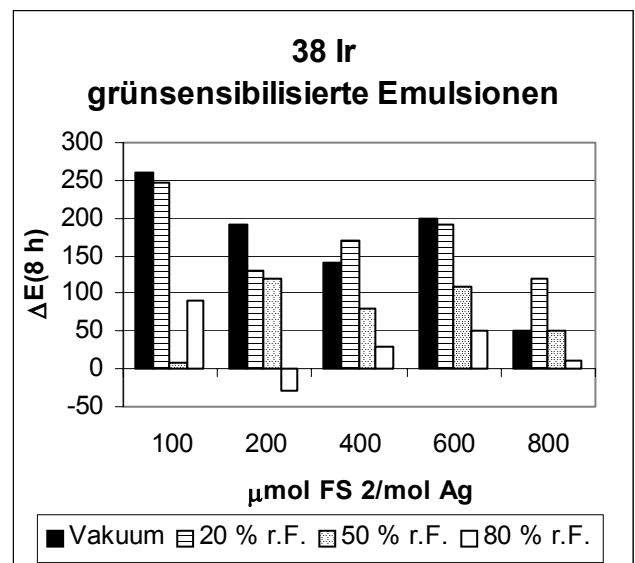
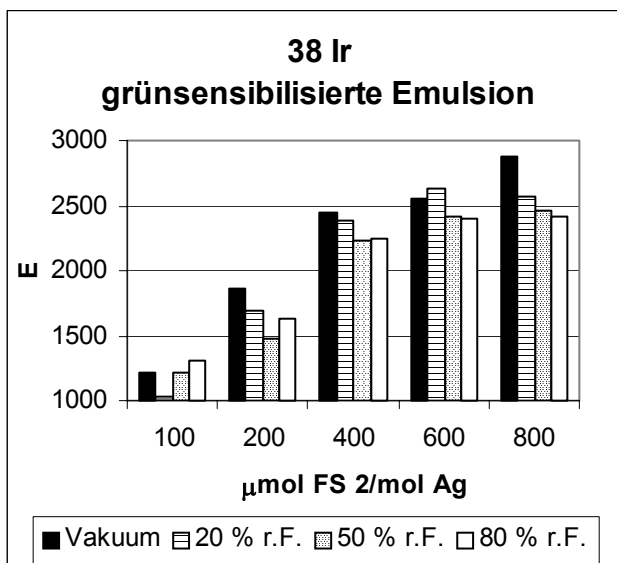
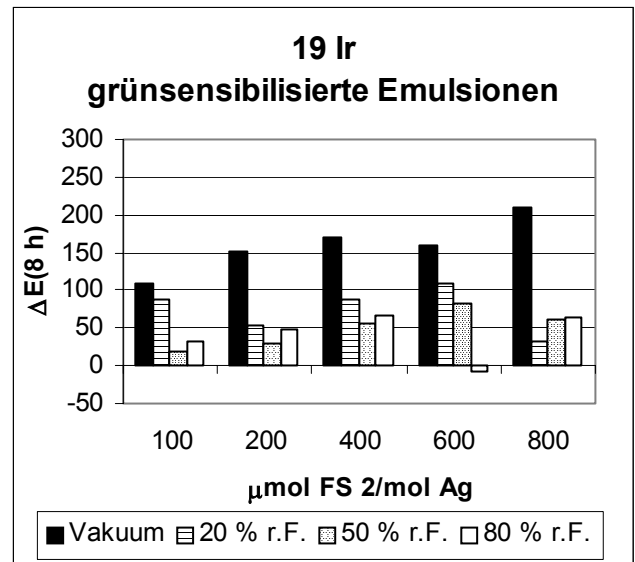
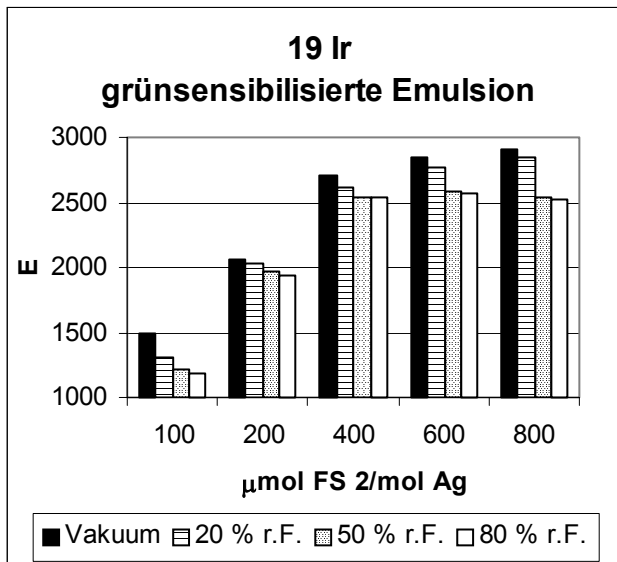
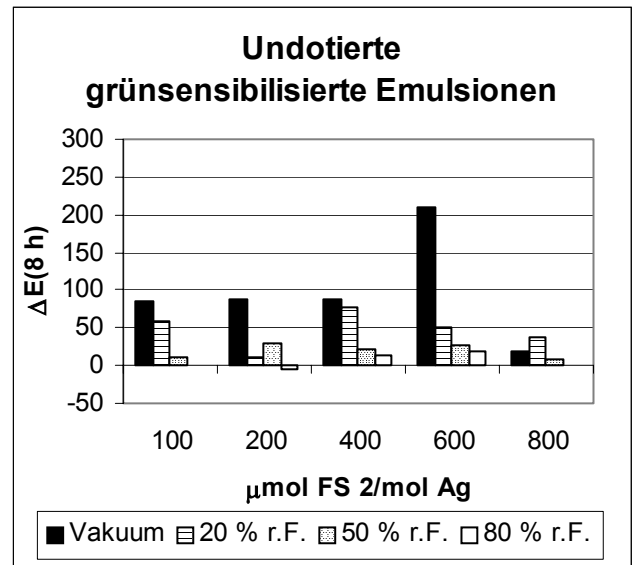
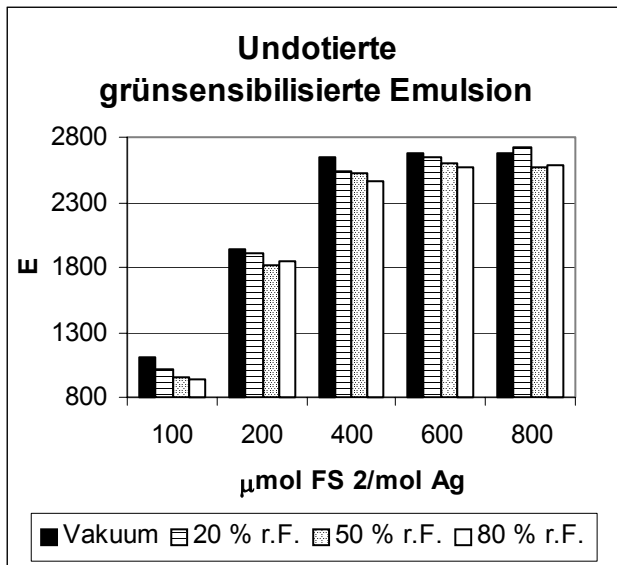


Abb. 4.25 a-c: Empfindlichkeiten E und LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE undotierter und Ir-dotierter grünsensibilisierter Emulsionen nach 1 s Belichtungszeit und Lagerung während der LB-Zeit bei Vakuum, 20 %, 50 % und 80 % r.F.

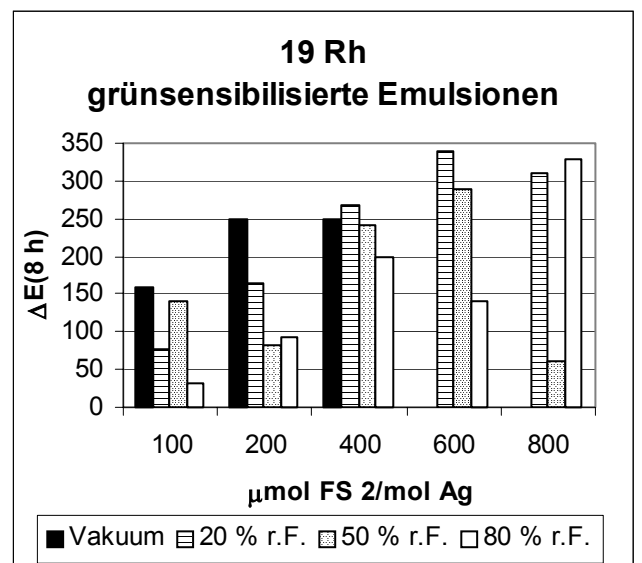
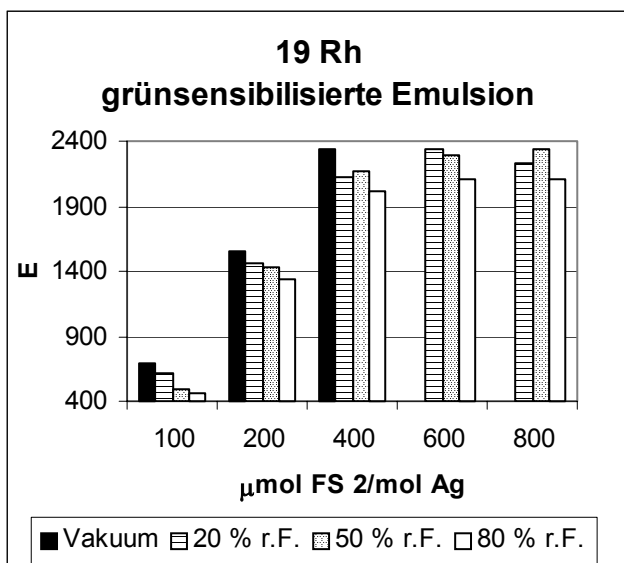
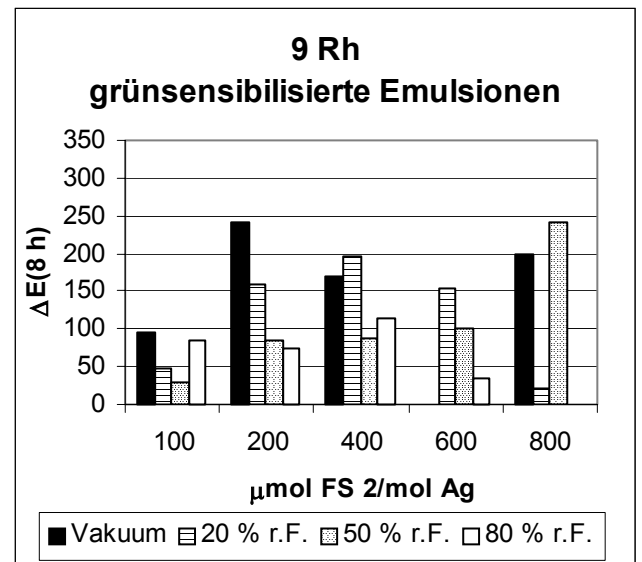
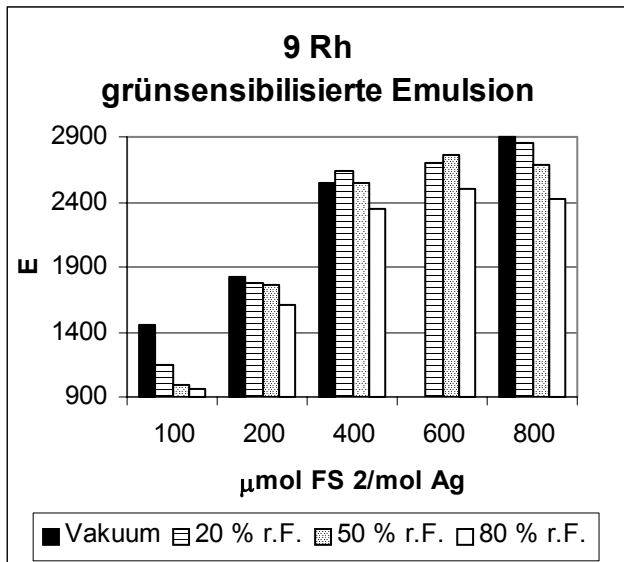
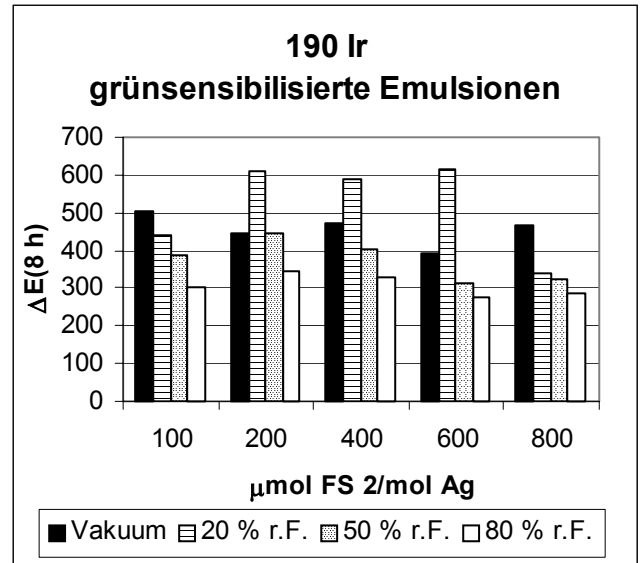
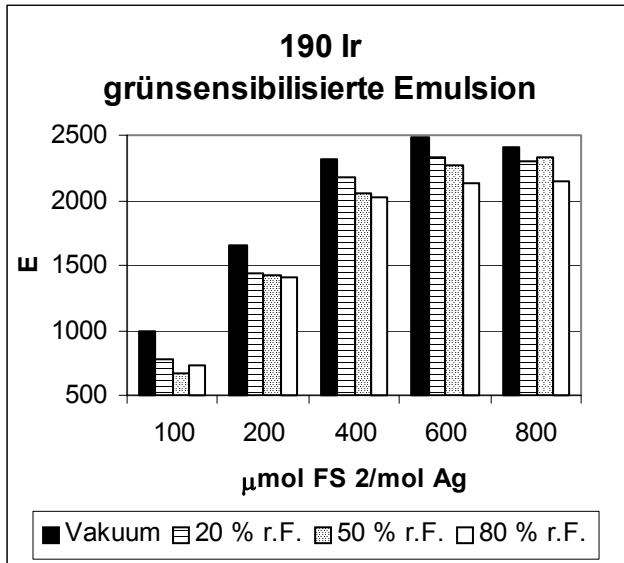


Abb. 4.25 d-f: Empfindlichkeiten E und LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE Ir- und Rh-dotierter grünsensibilisierter Emulsionen nach 1 s Belichtungszeit und Lagerung während der LB-Zeit bei Vakuum, 20 %, 50 % und 80 % r.F.

