

УДК 53 (09): 54-162

**О. Богомоленко**

*Чернігівський державний педагогічний університет імені*

*Т.Г.Шевченка*

## **МОДЕЛЬ СТАСІВА-ТЕЛЬТОВА**

*Показано важливість ідей Стасіва щодо ролі аніонних вакансій у процесах утворення частинок срібла при фотохімічному розкладі галогенідів срібла, які мали суттєвий вплив на подальші дослідження у цій галузі.*

### **Умовні позначення**

*ПФЗ – приховане фотографічне зображення;*

*НТШ – наукове товариство імені Т.Г.Шевченка.*

Внаслідок створення сучасних технологій світлотехніка розвивається настільки широко, що вона торкається майже всіх сфер життя людини. Так принцип фотохімічної дії світла лежить в основі фотографії, яка одночасно є галуззю науки, техніки і мистецтва. Однією з основних проблем ще від часу винайдення фотографії та кінематографії є проблема світлочутливості реєструючих фотоматеріалів. Вдосконалення різних видів фотографічних матеріалів нерозривно пов'язане зі збільшенням світлочутливості емульсії. Це питання, в свою чергу, безпосередньо пов'язане з проблемою прихованого фотографічного зображення. Тільки глибоке знання механізму його утворення в емульсійних мікрокристалах дозволяє свідомо змінювати світлочутливість емульсії і інші її властивості.

Поряд з вказаним практичним значенням, теорія утворення ПФЗ дуже важлива для кристалофізики та фотохімії кристалів. Це пояснюється тим, що процеси, які відбуваються в кристалі AgBr при дії світла, визначаються структурою реальних кристалів, т.б. природою дефектів ґратки.

Вагомий внесок в розвиток теорії механізму утворення ПФЗ зробив наш земляк з Галичини Остап Стасів, який працював в Німеччині і про якого в Україні мало хто знає. Його ім'я не можна знайти в жодному з вітчизняних енциклопедичних словників. Тільки завдяки публікаціям львівського професора Ярослава Остаповича Довгого ім'я видатного українського вченого стало відомим на його Батьківщині, яку він ніколи не забував і палко любив. В 1993 р. на науковому семінарі у Львівському національному університеті імені І.Франка комісія фізики НТШ вперше згадала ім'я цього талановитого вченого, а в 2003 р. на базі цього університету НТШ була проведена

## II міжнародна науково-технічна конференція

міжнародна наукова конференція, присвячена сторіччю з дня народження вченого.

Історія фотографії починається з дослідів, в яких на папір або полотно з допомогою камери-обскури проектували зображення предмету і замальовували його. Ці досліді розпочались в кінці XV ст. і про них знав і сам відтворював їх ще Леонардо да Вінчі. Проте фотографія, в тому значенні слова, яке використовується на сьогоднішній день, виникла значно пізніше, коли не тільки стало відомо про світлочутливість багатьох матеріалів, але і з'явилися засоби використання і збереження змін в таких матеріалах під дією світла. Серед перших світлочутливих матеріалів в XVIII ст. були відкриті і дослідженні солі срібла. В 1802 р. Т.Уеджвуд в Великобританії зміг отримати зображення на шарі  $\text{AgNO}_3$ , але ще не зміг його закріпити. Датою винайдення фотографії вважається 1839 р., коли Л.Дагер повідомив Паризькій академії про спосіб одержання фотографії, який він назвав в свою честь дагеротипією, хоча його авторство було спірним і багато важливих особливостей цього способу є досягненнями Ж.Н'єпса, які він розробив сам або в співпраці з Дагером. Майже одночасно з Дагером про інший спосіб отримання фотографії – калотипії повідомив в Великобританії У.Толбот, який отримав патент на цей винахід в 1841 р. Подібність цих способів обмежувалась використанням  $\text{AgI}$  в якості світлочутливого шару, відмінності з великі і принципи: в дагеротипії утворювалось відразу позитивне дзеркально відображене срібне зображення, що спрощувало процес, але робило неможливим одержання копій, а в калотипії виготовлявся негатив, з якого можна було отримувати довільну кількість копій. В цьому відношенні калотипія більш близька до сучасної фотографії, ніж дагеротипія; крім цього, в першій з них, як і в сучасній фотографії, проявлення використовувалось не тільки щоб зробити ПФЗ видимим для ока, але і для того, щоб його підсилити.