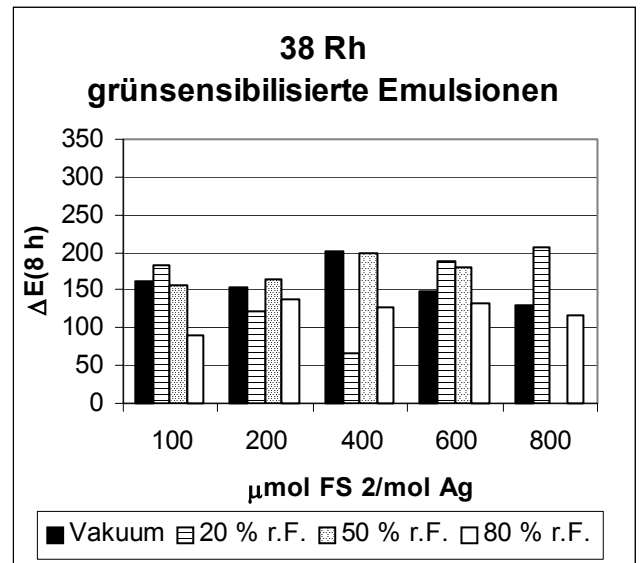
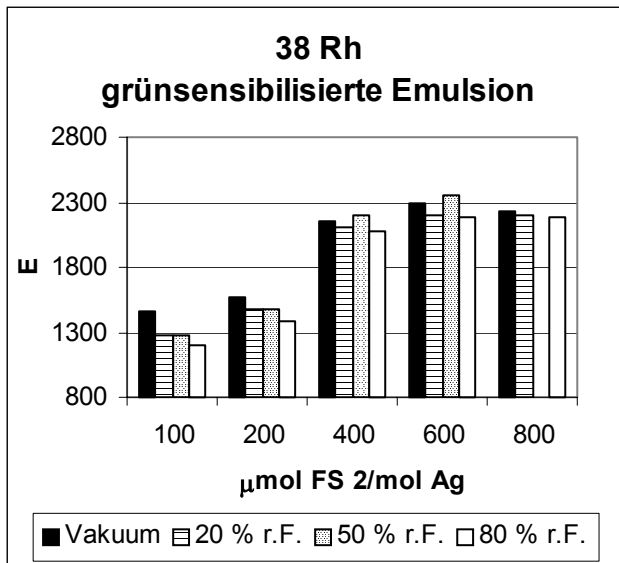


Abb. 4.25 g: Empfindlichkeiten E und LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE der mit 38 nmol Rh/mol Ag dotierten grünsensibilisierten Emulsionen nach 1 s Belichtungszeit und Lagerung während der LB-Zeit bei Vakuum, 20 %, 50 % und 80 % r.F.

Nach 1 μ s Belichtungszeit tritt qualitativ der gleiche Effekt auf (Abb. 4.26): Bei Lagerung in hoher Luftfeuchtigkeit sind Empfindlichkeit und LB-Empfindlichkeitsanstieg am niedrigsten. Der Empfindlichkeitszuwachs, den die Emulsionen sowohl unmittelbar nach der Belichtung, als auch nach dem LB-Intervall unter Vakuum- und 20 % r.F.-Bedingungen zeigen, ist aber wesentlich stärker ausgeprägt als nach 1 s Belichtungszeit. Auf Grund der hohen Dispersität, die durch die 1 μ s-Hochintensitätsbelichtung verursacht wird, ist die Anzahl der kleinen Keime, die den Einflüssen der Umgebungsbedingungen viel stärker unterliegen, deutlich höher.

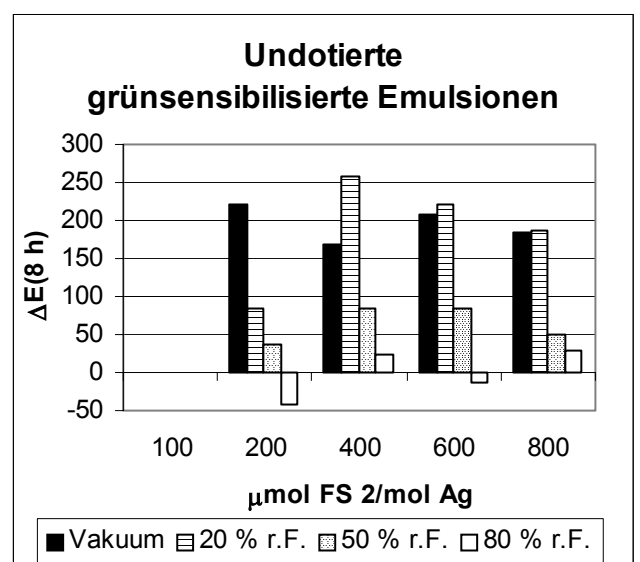
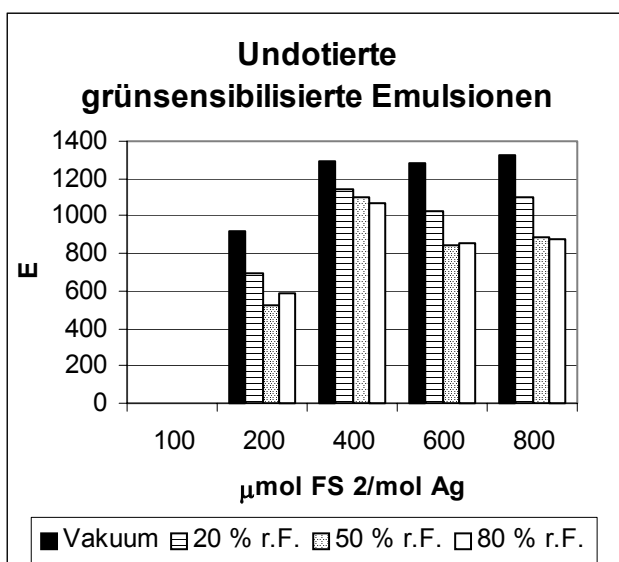


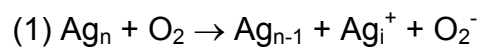
Abb. 4.26: Empfindlichkeiten E und LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE undotierter grünsensibilisierter Emulsionen nach 1 μ s Belichtungszeit und Lagerung während der LB-Zeit bei Vakuum, 20 %, 50 % und 80 % r.F. (Werte von Emulsion mit 100 μ mol FS 2/mol Ag fehlen, da mangels Empfindlichkeit nicht auswertbar)

Die Unterschiede in den ΔE -Absolutwerten, die am 'environmental sensitometer' und am Sensitometer in Agfa's Prüfabteilung gewonnen wurden, sind, wie in 4.2 erläutert, verständlich, da Probenalter, Lagerungs- und Verarbeitungsbedingungen voneinander abweichen.

Diskussion

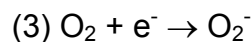
Die Ergebnisse sind im Widerspruch zu der allgemeinen Ansicht, dass (Sub)latentbildkeime unter feuchten Bedingungen leichter oxidiert werden und daher mehr Elektronen und Silberionen für das Wachstum anderer Cluster während der LB-Zeit zur Verfügung stehen.

In der Literatur [5] wird Latentbild-Fading kontrovers diskutiert. Auf Grund der spezifischen Versuchsbedingungen sehen einige Autoren in der Oxidation durch Luftsauerstoff (1) die Ursache, andere favorisieren thermischen Zerfall (2) als Grund.



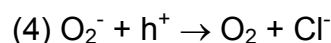
Es gibt es jedoch keine Hinweise, dass sich die beiden Mechanismen gegenseitig ausschließen.

Abgesehen von der Oxidation von Silberclustern kann Sauerstoff auch Elektronen, die von thermisch zerfallenden Subkeimen freigesetzt werden, dauerhaft aus dem Elementarprozess entfernen, so dass sie nicht mit einem Ag_i^+ an der gleichen Stelle oder an einem anderen Silbercluster zu Ag rekombinieren können. Genauso kann O_2 auch mit Elektronen, die sich in gefangenem Zustand, wie zum Beispiel an Halbkristalllagen ('kink sites'), Farbstoffmolekülen, -aggregaten oder Dotierungszentren befinden, reagieren:



Die Bildung von O_2^- nach der Belichtung wurde von Breslav et al. [323] in ESR-Untersuchungen bestätigt.

O_2^- könnte dann als Rekombinationszentrum wirken und regeneriert werden:

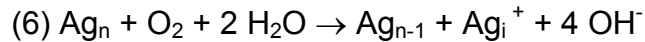


Die Auswirkung dieser Reaktion auf die sensitometrischen Eigenschaften der Emulsionen hängt dann davon ab, ob h^+ oder O_2 das effektivere Oxidationsmittel ist. Sinkende h^+ -Konzentration würde sich als Einzelfaktor in einer Verringerung von ΔE auswirken, dies könnte aber durch die gleichzeitig steigende O_2 -Konzentration mehr als kompensiert werden.

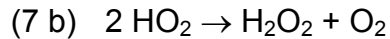
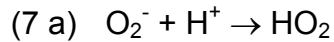
Nach Hamilton [286] greift Sauerstoff indirekt in den Einfang von Defektelektronen ein, indem es intrinsische oder durch Verunreinigungen oder absichtlich bei der Emulsionsherstellung hervorgerufene elektronische Zustände in der AgX-Bandlücke entleert (Reaktion 5). Diese können dann nicht mehr als Lochfallen wirken. Wenn die Sauerstoffkonzentration, wie zum Beispiel unter Vakuumbedingungen, gering ist, nimmt daher die Wahrscheinlichkeit für Elektron-Lochrekombinationen ab.

Es ist anzunehmen, dass diese Steigerung der Effizienz der Latentbildbildung nicht nur im Augenblick der Belichtung, sondern auch während der LB-Zeit wirksam ist.

Wasser kann direkt an Reaktionen beteiligt sein. Dazu könnte sowohl die Oxidationsreaktion selbst



als auch die dauerhafte Entfernung von O_2^- aus dem Reaktionsgleichgewicht



gehören. Wasser kann auch die Wirkung des Sauerstoffs verstärken (Reaktion 8), indem es die physikalischen Eigenschaften der fotografischen Schicht verändert (erhöhte O_2 -Durchlässigkeit der Gelatine).

Die Gründe für den anscheinend fehlenden Zusammenhang zwischen Farbstoffkonzentration und ΔE -Niveau bleiben fraglich.

In der Literatur [285] werden Fälle von Desensibilisierung durch Sauerstoff beschrieben, die an die J-Aggregation von Farbstoffen gekoppelt sind. Demnach steigt die Falltiefe oder der Einfangquerschnitt mit der Anzahl aggregierter Moleküle, so dass sich die Elektronen länger in gefangenem Zustand aufhalten. Dadurch nimmt die Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen mit Sauerstoffmolekülen zu. Die Fotoelektronen gehen damit für den Elementarprozess verloren, die Empfindlichkeit sinkt.

Wenn dieser Mechanismus hier zutreffen sollte, müsste beim Wechsel der Bedingungen von Vakuum zu feuchter Luft mit steigender Konzentration des Sensibilisatorfarbstoffs zunehmende Desensibilisierung auftreten. Tatsächlich zeigen aber nur die undotierten und die mit 19 nmol Ir bzw. Rh/mol Ag dotierten Emulsionen unter den verschiedenen Lagerbedingungen konsistente Resultate. Einzelne Ausreißer können klar identifiziert werden. Bei den anderen Proben ist dagegen keine systematische Abhängigkeit des LB-Empfindlichkeitsanstiegs bei bestimmten Luftfeuchten von der Farbstoffkonzentration erkennbar. Bei den mit 9 nmol Rh/mol Ag dotierten Emulsionen steigt ΔE zum Beispiel bei 50 % r.F. mit zunehmender Farbstoffmenge an, bei 20 % r.F. zeigt dagegen die Emulsion mit mittlerer Farbstoffmenge den stärksten Empfindlichkeitsanstieg während der LB-Zeit.

Unterschiede in der Farbstoffaggregation auf Grund der verschiedenen Wassergehalte, wie von Ferguson et al. [287] beobachtet, die für die Empfindlichkeitsverluste verantwortlich sein könnten, treten nicht auf. Die Reflexionskurven der Proben bei 20 %, 50 % und 80 % r.F. sind im Rahmen der Versuchsschwankung identisch. Abbildung 4.27 zeigt als Beispiel die Spektren von drei Proben mit 400 μmol FS 2/mol Ag, die auf die verschiedenen Feuchtwerte konditioniert worden waren. Die Messung fand bei Raumbedingungen innerhalb von 15 s nach dem Auspacken der luftdicht eingeschweißten Keile statt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine nennenswerten Wassermengen aus der Schicht desorbiert bzw. aus der Raumluft absorbiert wurden.

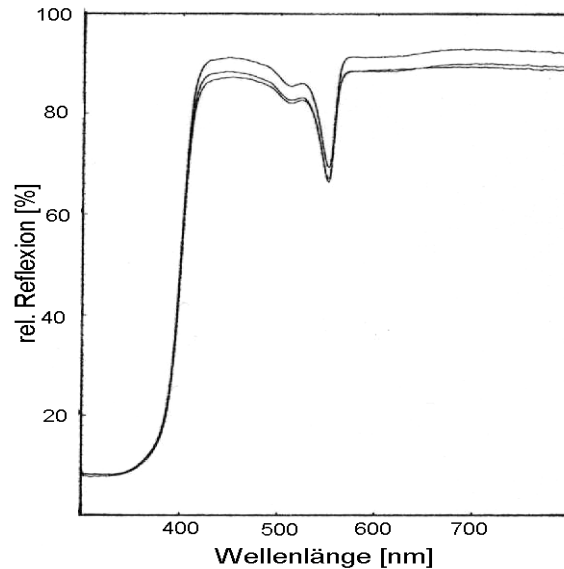


Abb. 4.27: Reflexionsspektren der Bahnproben mit grünsensibilisierten Emulsionen (400 μmol FS / 2 mol Ag) bei 20, 50, 80 % r.F.

Fazit

Die Verringerung des LB-Empfindlichkeitsanstiegs bei niedriger Temperatur spricht gegen Hypothese C ‚verlängerte Sensibilisierungsreaktion‘ (s. 3.1).

Die Abhängigkeit der Latentbildstabilität von Luftfeuchte und Atmosphäre zeigt, dass der vermutete Zwei-Schrittmechanismus ‚Regression/Progression‘ (Hypothese B) tatsächlich von Bedeutung ist. Welche der oben aufgezählten acht Reaktionen im Einzelnen bei den hier geprüften Emulsionen dazu führen, dass Empfindlichkeit und LB-Empfindlichkeitsanstieg mit zunehmender Feuchte sinken, muss zwar letztlich offen bleiben. Wahrscheinlich ist es aber, dass bei hoher Feuchte vermehrt Regressionsreaktionen ablaufen und diese auch Silbercluster erfassen, deren Größe oberhalb der Mindestgröße zur Auslösung der Entwicklung liegt (siehe auch 4.2: Simulation des Regressionsmodells). Es gibt keinen Grund anzunehmen, dass mit zunehmender Feuchte weniger Regressionsreaktionen stattfinden, da sonst die anderen Reaktionen, die die Reaktionsprodukte abfangen, so dass der nachfolgende Progressionsschritt nicht stattfinden kann, überwiegen müssten.

4.4 Einfluss der Entwicklung

Bisher wurden die Faktoren erläutert, die dazu führen, dass sich die Entwickelbarkeit einer Emulsion während der LB-Zeit verändert. Entscheidend für die Feststellung dieser Veränderung ist selbstverständlich der Verarbeitungsprozess, durch den die Grenze zwischen entwickelbaren und nicht-entwickelbaren Kristallen bei gegebenem Latentbild festgelegt wird.

Nach der Regression/Progressionshypothese wachsen bestimmte Silbercluster auf Kosten von Subkeimen, die oxidiert werden oder thermisch zerfallen. Diese Umverteilung von Silber wurde mit Hilfe der unten gezeigten Entwicklungszeitenreihen im Standard-CN-Papierentwickler AP94 an einer undotierten sowie Ir- und Rh-dotierten grünsensibilisierten Emulsionen überprüft. Durch die Verlängerung bzw. Verkürzung der Entwicklungszeit (Typ = 45 s) wird die Mindestgröße, ab der ein Silbercluster die

Reduktion eines Kristalls auslösen kann, zu kleineren bzw. größeren Ag_n verschieben.

Aus organisatorischen Gründen wurden 24 h LB-Proben aus dem in 4.3 beschriebenen Versuch zum Einfluss der Lagerungstemperatur verwendet. Da die Empfindlichkeitsdifferenzen deutlicher sind, werden hier die Ergebnisse der bei 37 °C gelagerten Proben gezeigt. Qualitativ gibt es keinen Unterschied zu den 5 °C-Proben.

Die Abbildungen 4.28 a-g zeigen die Empfindlichkeitsverläufe der Proben mit 5 min und 24 h LB-Zeit und die sich daraus ergebende Differenz ΔE in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit.

Wie bekannt, steigt die Empfindlichkeit mit der Entwicklungszeit an. Der Empfindlichkeitsgewinn zwischen 24 und 90 s Entwicklungszeit ist jedoch nach 24 h LB-Zeit geringer als nach 5 min LB-Zeit, da die Empfindlichkeit bei 24 s Entwicklungszeit schon höher ist. In allen Fällen wird bei der kürzesten Entwicklungszeit der stärkste LB-Empfindlichkeitsanstieg festgestellt. Mit zunehmender Entwicklungszeit wird ΔE stetig kleiner und erreicht teilweise sogar negative Werte.

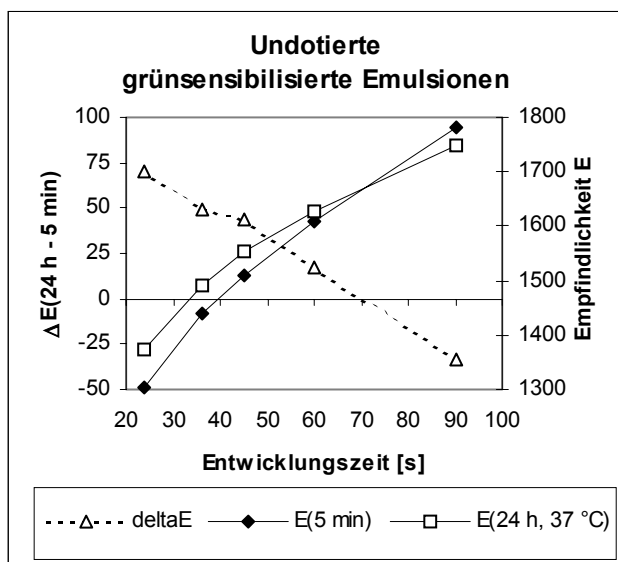


Abb. 4.28 a: Empfindlichkeiten E und LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE der undotierten grünsensibilisierten Emulsion bei Entwicklungszeiten zwischen 24 und 90 s

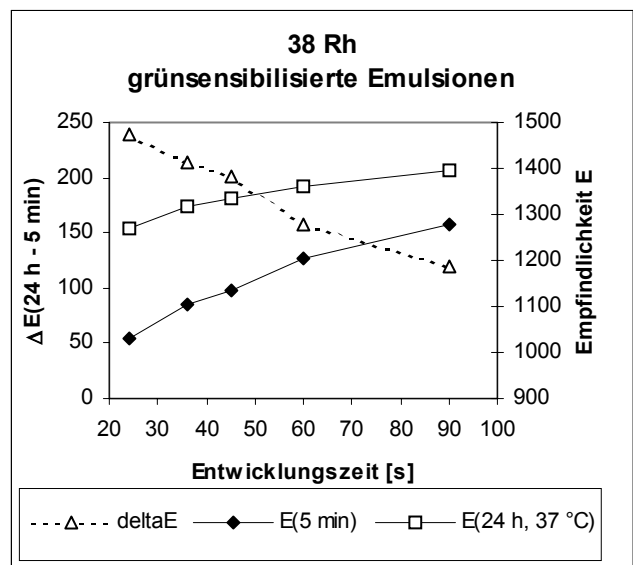
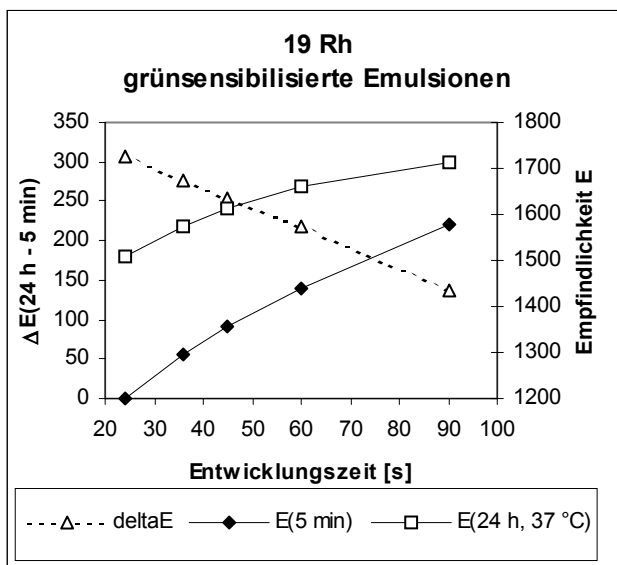
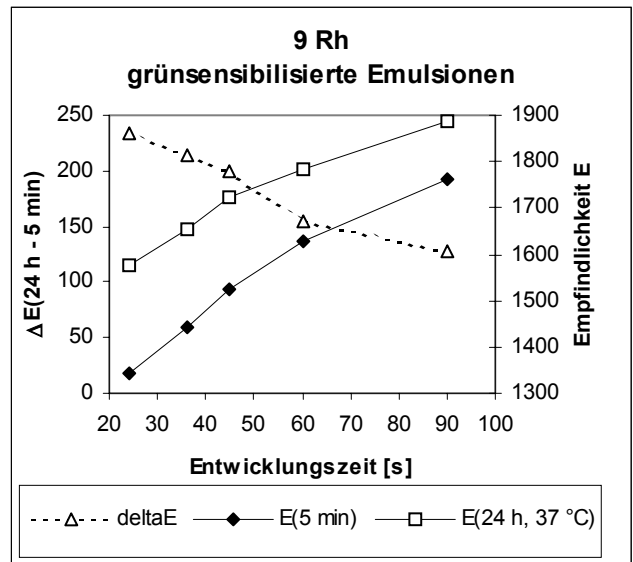
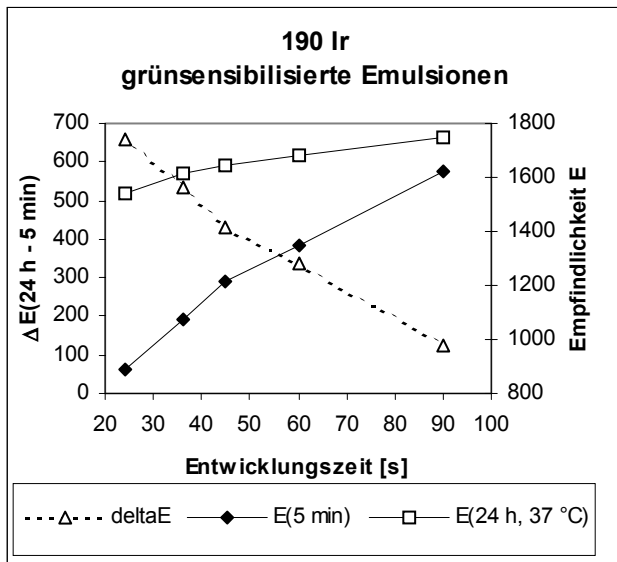
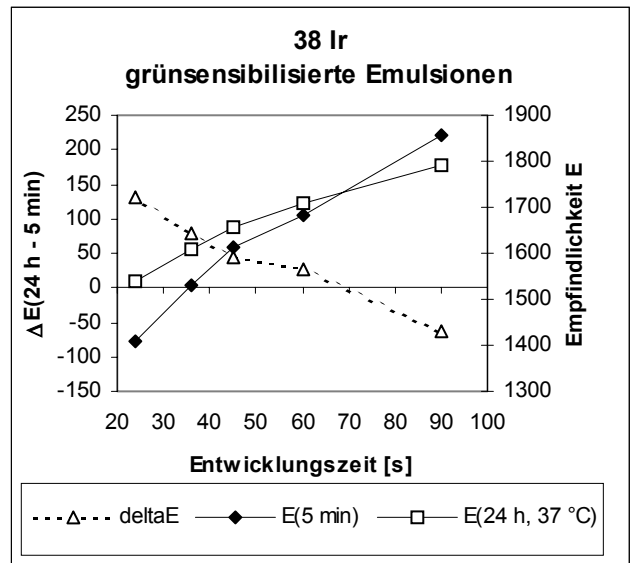
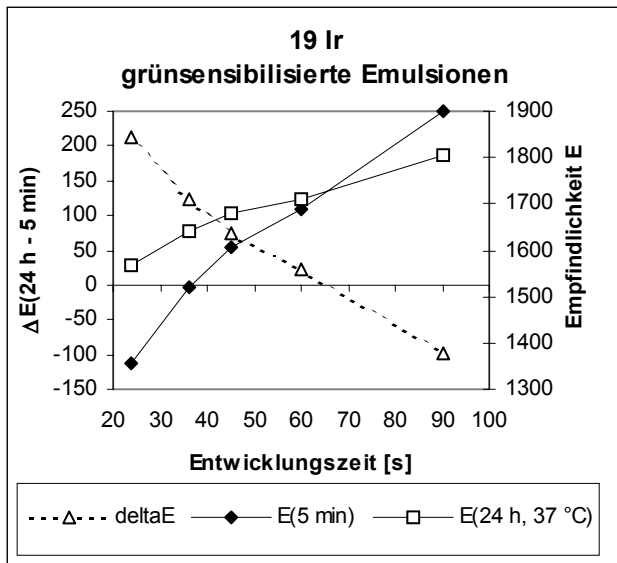


Abb. 4.28 b-g: Empfindlichkeiten E und LB-Empfindlichkeitsdifferenzen ΔE unterschiedlich dotierter grünsensibilisierter Emulsionen bei Entwicklungszeiten zwischen 24 und 90 s

Fazit

Die Resultate sind mit der Vorstellung von der Umverteilung von Silber von $Ag_n = \text{Subkeim, nicht-entwickelbar}$ zu $Ag_{n+x} = \text{entwickelbar}$ in Einklang. ‚Subkeimgröße‘ ist eine relative Angabe der Clustergröße, die von der Wechselwirkung zwischen AgX-Kristall und Entwickler abhängt.

Wenn das Latentbild aus Silberclustern mit einer bestimmten Größenverteilung besteht, die sich während der LB-Zeit ändert, hängt es von Entwicklungszeit, Temperatur und Reduktionspotential des Entwicklers ab, ob diese Veränderungen sichtbar werden. Wenn die Anzahl der Subkeime groß ist, wird das Wachstum über die Mindestgröße zur Auslösung der Entwickelbarkeit hinaus detektiert. Das Verschwinden der Subkeime, die sowieso nicht entwickelbar sind, wird dagegen nicht registriert. Die Latentbildprüfung zeigt dementsprechend steigende Entwickelbarkeit an. Umgekehrt wird Fading festgestellt, wenn die Progression auf der Regression solcher Silbercluster beruht, die vom Entwickler erfasst werden können.

Die Tatsache, dass auch die dotierten Emulsionen entwicklungszeitabhängige LB-Empfindlichkeitsanstiege zeigen, belegt, dass Latensifikations- und Regression/Progressionsmechanismen gleichzeitig stattfinden.

5 Zusammenfassung

Die Latentbildstabilität ist eine sehr komplexe Eigenschaft von Silberhalogenidmikrokristallen. Nach der Belichtung kommt es nicht nur zu Zersetzung, sondern auch zu Bildung bzw. Wachstum von Silberclustern, so dass die Entwickelbarkeit ohne Zufuhr von Fotoelektronen zunehmen kann.

Zur Klärung dieses bei AgCl-Emulsionen moderner Farbfotopapiere oft über mehrere Stunden zu beobachtenden Phänomens wurden in dieser Arbeit die Einflüsse von Maßnahmen bei Fällung und Oberflächenbehandlung der AgCl-Mikrokristalle – Dotierung, chemische Sensibilisierung, Adsorption von Sensibilisatorfarbstoffen und Stabilisatoren, Bromidkonvertierung – sowie die äußeren Faktoren Belichtungszeit, Lagerungsbedingungen und Entwicklung untersucht.

Aus der Gesamtheit der Versuchsergebnisse werden die folgenden zwei Mechanismen abgeleitet:

- Latensifikation durch Elektronen, die durch thermische Anregung aus temporären Fallen, d.h. Dotierungszentren, freigesetzt werden

Die Geschwindigkeit des Prozesses hängt von der Lage der Energieniveaus, die durch Dotierung in der Bandlücke des Silberhalogenids erzeugt werden, ab. Dafür entscheidend sind die Überschussladung des Fremdmetallions gegenüber dem AgX-Gitter, eventuell vorhandene Ladungskompensation durch Gitterleerstellen und bei den typischerweise zur Dotierung eingesetzten Komplexverbindungen von Elementen der achten Nebengruppe des Periodensystems die Aufspaltung der *d*-Orbitale gemäß der Position des Zentralions und der Liganden in der spektrochemischen Reihe.

- Regression von Sublatentbildkeimen und anschließender Einbau der Fragmente Zwischengittersilberionen Ag_i^+ und Elektronen in andere Silbercluster

Sublatentbildkeime zerfallen thermisch oder wenn sie durch Löcher h^+ , oxidierte Sensibilisatorfarbstoffmoleküle oder Luftsauerstoff oxidiert werden. Dies geschieht um so leichter, je kleiner sie sind und je weniger Gold sie enthalten. In einigen Fällen, z.B. bei Emulsionen mit schwacher Goldreifung oder bei Emulsionen ohne Zugabe chemischer Reifmittel, gibt es Hinweise darauf, dass durch unabsichtliche Reduktionsreifung während des Herstellungsprozesses der Emulsionen Ag_2 entsteht, das als zusätzliche Quelle von Zwischengittersilberionen und Elektronen Bausteine für die Progression anderer Cluster liefert. Intensive Gold/Schwefelreifung und Konvertierung mit rund 1 mol% Bromid fördern dagegen ein kompaktes Latentbild mit wenig regressionsanfälligen Sublatentbildkeimen.

Die Prozesse schließen sich nicht gegenseitig aus, sondern können je nach den in den Kristallen einer bestimmten Emulsion vorliegenden Bedingungen gleichzeitig ablaufen. Beide Mechanismen werden durch Simulationsrechnungen im Rahmen des ‚nucleation & growth‘ Modell weitgehend bestätigt.

Kurze Hochintensitätsbelichtungen erhöhen die Latentbilddispersität und damit die Anzahl leichter zerfallender kleiner Silbercluster, so dass der LB-Empfindlichkeitsanstieg nach solchen Belichtungen in der Regel zunimmt. Energiezufuhr durch erhöhte Temperatur während der Latentbildzeit fördert sowohl Latensifikation als auch Regression/Progression. Bei feuchten Lagerungsbedingungen werden ver-

mehrt Ag-Keime, deren Größe oberhalb der Mindestgröße zur Auslösung der Entwicklung liegt, von Regressionsreaktionen erfasst, so dass Empfindlichkeit und LB-Empfindlichkeitsanstieg sinken. Die Entwicklung bestimmt in Abhängigkeit von Dauer, Temperatur und Reduktionspotential in welchem Maße die nach der Belichtung ablaufenden Veränderungen des latenten Bildes sensitometrisch sichtbar werden.

Im Gegensatz zu den Effekten von Dotierung, chemischer Reifung und Konvertierung, bleiben die Einflüsse von Sensibilisatorfarbstoffen, Stabilisatoren und Farbkupplern unklar. Es konnten weder Struktur-Wirkungsbeziehungen, noch ausreichende Hinweise zur Bestätigung der Hypothese einer langanhaltenden Sensibilisierungsreaktion durch langlebige reduzierte Farbstoffradikale gefunden werden. Besonders auffallend verhielten sich die rotsensibilisierten Emulsionen, die bei sämtlichen Untersuchungen die mit Abstand niedrigsten LB-Empfindlichkeitsanstiege oder sogar LB-Empfindlichkeitsrückgang zeigten. Höchstwahrscheinlich wirkt der Pentamethin-farbstoff als Lochfalle, an der Elektronen-Lochrekombinationen stattfinden. Zusätzliche Einflüsse des Blaugrünekupplers, die auch beteiligt zu sein scheinen, bleiben fraglich.

Da die Quantenempfindlichkeit der Emulsionen in der Größenordnung von einigen 10 Fotoelektronen oder darunter liegt, ist eine sehr geringe Anzahl Elektronen ausreichend, um die beobachteten LB-Empfindlichkeitsänderungen von durchschnittlich 0,01 bis 0,1 $\log(E \cdot t)$ auszulösen. Da sich die Freisetzung der Elektronen über mehrere Sekunden oder sogar Stunden erstreckt, war es mit den eingesetzten festkörperphysikalischen Messmethoden wie der Mikrowellenabsorption nicht möglich, Korrelationen mit den sensitometrischen Ergebnissen festzustellen. Die für die fotografischen Effekte verantwortlichen Änderungen von Elektronenlebensdauer oder Ionenleitfähigkeit können nicht hinreichend genau detektiert werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis hätte zwar durch extrem hohe Belichtungsintensitäten und Kristallkonzentrationen verbessert werden können. Da die Relevanz der unter solchen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse aber äußerst fraglich gewesen wäre, wurde darauf verzichtet.

Stattdessen erwies sich die Sensitometrie als wertvolles Instrument zur Erfassung und Klärung des Phänomens. Offensichtlich ist das AgX-System selbst der empfindlichste Sensor. Als integrale Antwort der fotografischen Schicht auf Belichtung und Entwicklung ist es mit sensitometrischen Methoden zwar nicht möglich, einzelne Schritte des hochkomplexen Elementarprozesses aufzulösen, die Nachweisempfindlichkeit ist aber sehr hoch, da sogar Ag_4 -Cluster erfasst werden können.

Offenbar gibt es eine Vielzahl unbekannter Wechselwirkungen zwischen den Silberhalogenidkristallen und Adsorbentien bzw. den Adsorbentien untereinander, die sich auf die Bildung des latenten Bildes auswirken.

Es ist zu hoffen, dass die offenen Fragen weitere Forschungsarbeiten am AgX-System, das auch im Zeitalter der digitalen Fotografie nichts von seiner Faszination eingebüßt hat, herausfordern.

6 Literatur

- [1] J.F. Hamilton: The Silver Halide Photographic Process, *Adv. Phys.* **37** (1988) 359-441.
- [2] E. Heisenberg: Die Veränderung des latenten Bildes in Halogensilbergelatineschichten bei der Lagerung, *Veröffentlichungen der AGFA-Laboratorien* **3** (1933) 47-51.
- [3] J. Eggers, R. Matejec, R. Meyer: Das Fading bei Licht- und γ -Bestrahlung in Abhängigkeit von der Strahlungsintensität, *Photogr. Korr.* **101** (1965) 42-46 (dort auch Verweise auf weitere Literaturstellen).
- [4] H.E. Keller: Das Fading des latenten Bildes und die Sensibilisierung durch Gelatine bei Silberbromid-Hydrosolen, *Photogr. Korr.* **103** (1967) 69-78 (Teil I), 85-91 (Teil II), 104-112 (Teil III), 117-126 (Teil IV) (dort auch Verweise auf weitere Literaturstellen).
- [5] T.H. James: Some Effects of Environment on Latent Image Formation by Light, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 84-96.
- [6] T.A. Babcock, B.P. Michrina, P.A. McCue, T.H. James: Effects of Moisture on Photographic Sensitivity, *Phot. Sci. Eng.* **17** (1973) 373-381.
- [7] S. Platzer: Latent-Image Fading in a Silver Bromide Emulsion, *Phot. Sci. Eng.* **22** (1978) 255-262.
- [8] K. Kikuchi, I. Tomka, T. Wang, W.F. Berg: Latent Image Fading in AgBr Emulsion Crystals as a Function of the Composition of the Gelatin Binder, *J. Phot. Sci.* **29** (1981) 1-7.
- [9] S. O'Toole: The Effect of Environment on Latent Image Formation and Stability, M.S. Degree Thesis, RIT, Rochester, New York, April 1995.
- [10] S. Goossens: „Lichtgeinduceerde vorming en stabiliteit van zilverclusters in zilverhalogenide kristallen“ in R. DeKeyzer: Protocol Bespreking Activiteiten AGX DD 16, Oktober 1997.
- [11] W.C. Lewis, T.H. James: Effect of Evacuation on Low Intensity Reciprocity Failure and on Desensitization by Dyes, *Phot. Sci. Eng.* **13** (1969) 54-64.
- [12] T.A. Babcock, W.C. Lewis, T.H. James: The Effect of Temperature upon Photographic Sensitivity for Exposures in Room Air, Vacuum, and Dry Oxygen I. Undyed Emulsion Coating, *Phot. Sci. Eng.* **15** (1971) 297-303.
- [13] D. Vandenbroucke, Agfa-Gevaert Mortsel, Rechnungen zur Quantenausbeute von AgCl-Emulsionen, 24.2.2000.
- [14] G. Hegenbart: Die photographischen Eigenschaften kleiner massenselektierter Silbercluster – Eine Simulation des Latentbildkeims und seiner Vorstadien, Dissertation, J.W. Goethe-Universität Frankfurt a.M. (1989), S. 50-53.
- [15] J.F. Hamilton: The Photographic Grain, *Appl. Optics* **11** (1972) 13-21.
- [16] W. Walther: Fotografische Verfahren mit Silberhalogeniden, Leipzig (1983).
- [17] T.H. James: The Theory of the Photographic Process, Macmillan, New York, 4th edition (1977), S. 5.
- [18] A.F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, de Gruyter, Berlin (1976), S. 98.
- [19] in [17], S. 4.
- [20] in [18], S. 151.
- [21] F. Granzer: Ionenleitfähigkeit und Bestimmung der Defektparameter in Kristallen mit Frenkel-Fehlern, Vorlesungsskript, J.W. Goethe-Universität Frankfurt a.M. (1989).
- [22] R.J. Friauf: Ionic Transportation Process in AgCl and AgBr, Proceedings International Symposium Trieste (1983), Ed.: A. Baldereschi, W. Czaja, E. Tosatti, M. Tosi, World Scientific Publications, Singapore (1984), S. 79 ff.
- [23] T. Tani: Photographic Sensitivity – Theory and Mechanisms, Oxford University Press, New York (1995), S. 48.
- [24] R.D. Fouchaux, R.O. Simmons: Measurements of Thermal Expansion and Thermal Equilibrium Defects in Silver Chloride, *Phys. Rev.* **136 A** (1964) 1664-1674.
- [25] in [23], S. 49.

- [26] F. Granzer: Nulldimensionale Fehlstellen in Ionenkristallen, Vorlesungsskript, J.W. Goethe-Universität Frankfurt a.M. (1989).
- [27] in [23], S. 50.
- [28] J. Heieck: In Situ-Verfahren zur Charakterisierung photographischer Silberhalogenid-systeme, Dissertation, J.W. Goethe-Universität Frankfurt a.M. (1993), S. 5.
- [29] in [23], S. 51.
- [30] in [23], S. 92 ff.
- [31] R.A. Hudson, G.C. Farlow, L.M. Slifkin: Individual Formation Parameters of Charged Point Defects in Ionic Crystals: Silver Chloride, *Phys. Rev.* **B 36** (1987) 4651-4659.
- [32] R.K. Hailstone: Silver Halide Science Part One, Vorlesungsskript, Center for Imaging Science, Rochester Institute of Technology, New York (1997), S. 10.
- [33] D. Schaaf: Messung der Photoelektronenlebensdauer mit Mikrowellen an Silberhalogenidmodellsystemen und in realen photographischen Emulsionen, Diplomarbeit, J.W. Goethe-Universität Frankfurt a.M. (1992), S. 11.
- [34] in [28], S. 20.
- [35] E. Moisar: Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1990).
- [36] T. Tani, Y. Sano, S. Takada, M. Saito: Sensitization by Photographic Stabilizers as Related to Their Influence upon Ionic Conductivity of Silver Bromide Emulsion Grains, *J. Phot. Sci.* **28** (1980) 28-34.
- [37] J. van Biesen: Maxwell-Wagner Effect in Silver Bromide Emulsions, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 1910-1914.
- [38] J. Siegel: Forschungsbericht 1/98, Agfa-Gevaert Leverkusen (1998).
- [39] T. Tani, M. Ihama: Enhancement of Dispersion of Latent Images by Cyanine Dyes as a New Mechanism for Dye Desensitization, Proceedings IS&T's 39th Annual Conference/ICPS Köln (1986), Ed.: F. Granzer, E. Moisar, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, S. 335-341.
- [40] D. Möbius, H. Kuhn: Energy Transfer in Spectral Sensitization of AgBr, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 629-630.
- [41] H.G. Rollar, H. Kampfer, K. Hoffmann: Effect of Dye Aggregates on Ionic Conductivity of Silver Halides, Proceedings IS&T's 39th Annual Conference/ ICPS Köln (1986), Ed.: F. Granzer, E. Moisar, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, S. 370-373.
- [42] J. Siegel, J. v. Grossmann, H. Besserdich, B. Heinrich, R. Stößer, M. Sydow: On the Interaction Between Chemical and Spectral Sensitization, *J. Phot. Sci.* **38** (1990) 47-53.
- [43] J. Siegel, J. v. Grossmann, G. Roewer, H. Besserdich, K. Rittmeier, M. Sydow, R. Stößer: Untersuchungen zum Sensibilisierungsverhalten ausgewählter Polymethin-farbstoffe unter Einsatz von ESR-Spektroskopie, Sensitometrie und Messung des dielektrischen Verlustes, *J. Inf. Rec. Mat.* **18** (1990) 197-204.
- [44] J. Siegel: Untersuchungen des Zusammenwirkens von Grundzustands- und lichtinduzierten Prozessen zwischen Cyaninfarbstoffen und Silberhalogenidmikrokristallen und dessen Bedeutung für die Effektivität des fotografischen Prozesses (Kombination von fotografischen und nichtfotografischen Methoden), Habilitationsschrift, Humboldt-Universität Berlin (1990).
- [45] J. Siegel, J. Heieck, X.M. Yang, F. Granzer: Correlation Between Ionic Properties and Light-Induced Processes of Spectrally Sensitized AgBr-Microcrystals and Their Impact on Photographic Properties, Proceedings IS&T's 44th Annual Conference St.Paul, Minnesota (1991), S.52-61.
- [46] in [28], S. 25.
- [47] J. Siegel, O. Lapp: Investigation of the Interaction of Light-Induced and Ionic Processes in Spectrally Sensitized Silver Halide Microcrystals, *Bulg. Chem. Comm.* **26** (1993) 339-348.
- [48] J. Siegel: New Aspects of the High and Low Interstitial Concentration Desensitization of Silver Halide Emulsions, Proceedings IS&T's 50th Annual Conference Cambridge, Massachusetts (1997), S. 117-120.
- [49] in [23], S. 47.

- [50] C.R. Berry: Changes of Silver Halide Energy Levels with Temperature and Halide Composition, *Phot. Sci. Eng.* **19** (1975) 93-95.
- [51] in [17], S. 41.
- [52] in [23], S. 46.
- [53] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, E. Hanamura: Excitonic Processes in Solids, Springer, Berlin (1986), Kapitel 6.
- [54] V.I. Saunders, R.W. Taylor, W. West: A Study of the Primary Photographic Process in Silver Bromide Crystals by Measurements of Transient Photocharge, *Phot. Sci. Eng.* **16** (1972) 87-103.
- [55] H. Kanzaki: Recent Developments in the Physics of Silver Halides, *Phot. Sci. Eng.* **24** (1980) 219-226.
- [56] P. Müller, S. Spenke, J. Teltow: Hole Conduction in Non-Stoichiometric Silver Chloride, *Phys. Stat. Sol.* **41** (1970) 81-92.
- [57] in [32], S. 110.
- [58] R.K. Hailstone: Fundamentals of Image Recording in Silver Halides, Skript PRO/AFO-Seminar, Mortsel (1995), S. 21.
- [59] R.W. Gurney, N.F. Mott: The Theory of the Photolysis of Silver Bromide and the Photographic Latent Image, *Proc. Roy. Soc.* **164 A** (1938) 151-167.
- [60] J.W. Mitchell: The Nature of Photographic Sensitivity, *J. Phot. Sci.* **5** (1957) 49-70.
- [61] J.W. Mitchell: *Rep. Prog. Phys.* **20** (1957) 433 zitiert in [62].
- [62] J.W. Mitchell: Photographic Sensitivity, *J. Phot. Sci.* **6** (1958) 57-80.
- [63] J.W. Mitchell: The Stable Latent Image, *Phot. Sci. Eng.* **22** (1978) 1-5.
- [64] J.W. Mitchell: The Concentration Theory of Latent Image Formation, *Phot. Sci. Eng.* **22** (1978) 249-255.
- [65] J.W. Mitchell: Concentration Specks and Development Centers, *Phot. Sci. Eng.* **23** (1979) 1-10.
- [66] J.W. Mitchell: The Formation of the Latent Image in Photographic Emulsion Grains, *Phot. Sci. Eng.* **25** (1981) 170-188.
- [67] J.W. Mitchell: Ionic and Covalent Configurations in Silver Halide Systems, *Phot. Sci. Eng.* **26** (1982) 270-279.
- [68] J.W. Mitchell: The Trapping of Electrons in Crystals of Silver Halides, *Phot. Sci. Eng.* **27** (1983) 96-102.
- [69] J.W. Mitchell: Elementary Processes in the Concentration Theory of Latent Image Formation, *Phot. Sci. Eng.* **31** (1987) 1-7.
- [79] J.W. Mitchell: Elementary Processes in Latent Image Formation Involving Polyvalent Cations, *Phot. Sci. Eng.* **31** (1987) 239-243.
- [71] J.W. Mitchell: Chemical Sensitization and Latent Image Formation: A Historical Perspective, *Phot. Sci. Eng.* **33** (1989) 103-114.
- [72] J.W. Mitchell: The Positively Charged Latent Image Acceptor and Concentration Center, *Phot. Sci. Eng.* **34** (1990) 113-117.
- [73] J.W. Mitchell: Dislocations and Photographic Sensitivity, Part I: Dislocations in Large Sheet Crystals of Silver Halides, *J. Soc. Phot. Technol. Japan* **54** (1991) 248-257.
- [74] J.W. Mitchell: Dislocations and Photographic Sensitivity, Part II: Dislocations in Microcrystals of Silver Halides, *J. Soc. Phot. Technol. Japan* **54** (1991) 258-272.
- [75] J.W. Mitchell: The Silver Halide Photographic Emulsion Grain, *Phot. Sci. Eng.* **37** (1993) 331-343.
- [76] J.W. Mitchell: The Basic Concepts of the Photo-Aggregation Theory, *J. Imag. Sci. Technol.* **39** (1995) 193-204.
- [77] J.W. Mitchell: Dislocations and Donor Centres in Silver Halide Emulsion Grains, *J. Phot. Sci.* **42** (1994) 2-9.
- [78] W.D. Bilke, H. Pietsch: A Tribute to Professor John Wesley Mitchell on the 80th Anniversary of His Birthday, *J. Inf. Rec. Mat.* **21** (1993) 215-226.
- [79] J.F. Hamilton, B.E. Bayer: Computer Investigation of a Latent-Image Model, *J. Opt. Soc. Am.* **55** (1965) 439-452, 528-533.
- [80] J.F. Hamilton: Investigation of a Latent Image Model by an Analytical Approximation, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 102-111.

- [81] J.F. Hamilton: Mathematical Modeling of Latent-Image Theory, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 371-378.
- [82] J.F. Hamilton: Toward a Quantitative Latent-Image Theory, *Phot. Sci. Eng.* **26** (1982) 263-269.
- [83] R.K. Hailstone, J.F. Hamilton: Determination of the Minimum Size of the Latent Image, *J. Imag. Sci.* **29** (1985) 125-131.
- [84] R.K. Hailstone, N.B. Liebert, M. Levy, J.F. Hamilton: Latent Subimage in a AgBr Model Emulsion. 1. Sulfur-Plus-Gold-Sensitized Versions, *J. Imag. Sci.* **31** (1987) 185-193.
- [85] R.K. Hailstone, N.B. Liebert, M. Levy, J.F. Hamilton: Latent Subimage in a AgBr Model Emulsion. 2. Sulfur-Sensitized Versions, *J. Imag. Sci.* **31** (1987) 255-262.
- [86] R.K. Hailstone, N.B. Liebert, M. Levy, J.F. Hamilton: Development Center Distributions in a AgBr Model Emulsion. 1. Sulfur-Plus-Gold-Sensitized Versions, *J. Imag. Sci.* **32** (1988) 150-159.
- [87] P.C. Burton, W.F. Berg: A Study of Latent-Image Formation by a Double-Exposure Technique, *Phot. J.* **86 B** (1946) 2-24.
- [88] J.F. Hamilton, R.C. Baetzold: The Paradox of Ag₂ Centers on AgBr: Reduction Sensitization vs. Photolysis, *Phot. Sci. Eng.* **25** (1981) 189-197.
- [89] T. Tani, M. Murofushi: Silver Microclusters on Silver Halide Grains as Latent Image and Reduction Sensitization Centers, *J. Imag. Sci. Technol.* **38** (1994) 1-9.
- [90] J. Malinowski: Latent Image Formation in Silver Halides, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 112-121.
- [91] J. Malinowski: Participation of Addenda in the Photographic Process, *Phot. Sci. Eng.* **17** (1973) 86-93.
- [92] J. Malinowski: Contemporary Problems of the Theory of Photographic Sensitivity, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 363-370.
- [93] J. Malinowski: The Photographic Process as Photostimulated Phase Formation, *Phot. Sci. Eng.* **23** (1979) 99-106.
- [94] E. Moisar, F. Granzer, D. Dautrich, E. Palm: Formation and Properties of Sub-Image and Latent-Image Silver Specks Part I: Thermodynamics of Silver Speck Formation, *J. Phot. Sci.* **25** (1977) 12-17.
- [95] E. Moisar, F. Granzer D. Dautrich, E. Palm: Formation and Properties of Sub-Image and Latent-Image Silver Specks Part IV: The Formation of Silver Specks – A Process of Nucleation and Phase Formation, *J. Phot. Sci.* **28** (1980) 71-82.
- [96] E. Moisar, F. Granzer: Formation, Nature, and Action of Sensitivity Centers and Latent Image Specks, Part II: Silver Nucleation, Fog, and the Relation Grain Size/Speed, *Phot. Sci. Eng.* **26** (1982) 1-14.
- [97] R. Matejec: Ionen- und Elektronenleitfähigkeit von Halogensilberkristallen, *Photogr. Korr.* **94** (1958) 187-190.
- [98] E.V. Kalmanson, K.V. Chibisov: Über die Emulsionskorntiefenverteilung der Lichtempfindlichkeit, *Z. Wiss. Photogr.* **62** (1968) 153-165.
- [99] K.V. Chibisov, M.V. Fok, E.A. Galashin, E.P. Senchenkov: The Nature of Photographic Sensitivity and the Mechanism of Formation of the Latent Image, *J. Phot. Sci. Eng.* **21** (1973) 125-133.
- [100] E. Klein: Löslichkeitsgewichte in photographischen Emulsionen, Proc. Internat. Konf. Wissenschaftl. Fotografie Köln, Verlag Dr. Otto Helwich, Darmstadt (1956), S. 225-228.
- [101] M. Feigl: Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1995).
- [102] R.S. Eachus, R.E. Graves, M.T. Olm: Electron Spin Resonance of Mobile Electrons in AgCl, *Phys. Stat. Sol.* **B88** (1978) 705-711.
- [103] J.F. Hamilton: A Modified Proposal for the Mechanism of Sulfur Sensitization in Terms of Capture Cross Section, *Phot. Sci. Eng.* **27** (1983) 225-230.
- [104] F.A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 4th ed. (1980), S. 639 ff.
- [105] in [18], S. 780.

- [106] S.H. Ehrlich, I.H. Leubner: Iridium Concentration Dependence of Microwave Photoconductivity and Photographic Properties in Silver Halide Emulsions, *J. Imag. Sci. Technol.* **36** (1992) 105-114.
- [107] W.G. McDugle, A.P. Marchetti, J.E. Keevert, M.S. Henry, M.T. Olm: Photographic Emulsions Containing Internally Modified Silver Halide Grains, EP 0.415.481 (1990).
- [108] in [32], S. 408-410.
- [109] C. Bennett: *Brit. J. Photogr.* **25** (1878) 146 zitiert in [17], S. 149.
- [110] S.E. Sheppard: Photographic Gelatin, *Photogr. J.* **65** (1925) 380-387.
- [111] A.-M. Venet, H. Chateau, J. Pouradier: Dismutation du Thiosulphate en Sulfure en Présence de Bromure d'Argent (IV), *Sci. Indust. Phot.* **29** (1958) 219-223.
- [112] A.-M. Venet, H. Château, J. Pouradier: Dismutation du Thiosulphate en Sulfure en Présence de Bromure d'Argent (V), *Sci. Indust. Phot.* **31** (1960) 261-266.
- [113] D.M. Spracklen: Silver Sulphide Formation During Thiosulphate Sensitization, *J. Phot. Sci.* **14** (1966) 220-227.
- [114] D.M. Spracklen: The Adsorption of Thiosulphate Ions to Emulsions Grains, and the Role of these Adsorption Ions in Silver Sulphide Formation, *J. Phot. Sci.* **15** (1967) 249-257.
- [115] G.T. Rodgers: Transitions in Crystal Habit in Silver Bromide Emulsions, *J. Phot. Sci.* **27** (1979) 47-53.
- [116] E. Moisar: Über die Kinetik der Ag₂S-Bildung an AgBr-Kristallen verschiedener Oberflächenstruktur, *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie* **71** (1968) 467-474.
- [117] R. Carle: Die Kinetik der Silbersulfidbildung bei der Umsetzung von Thiosulfat in Silberchlorid-Emulsionen, Diplomarbeit, FB Fotoingenieurwesen, FH Köln (1993).
- [118] E. Moisar: Über den Mechanismus der Reifkeimwirkung, *Photogr. Korr.* **106** (1970) 149-159.
- [119] E. Moisar: Formation, Nature, and Action of Sensitivity Centers and Latent Image Specks, Part I: Chemical Sensitization – A Review, *Phot. Sci. Eng.* **25** (1981) 45-56.
- [120] D.C. Birch, G.C. Farnell, R.B. Flint: Sensitivity and Chemical Sensitization of Silver Bromide Grain Faces of Different Crystallographic Index, *J. Phot. Sci.* **23** (1975) 249-256.
- [121] T. Tani: Photographic Effects of Electron and Positive Hole Traps in Silver Halides II. Reduction Sensitization in Octahedral Silver Bromide Grains, *Phot. Sci. Eng.* **15** (1971) 181-188.
- [122] V.P. Oleshko, M.V. Alfimov, X.-F. Cui, S.-E. Wang: Study of Sulphur Sensitization Products on the Surface of Tabular Grains of Silver Halide Emulsions by Means of Analytical Electron Microscopy and Image Analysis, *J. Phot. Sci.* **42** (1994) 110-116.
- [123] G. Junkers, E. Klein, E. Moisar: Topography of Latent Image and Doping Centres in Silver Halide Microcrystals, *J. Phot. Sci.* **22** (1974) 174-180.
- [124] N.F. Mott, R.W. Gurney: *Electronic Process in Ionic Crystals*, 2nd ed., University Press, Oxford, England (1948) S. 227-248.
- [125] J.F. Hamilton, J.M. Harbison, D.L. Jeanmaire: Energy Levels of Sulfur Sensitizer Centers, *J. Imag. Sci.* **32** (1988) 17-19.
- [126] S.H. Ehrlich: Transient Absorption Spectra of Sulfur and Gold Adsorbed to Silver Bromide Microcrystals in Gelatin, Mechanism of Latent Image Formation and Decay, *Phot. Sci. Eng.* **23** (1979) 348-353.
- [127] H. Kanzaki: Spectroscopic Identification of Localized Electrons and Holes in Silver Halides, *J. Phot. Sci.* **32** (1984) 117-123.
- [128] H. Kanzaki: Localized Electron States in Chemically Sensitized Photographic Grains of Silver Bromide, *J. Soc. Phot. Technol. Japan* **53** (1990) 160-161.
- [129] H. Kanzaki, Y. Tadakuma: Luminescence and Luminescence-Modulation Studies on Chemical Sensitizer Centers in Emulsions of Silver Bromide, *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 221-233.
- [130] H.E. Spencer, R.E. Atwell: Sulfur Sensitization and High-Intensity Reciprocity Failure of Silver Bromide Grains, *J. Opt. Soc. Am* **54** (1964) 498-505.
- [131] A. Hautot: Reciprocity Characteristics of Silver Bromide and Silver Chloride Emulsions, *Phot. Sci. Eng.* **4** (1960) 254-256.

- [132] P. Faelens: Some Aspects of the Reciprocity Law in Silver Chloride Emulsions, *J. Phot. Sci.* **26** (1982) 100-105.
- [133] P. Faelens: Reciprocity Law Failure in Silver Halide Emulsions, *J. Phot. Sci.* **32** (1984) 58-62.
- [134] in [32], S. 457.
- [135] H.E. Spencer, L.E. Brady, J.F. Hamilton: Study of the Mechanism of Sulfur Sensitization by a Development-Center Technique, *J. Opt. Soc. Am.* **54** (1964) 492-497.
- [136] G.C. Farnell, R.L. Jenkins: Desensitization Due to Over-Digestion, *J. Phot. Sci.* **21** (1973) 241-246.
- [137] R.K. Hailstone, N.B. Liebert, M. Levy: On the Mechanism of Oversensitization, *J. Imag. Sci.* **34** (1990) 169-176.
- [138] in [32], S. 433.
- [139] B.H. Tavernier, P.A. Faelens: Reaction between Noble Metal Salts and Precipitates of Silver Sulphide – Part I, *Photogr. Korr.* **100** (1964) 77-80.
- [140] P.A. Faelens, H. Borginon: About the Nature of the Sensitivity Specks Formed by Gold Sensitization and Their Function during Latent Image Formation. A controversial Subject, *J. Phot. Sci.* **24** (1976) 148-155.
- [141] Y. Yoshida, H. Mifune, T. Tani: A Quantitative Study of Gold Sensitization by Use of Labelled Compounds, *J. Soc. Phot. Technol. Japan* **59** (1996) 541-546.
- [142] R. Koslowsky: Gold in photographischen Emulsionen, *Zeitschr. Wiss. Phot.* **46** (1951) 65-72.
- [143] H.E. Spencer: Sulfur-Plus-Gold Sensitization: Latensification During Exposure, *J. Imag. Sci.* **32** (1988) 28-34.
- [144] R. Christen: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Otto Saale Verlag, Frankfurt a.M., 9. Aufl. (1988), S. 694, 696.
- [145] W. Bahnmüller: Über den Mechanismus der Goldsensibilisierung, *Photogr. Korr.* **105** (1969) 149-153.
- [146] P.J. Hillson, H.H. Adam: On Latent Images of Gold and Silver, *J. Phot. Sci.* **23** (1975) 104-105.
- [147] P.A. Faelens, G.F. van Veelen: Nature of the Latent Image Obtained in Emulsions Sensitized with Noble Metal Salts, *Photogr. Korr.* **99** (1963) 185-187.
- [148] J. Bourdon, A. Bonnerot: Nature de l'Image Latente Superficielle dans les Émulsions Sensibilisées par l'Or: Étude par Oxydation, *Sci. Indust. Phot.* **30** (1959) 206-214.
- [149] G.C. Farnell, L.R. Solman: Further Comments on the Role of Gold in Sulphur Plus Gold Sensitization, *J. Phot. Sci.* **28** (1980) 185-188.
- [150] J.M. Harbison, J.F. Hamilton: Function of Gold in Sulfur-Plus-Gold Sensitization, *Phot. Sci. Eng.* **19** (1975) 322-326.
- [151] in [32], S. 509.
- [152] P.A. Faelens: Present State of the Mechanism of Gold Sensitization, *Photogr. Korr.* **104** (1968) 137-146.
- [153] U.S. Technical Industrial Intelligence Committee: FIAT Final Report on Agfa Photo Paper Plant, at Leverkusen, Report No. 360 (1945).
- [154] S.S. Collier: Reduction Sensitization of a 1.08 μm AgBr Octahedral Emulsion, *Phot. Sci. Eng.* **23** (1979) 113-117.
- [155] in [14], S. 182.
- [156] Ch. Rosche, S. Wolf, T. Leisner, F. Granzer, L. Wöste: The Generation of the Latent Image by Soft Deposition of Size-Selected Silver Clusters, Proceedings IS&T's 47th Annual Conference/ICPS Hawaii (1994), S. 54-56.
- [157] Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie: Textheft 23 Silberfotografie (1989), S. 31 ff.
- [158] H.W. Vogel: *Ber.* **6** (1873) 302, zitiert von P.B. Gilman: Past, Present and Future Challenges in Spectral Sensitization, Proceedings IS&T's 47th Annual Conference/ICPS Hawaii (1994), S. 119-121.
- [159] H.J. Price: Adsorption of an Anionic Cyanine Dye to Silver Halide Surfaces, *J. Imag. Sci.* **31** (1987) 130-135.
- [160] E. Klein, F. Moll: Forschungsbericht Nr. 97, Agfa-Gevaert Leverkusen (1959).

- [161] W. West, B.H. Carroll, D.H. Whitcomb: The Adsorption of Sensitizing Dyes in Photographic Emulsions, *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 1054-1067.
- [162] E. Klein, F. Moll: Forschungsbericht Nr. 93, Agfa-Gevaert Leverkusen (1959).
- [163] A.H. Herz: Protonation Equilibria of Cyanines in Solution and at AgBr Surfaces, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 207-215.
- [164] D.D.F. Shiao: Equilibrium Modeling of Adsorption of Sensitizing Dyes and Emulsion Additives to Silver Halide Grains, *J. Imag. Sci.* **30** (1986) 22-27.
- [165] E. Klein, F. Moll: Forschungsbericht Nr. 100, Agfa-Gevaert Leverkusen (1959).
- [166] O. Kampfer: Forschungsbericht, Agfa-Gevaert (1986).
- [167] W.L. Gardner, D.P. Wrathall, A.H. Herz: Influence of AgBr Crystal Habit on Bromide and Cyanine Adsorption, *Phot. Sci. Eng.* **21** (1977) 325-330.
- [168] S. Klose: Untersuchung zum Einfluß unterschiedlich strukturierter Cyaninfarbstoffe und ihrer Gemische auf die photographischen Eigenschaften einer Silberhalogenid-emulsion, Diplomarbeit, FB Photoingenieurwesen, FH Köln (1993), S. 9.
- [169] G. Scheibe: Über die Veränderlichkeit des Absorptionsspektrums einiger Sensibilisierungsfarbstoffe und deren Ursache, *Angew. Chem.* **49** (1936) 563.
- [170] E.E. Jelley: Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State, *Nature* **138** (1936) 1009-1010.
- [171] E.E. Jelley: Molecular, Nematic, and Crystal States of 1:1'-Diethyl- Ψ -Cyanine Chloride, *Nature* **139** (1937) 631-632.
- [172] T. Kobayashi: J-Aggregates, World Scientific Publications, Singapore (1996).
- [173] F. Dietz: Die Aggregation der Cyaninfarbstoffe und ihre Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung – Teil 1, *J. Signal AM* **1** (1973) 157-180.
- [174] F. Dietz: Die Aggregation der Cyaninfarbstoffe und ihre Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung – Teil 2, *J. Signal AM* **1** (1973) 237-252.
- [175] E. Günther, E. Moisar: Adsorption of Sensitizing Dyes at Definite Crystal Faces, *J. Phot. Sci.* **13** (1965) 280-291.
- [176] W. West, V.I. Saunders: Répartition de l'Image Latente et de Colorants Sensibilisateurs Adsorbés dans l'Épaisseur de Lames Minces de Bromure d'Argent Obtenues par Fusion, *Sci. Indust. Phot.* **28** (1957) 26-29.
- [177] S.E. Sheppard, R.M. Lambert, R.D. Walker: Optical Sensitization of Silver Halides by Dyes I. Adsorption of Sensitizing Dyes, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 265-273.
- [178] E.S. Emerson, M.A. Conlin, A.E. Rosenoff, K.S. Norland, H. Rodriguez, D. Chin, G.R. Bird: The Geometrical Structure and Absorption Spectrum of a Cyanine Dye Aggregate, *J. Chem. Phys.* **71** (1967) 2396-2403.
- [179] G.R. Bird, K.S. Norland, A.E. Rosenoff, H.B. Michaud: Spectra and Structure of Sensitizing Dye Aggregates, *Phot. Sci. Eng.* **12** (1968) 196-206.
- [180] B. Levy, N. Matucci: The Adsorption and Aggregation of Cyanine Dyes on AgBr, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 308-315.
- [181] A.E. Rosenoff, V.K. Walworth, G.R. Bird: The Stability of Sensitizing Dye Aggregates on Silver Bromide, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 328-335.
- [182] K.S. Norland, A. Ames, T. Taylor: Spectral Shifts of Aggregated Sensitizing Dyes, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 295-307.
- [183] W.E. Gray, W.R. Brewer, G.R. Bird: The Structure of Adsorbed Sensitizing Dye Aggregates as Examined by Absorption of Polarized Visible and Infrared Radiation, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 316-320.
- [184] G.R. Bird: Note on a Dye Aggregate Structure Specific to the (100) Face of AgBr, *Phot. Sci. Eng.* **15** (1971) 134-137.
- [185] H. Kuhn: Interaction of Chromophores in Monolayer Assemblies, *Pure and Appl. Chem.* **27** (1971) 421-438.
- [186] H. Kuhn, D. Möbius: Systeme aus monomolekularen Schichten – Zusammenbau und physikalisch-chemisches Verhalten, *Angew. Chem.* **83** (1971) 672-690.
- [187] J.E. Maskasky: The Orientation of Individual J-Aggregates on Cubic AgCl and AgBr Emulsion Grains, *J. Imag. Sci. Technol.* **35** (1991) 29-39.

- [188] H. Häfke, U.D. Schwarz, H.-J. Güntherodt, H. Fröb, G. Gerth: Investigation of AgBr Photographic Systems with Scanning Force Microscopy, *J. Imag. Sci. Technol.* **37** (1993) 545-551.
- [189] H. Saijo, T. Isshiki, M. Shiojiri, H. Ohtani, G. Ning, K. Ogawa: Cyanine Dye Aggregates on AgBr Emulsion Crystals Studied by Analytical Color Fluorescence Electron Microscopy, *J. Imag. Sci. Technol.* **37** (1993) 348-354.
- [190] H. Saijo, T. Isshiki, M. Shiojiri: Direct Observation of Thiocarbocyanine J-Aggregates Adsorbed on AgBr Emulsion Crystals Using High-Resolution Scanning Electron Microscopy, *J. Imag. Sci. Technol.* **38** (1994) 455-459.
- [191] H. Saijo, T. Isshiki, M. Shiojiri, S. Watanabe, T. Tani, K. Ogawa: Nucleation and Growth of Cyanine Dye J-Aggregates on AgBr Emulsion Crystals Studied by Analytical Color Fluorescence Electron Microscopy, *J. Imag. Sci. Technol.* **39** (1995) 539-546.
- [192] R.W. Berriman, P.B. Gilman: Spectral Sensitization of Mobile Positive Holes, *Phot. Sci. Eng.* **17** (1973) 235-244.
- [193] S. Dähne: Spectral Sensitization and Electronic Structure of Organic Dyes, *Phot. Sci. Eng.* **23** (1979) 219-239.
- [194] T. Tani, S. Kikuchi, K. Honda: Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization in Photography, *Phot. Sci. Eng.* **12** (1968) 80-89.
- [195] T. Tani: Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization in Photography – II, *Phot. Sci. Eng.* **13** (1969) 231-241.
- [196] T. Tani: Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization in Photography – IV. Determination of Electron Affinity of Dyes from Polarogram and Definition of Electronegativity of Dye Molecules, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 72-77.
- [197] T. Tani: Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization in Photography – V. Problems on the Triplet State of Dyes, Supersensitization, and Desensitization by Sensitizing Dyes, *Phot. Sci. Eng.* **14** (1970) 237-247.
- [198] T. Tani: Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization in Photography – VI. Spectral Sensitization of Negative and Positive Image Formations by Phenosafranin in the Presence of Positive Holes Traps, *Phot. Sci. Eng.* **15** (1971) 21-27.
- [199] T. Tani: Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization in Photography – VIII. Comparison between Desensitization and Infrared-Range Sensitizing Dyes, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 165-174.
- [200] T. Tani: Modified Electron Transfer Mechanism for Spectral Sensitization IX: Observation of Competition between Formation and Destruction of Latent Images in Spectral Sensitization, *Phot. Sci. Eng.* **26** (1982) 213-222.
- [201] T. Tani, T. Suzumoto, K. Ohzeki: Energy Gap Dependence of Efficiency of Photo-induced Electron Transfer from Cyanine Dyes to Silver Bromide Microcrystals in Spectral Sensitization, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 1298-1301.
- [202] in [44], S. 90 ff.
- [203] J. Siegel, D. Faßler, M. Friedrich, J. v. Grossmann, U. Kempka, H. Pietsch: Contribution to the Discussion of the Mechanism of Spectral Sensitization of Silver Halide, *J. Phot. Sci.* **35** (1987) 73-82.
- [204] D.M. Sturmer, W.S. Gaugh, B.J. Bruschi: Crossover Studies I. Calculated Cyanine Dye Energy Levels and Sensitization of Fine-Grained Silver Halides, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 49-55.
- [205] D.M. Sturmer, W.S. Gaugh, B.J. Bruschi: Crossover Studies II. Effects of Emulsion Sensitization on Chemical and Spectral Sensitization by Dyes, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 56-63.
- [206] R.K. Hailstone: Effect of Dye Energy Level on the Efficiency and Energetics of Spectral Sensitization, *J. Phot. Sci.* **32** (1984) 25-36.
- [207] S.H. Ehrlich: Influence of Dye Energy Levels on the Spectral Sensitization of Silver Bromiodide and the Initial Optical Transient Response of Dye Bleaching: A Conversion Efficiency Study, *Phot. Sci. Eng.* **20** (1976) 5-14.

- [208] J.M. Simson, W.S. Gaugh: Desensitization by Efficient Spectral Sensitizers, *Phot. Sci. Eng.* **10** (1975) 339-343.
- [209] A. Detering: Iodidkonvertierung von photographischen Silberbromid-Emulsionen und ihre Auswirkung auf die Effektivität der Latentbildbildung, Dissertation J.W. Goethe-Universität Frankfurt a.M. (1997), S. 16.
- [210] W. West, P.B. Gilman: Recent Observations on Spectral Sensitization and Supersensitization, *Phot. Sci. Eng.* **13** (1969) 221-230.
- [211] T. Tani: Light-Induced ESR Spectra of Dyes Adsorbed by AgBr Emulsion Grains, *Phot. Sci. Eng.* **19** (1975) 356-363.
- [212] J.W. Mitchell: Spectral Sensitization and Supersensitization, *J. Phot. Sci.* **40** (1992) 94-99 (dort auch Verweise auf weitere Literaturstellen).
- [213] J. Siegel, M. Friedrich, V. Kühn, J. v. Grossmann, D. Faßler: UV-VIS- und ESR-spektroskopische Untersuchungen an Polymethinfarbstoffradikalen, *J. Inf. Rec. Mat.* **14** (1986) 215-227.
- [214] J. Siegel, J. v. Grossmann, M. Sydow, R. Stößer: Untersuchungen zum Sensibilisierungsverhalten ausgewählter Polymethinfarbstoffe unter Einsatz von ESR-Spektroskopie, Sensitometrie und Messung des dielektrischen Verlusts, *J. Inf. Rec. Mat.* **18** (1990) 197-204.
- [215] H. Frieser, G. Haase, E. Klein: Physikalische und chemische Eigenschaften der Silberhalogenide und des Silbers, Akadem. Verlagsges. Frankfurt a.M. (1968), Bd. 1-3, S. 1070.
- [216] R.A. Marcus: On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966-978.
- [217] R.A. Marcus: On the Theory of Chemiluminescent Electron-Transfer Reactions, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2654-2657.
- [218] R.A. Marcus, P. Siders: Theory of Highly Exothermic Electron Transfer Reactions, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 622-630.
- [219] M. Sydow, J. Siegel: New Results of Sensitization of Silver Halide, *J. Inf. Rec. Mat.* **20** (1992) 131-147.
- [220] J.W. Mitchell: Auger Processes for the Creation of Free Electrons and Holes in Sensitized Crystals of Silver Halides, *J. Imag. Sci.* **34** (1990) 217-223.
- [221] H. Bücher, H. Kuhn, B. Mann, D. Möbius, L. v. Szentpaly, P. Tillmann: Transfer of Energy and Electrons in Assemblies of Monolayers, *Phot. Sci. Eng.* **11** (1967) 233-241.
- [222] L. v. Szentpaly, D. Möbius, H. Kuhn: Proof of Energy Transfer and Absence of Electron Injection in Spectral Sensitization of Evaporated AgBr by Oxacarbocyanine, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 4618-4626.
- [223] D. Möbius: Spectral Sensitization of AgBr by Prefabricated Transferred Multilayer Systems, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 413-418.
- [224] R. Steiger, H. Hediger, P. Junod, H. Kuhn, D. Möbius: Studies on the Mechanism of Spectral Sensitization of Silver Halides, *Phot. Sci. Eng.* **24** (1980) 185-195.
- [225] R. Steiger, J.F. Reber: Gelatin-Substituted Cyanine Dyes as Spectral Sensitizers for Silver Halide Emulsions, *Phot. Sci. Eng.* **27** (1983) 59-65.
- [226] R. Steiger: Spectral Sensitization by Energy Transfer, *Phot. Sci. Eng.* **28** (1984) 35-43.
- [227] Th. Förster: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys. Leipzig* **2** (1948) 55-75.
- [228] H. Zwicky: Einführung in die Technologie fotografischer Silberhalogenidschichten, Burgdorf (1979).
- [229] H.W. Wood: The Heats of Adsorption of Stabilizers and the Mechanism of Stabilization, *J. Phot. Sci.* **14** (1966) 72-78.
- [230] in [17], S. 8.
- [231] F. Evva: Über die Rolle der Adsorption bei der potentiometrischen Titrierung und der Löslichkeitsbestimmung der Silbersalze von Mercaptostabilisatoren, *Z. Wiss. Photogr.* **60** (1967) 145-177.
- [232] in [23], S. 185.

- [233] C. Ly: Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1992).
- [234] in [17], S. 32-34, 396-399.
- [235] G. Fischer: Neuere Vorstellungen vom Wirkmechanismus der Stabilisatoren und Antischleiermittel für photographische Emulsionen, *J. Inf. Rec. Mat.* **16** (1988) 91-111.
- [236] E. Moisar: Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1990).
- [237] in [23], S. 87-91.
- [238] T. Tani: Studies of Mechanism of Sensitization by Hydroxy-tetraazaindenes in Relation to Their Adsorption to AgBr Grains, *Phot. Sci. Eng.* **23** (1979) 323-332.
- [239] J.F. Hamilton et al. zitiert in [215], S. 727.
- [240] in [44], S. 139-144.
- [241] E.J. Birr: Stabilization of Photographic Emulsions, Focal Press, London/New York (1974).
- [242] O. Kampfer: Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1986).
- [243] K. Meyer, H.-J. Polenz: Über den Einfluß von 5-Methyl-7-oxy-1,3,4-triazaindolizin auf die Entstehung und Intensität der I-Bande bei der Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen mit Carbocyaninen, *Z. Wiss. Photogr.* **54** (1960) 81-91.
- [244] T. Tani: Supersensitization by Hydroxy-tetraazaindenes, *Phot. Sci. Eng.* **23** (1979) 55-70.
- [245] T. Tani: Studies on Properties and Interaction of Stabilizers and Antifoggants with Silver Bromide in Relation to Their Sensitizing Effects, *Phot. Sci. Eng.* **26** (1982) 230-239.
- [246] T. Sugimoto, K. Miyake: Mechanism of Halide Conversion Process of Colloidal AgCl Microcrystals by Br⁻ Ions I. Observation of the Dynamic Changes in Shape, Structure, and Composition, *J. Coll. Interf. Sci.* **140** (1990) 335-347.
- [247] T. Sugimoto, K. Miyake: Mechanism of Halide Conversion Process of Colloidal AgCl Microcrystals by Br⁻ Ions II. Theory and Kinetics, *J. Coll. Interf. Sci.* **140** (1990) 348-355.
- [248] M. Nietgen, Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1993).
- [249] D. Brennecke, Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1990).
- [250] D. Brennecke, Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1991).
- [251] H. Zwicky: On the Mechanism of the Sensitivity Increase with Iridium in Silver Halide Emulsions, *J. Phot. Sci.* **33** (1985) 201-203.
- [252] I.H. Leubner: Iridium Doping and the Photographic Process in Silver Halides. A Spectral Sensitization Study, *J. Phot. Sci.* **31** (1983) 93-101.
- [253] M. Slagt, P. van Asten, Y. Iwasa, T. Owaki, A. Hirano: Latensification Effect of Metal Dopants on the Latent Image Formation Process, Proceedings IS&T's 51st Annual Conference/ICPS Antwerpen (1998), S. 258-262.
- [254] T. Tani: A Study of Intensification of Latent Images in Reduction-Sensitized Emulsions through Delayed Development, *J. Imag. Sci.* **30** (1986) 41-46.
- [255] V. Zhelev, Y. Astrov: Redistribution of Development Centers after Sulfur Sensitization, *Phot. Sci. Eng.* **27** (1983) 160-170.
- [256] P.C. Burton: A Study of Latent-Image Fading and Growth by a Double-Exposure Technique, *Photogr. J.* **86B** (1946) 62-70.
- [257] B. Righetti, A. Geri, V. Fattori: Study on Latent Image Stability: Latensifying Effect of Temperature, *J. Phot. Sci.* **32** (1984) 89-92.
- [258] T. Ceulemans, D. Vandenbroucke, R. DeKeyzer, D. Schoemaker: Effect of Rhodium Doping of AgX Microcrystals on the Kinetics of Dye Radicals, Proceedings IS&T's 47th Annual Conference/ICPS Hawaii (1994) S. 74-75.
- [259] T. Ceulemans: An Electron Spin Resonance Study of the Charge Transfer Kinetics at the Surface of Spectrally Sensitized Silver Halide Microcrystals in Photographic Emulsions, Dissertation, Universität Antwerpen (1997).
- [260] K. Kuge, S. Fujiwara, H. Hada: Delayed Formation of Latent Image Specks in Vacuum, *Phot. Sci. Eng.* **25** (1981) 197-201.
- [261] K. Kuge, S. Fujiwara: Effect of Environment on the Delayed Formation of Latent Image Specks, *Phot. Sci. Eng.* **27** (1983) 221-224.

- [262] K. Kuge, R. Hirohashi: Temperature Dependence of the Delayed Formation of Latent Image Specks, *Phot. Sci. Eng.* **29** (1985) 196-199.
- [263] K. Kuge, H. Kaizaki, M. Nakamura, N. Mii: Effect of Sulfur Sensitization on the Delayed Formation of Latent Image Specks, *J. Phot. Sci.* **37** (1989) 226-230.
- [264] K. Kuge, K. Kobayashi, N. Mii: Relation between the Delayed Formation and the Dispersion of Latent Image Specks, *J. Imag. Sci.* **35** (1991) 39-43.
- [265] K. Kuge, T. Suzuki, N. Mii: Behavior of the Delayed Formation of Latent Image Specks in the Presence of Electron Traps and Halogen Acceptors, *J. Imag. Sci.* **35** (1991) 297-304.
- [266] K. Kuge, Y. Yin, N. Mii: Effect of Sulfur+Gold Sensitization on the Delayed Formation of Latent Image Specks in a Vacuum, *J. Imag. Sci. Techn.* **43** (1999) 54-60.
- [267] E.F.W. Thurston: Simultaneous Latent Image Regression and Progression in Silver Iodobromide Emulsions and the Effect Thereon of Trace Metals and Certain Organic Additives, *J. Phot. Sci.* **38** (1990) 34-40.
- [268] E.B. Gutoff, W.J. Timson: Latent Image Regression and Intensification, *Phot. Sci. Eng.* **13** (1969) 134-140.
- [269] E.R. Bullock: Sur le Renforcement Spontané de l'Image Latente entre la Pose et le Développement (I), *Sci. Indust. Phot.* **2**, **1** (1930) 124-128.
- [270] E.R. Bullock: Sur le Renforcement Spontané de l'Image Latente entre la Pose et le Développement (III), *Sci. Indust. Phot.* **2**, **3** (1932) 201-206.
- [271] D.J. Cash: The Effect of Gold Salts on the Chemical Mechanisms of Photographic Sulfur Sensitization of Silver Halide Photoemulsions: Stabilization of Adsorbed Sulfide at the Crystal Surface, *Phot. Sci. Eng.* **27** (1983) 156-160.
- [272] in [44], S. 61 ff.
- [273] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 5. Auflage, (1992) Bd. A20.
- [274] F. Hurter, V.C. Driffield: Photochemical Investigations and a New Method of Determination of the Sensitiveness of Photographic Plates, *J. Soc. Chem. Ind.* **9** (1890) 455-471.
- [275] K.W. Junge, G. Hübner: Fotografische Chemie – Aus Theorie und Praxis, 4. Auflage, VEB Fotokinoverlag Leipzig (1986), S. 56.
- [276] R.W. Bunsen, H.E. Roscoe: Photochemische Untersuchungen, *Ann. Phys. Chem.* **(2)117** (1862) 529-562.
- [277] E. Kron: Über das Schwärzungsgesetz photographischer Trockenplatten, *Ann. Phys.* **41** (1913) 751-758.
- [278] in [32], S. 354.
- [279] T.A. Babcock, W.C. Lewis, T.H. James: A Sensitometer for Measurement of Reciprocity Failure in Vacuum and Gaseous Mixtures with Controlled Temperature and Humidity, *Phot. Sci. Eng.* **15** (1971) 75-81.
- [280] T.H. James: Effects of Moisture and Oxygen on Inherent and Spectral Sensitivity, *J. Phot. Sci.* **20** (1972) 182-186.
- [281] T.A. Babcock, W.C. Lewis, P.A. McCue, T.H. James: Effect of Temperature upon Photographic Sensitivity II. Spectrally Sensitized Emulsions, *Phot. Sci. Eng.* **16** (1972) 104-109.
- [282] J.F. Hamilton: The Effect of Oxygen on Photographic Sensitivity, and the Mechanism of Spectral Sensitization, *Phot. Sci. Eng.* **13** (1969) 331-334.
- [283] P.M. Ferguson, T.A. Babcock, T.H. James: Efficiency of Spectral Sensitization of a Silver Bromide Emulsion as a Function of Environment, *Phot. Sci. Eng.* **19** (1975) 266-272.
- [284] L.M. Kellogg, N.B. Liebert, T.H. James: Investigation of Photoconductivity in Photographic Films at 77° K with Microwave Methods, *Phot. Sci. Eng.* **16** (1972) 115-119.
- [285] in [33], S. 55.
- [286] in [28], S. 69-71.
- [287] Th. Müssig, G. Hegenbart: Proceedings East & West Symposium Hawaii (1992), P1.18.

- [288] W.C. Needler, R.L. Griffith, W. West: Electron Spin Resonance Absorptions Induced by Light in Adsorbed Layers of Cyanine Dyes on Silver Bromide Microcrystals, *Nature* **191** (1961) 902-903.
- [289] R.S. Eachus, M.T. Olm: The Role of Ionic Defects in the Radiation Physics of the Silver Halides and their Exploitation in Photography, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* **18** (1989) 297-313.
- [290] Ch. Jenisch, TU Darmstadt, Messung Nr. 62, 15.9.1999.
- [291] M.T. Beck, P. Kiss, T. Szalay: The Mechanism of the Photographic Rhodium Effect. Part I, *J. Signal AM* **2** (1974) 25-31.
- [292] H. Welzel: Mechanismus und Anwendungsbreite des Rhodiumeffektes in der photographischen Emulsionstechnik, *Z. Wiss. Photogr.* **58** (1964) 58-68.
- [293] M. van den Eeden, F. Callens, F. Cardon, R. DeKeyzer, D. Vandebroucke: Transient Microwave Photoconductivity and Computer Simulation Study of Rh and Ir Doped AgCl Microcrystals, Proceedings IS&T's 47th Annual Conference/ICPS Hawaii (1994), S. 67-70.
- [294] R.S. Eachus, R.E. Graves: ESR Spectroscopic Investigations of Metal Halides Doped with Transition-Metal Ions. Rhodium(III)-Doped AgBr, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 2860-2867.
- [295] V. Weiss, D. Wyrsh, M. Zobrist: Reciprocity Characteristics of Rh-Doped Emulsions: Experiments and Model Calculations, *Phot. Sci. Eng.* **27** (1983) 40-46.
- [296] T.D. Pawlik, R.S. Eachus, W.G. McDugle, R.C. Baetzold: Electron Nuclear Double Resonance Study of Pure and Aqueous Rhodium Complexes in Silver Chloride Emulsions, *J. Phys. Condens. Matter* **10** (1998) 11795-11810.
- [297] N.E. Grzeskowiak: Ligand and Concentration Dependence of Sensitization, Desensitization and Reciprocity Effects of Rhodium and Iridium Dopants in Silver Halides, Proceedings IS&T's 44th Annual Conference St. Paul (1991), S. 177-184.
- [298] D. Vandebroucke, Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Mortsel (1995).
- [299] R.S. Eachus, R.E. Graves, M.T. Olm: The Role of Pt²⁺ and Pt⁴⁺ Impurity Ions in the Photochemistry of Single-Crystal Silver Chloride, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 4580-4587.
- [300] in [23], S. 87-91, 213.
- [301] in [32], S. 576.
- [302] D. Vandebroucke: Agfa-internes Protokoll SPEED project, 7.6.1997.
- [303] K. Sabbe: Agenda 'Syneffi meeting with external research groups', Agfa, Leverkusen, 8.9.1999.
- [304] in [215], S. 410.
- [305] R.K. Hailstone: Progress Report, 15.2.1999.
- [306] E. Moisar: Forschungsbericht 1, Agfa-Gevaert Leverkusen (1990).
- [307] O. Lapp: persönliche Mitteilung, April 1998.
- [308] G.C. Farnell: The Dependence of Maximum Density on Chemical Sensitization, *J. Phot. Sci.* **28** (1980) 145-148.
- [309] R.K. Hailstone: Effect of Internal Latent-Image Formation in Diagnosing Unit- vs. Segmented-Grain Behavior, *J. Soc. Phot. Sci. Technol. Japan* **57** (1994) 215-225.
- [310] W. Pätzold: Tätigkeitsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen, 11.9.1984.
- [311] R.C. Baetzold zitiert in [32], S. 508.
- [312] R. Stößer, Humboldt-Universität Berlin, ESR-Messauftrag 28.1.1999.
- [313] O. Riester: Supersensitizers, *Phot. Sci. Eng.* **13** (1969) 13-17.
- [314] O. Riester: Spectral Sensitization by Desensitizers, *Phot. Sci. Eng.* **18** (1974) 295-301.
- [315] M. Nietgen: Forschungsbericht, Agfa-Gevaert Leverkusen (1999).
- [316] Ch. Jenisch, TU Darmstadt, Messung Nr. 64, 27.10.1999.
- [317] T. Matsubara, T. Tanaka, K. Nakatsu, H. Kawaguchi: Polymorphism of 1-Phenyl-5-Mercaptotetrazole, *J. Soc. Phot. Sci. Technol. Japan* **49** (1986) 201-205.
- [318] H. Odenwälder, Agfa RDM/Ch-Lev: Messung vom 17.12.1999.
- [319] J. Eggert, W. Noddack zitiert in [215], S. 1299.

- [320] E. Dubiel, H. Hermel: Photographisch aktive Bestandteile der Gelatine und ihr Einfluß auf die chemische Reifung der photographischen Emulsion, *J. Signal AM 2* (1974) 309-324.
- [321] K. Wingender: Forschungsbericht 1, Agfa-Gevaert Leverkusen (1999).
- [322] J. Siegel: persönliche Mitteilung, April 1999.
- [323] Y. Breslav et al. zitiert in [283].

7 Abkürzungsverzeichnis

AgX	Silberhalogenid
Au-Reifung	Goldreifung
CN	Color Negativ
ΔE	Empfindlichkeitsdifferenz nach verschiedenen Latentbildzeiten
E	Empfindlichkeit
ER	electron release rate
ESR	Elektronenspinresonanz
FS	Sensibilisatorfarbstoff
HICD	high interstitial concentration desensitisation
HIRF	high intensity reciprocity failure
HOMO	highest occupied molecular orbital
HR	hole removal rate
LB	Latentbild
LB	Leitungsband
LIK	latent image keeping
LICD	low interstitial concentration desensitisation
LIRF	low intensity reciprocity failure
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
N & G	nucleation and growth
ns	Nanosekunde
PE	Polyethylen
PMT	Phenylmercaptotetrazol
ps	Pikosekunde
RF	Reziprozitätsfehler
r.F.	relative Feuchte
SSAS	single silver atom species
SOMO	single occupied molecular orbital
S-Reifung	Schwefelreifung
TTS	Toluolthiosulfonsäure
V	Leerstelle (vacancy)
VB	Valenzband