Принциповими для розвитку фотографій був перехід від камери-обскури до камери зі спеціально підібраним об'єктивом, який створив угорський оптик Й.Пецваль в 1840 р.; перехід від мокрих світлочутливих шарів, які готувались безпосередньо перед зйомкою, до сухих світлочутливих шарів, які виготовлялись заздалегідь і довгий час зберігаються в темноті без суттєвих змін. В цьому відношенні вирішальну роль відіграло заміна калодіоних світлочутливих шарів на желатині, які вперше використав англійський вчений Р.Меддокс в 1871 р., а також застосування замість чистого  $\text{AgI}$  інших галогенідів срібла, які більш зручні з практичної точки зору. Найбільш розповсюджений вид світлочутливих шарів – сухі желатинові шари з диспергованими в них мікрокристалами  $\text{AgHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Cl}+\text{Br}, \text{Cl}+\text{I}, \text{Cl}+\text{Br}+\text{I}, \text{Br}+\text{I}$ ).

Саме такі світлочутливі шари стали масово випускати промисловістю з середини 1870-х рр.

Важливу роль в розвитку фотографії на AgHal-світлочутливих шарах відіграло відкриття німецьким вченим Г.Фогелем в 1873 р. оптичної сенсibiliзації – розширення спектральної області чутливості світлочутливих шарів шляхом введення в них барвників, які поглинають світло більших довжин хвиль, ніж AgHal, які поглинають тільки в УФ області і на короткохвильовій ділянці видимої області, не далі синьої частини. Цим був подоланий великий недолік попередніх світлочутливих шарів [1].

Під дією світла в світлочутливих шарах виникає ПФЗ, механізм утворення якого вперше спробував пояснити в 1929 р. Шепард. При дослідженні фотографічних емульсій він показав, що підвищення світлочутливості в процесі дозрівання залежить від наявності в желатині органічних сполук, які містять лабільну сірку. Шепард припустив, що сірка бере участь в утворенні на поверхні зерен галогенідів срібла так званих "центрів чутливості", які діють як зародки, на яких утворюється атом срібла при фотолізі кристалу [2]. Ця думка лягла в основу загальної (не деталізованої) теорії утворення ПФЗ, яку запропонували в 1938 р. Р.Герні і Н.Мотт. Вони припустили, що центрами світлочутливості є дрібні кристали AgBr. Згідно цієї теорії, утворення ПФЗ проходить дві стадії:

1. швидка електронна стадія, яка практично не залежить від температури;
2. більш повільна йонна стадія, яка залежить від температури.

Поглинання фотона призводить до звільнення електронів і утворення позитивної дірки. Електрон захоплюється далі поверхневим центром світлочутливості, звичайною частинкою срібла або Ag<sub>2</sub>S, а позитивна дірка дифундує (з дещо меншою швидкістю ніж електрон) до поверхні мікрочисталу, звідки вона виділяється в вигляді атому бромі. Цими процесами закінчується електронна стадія.

Друга стадія включає дифузю міжвузлових йонів срібла до негативно зарядженого центру світлочутливості, де йон з'єднується з електроном, утворюючи атом срібла і збільшуючи тим самим розмір цього центру. Наслідком повторення подібних процесів є ріст центрів світлочутливості до розмірів центру проявлення [3].

Запропонована теорія Герні і Мотта дозволила пояснити ряд фотографічних явищ: вплив низьких температур на світлочутливість, сенсibiliзацію, ефект Гершеля, відхилення від закону взаємозаміщення, процес проявлення і т.д..

Теорія Герні і Мотта ґрунтується на тому, що в галогенідах срібла існують тільки дефекти по Френкелю (міжвузлові йони Ag і

## II міжнародна науково-технічна конференція

вакантні Ag-вузли), теорія яких була розроблена російським вченим Я.І.Френкелем ще в 1929 р. [4]. Існування цих дефектів було доведено також прямими дослідженнями Тубанда, Вагнера і Байєра. Проте, в цій теорії не враховувались можливі взаємодії між електроном і міжвузловими йонними срібла або між позитивними дірками і вакантними вузлами срібла.

Теорія Герні і Мотта, основана на чітких фізичних уявленнях, стимулювала постановку досліджень, які мали за мету перевірку і подальшу деталізацію теорії. Така деталізація на той час була просто необхідна, оскільки процес утворення ПФЗ більш складний, ніж це здавалось в період появи цієї теорії. Основні роботи в цьому напрямку були проведені в 1949-1952 рр. В цей період виникла потреба детального вивчення реальних кристалів галоїдного срібла. Збільшилось значення фізичних методів дослідження: вимірювання фотопровідності, теплоємності, термічного розширення, електропровідності, ізотопного обміну, спектрів поглинання і будови ґратки (методами рентгеноструктурного і електронографічного аналізів). Крім цього, збільшилась роль фізико-хімічних методів – вивчення кінетики і термодинаміки процесів дозрівання, фотолізу і проявлення.

Нові дані, отримані в результаті застосування вказаних методів, призвели до досить серйозних і цікавих змін, уточнень теорії утворення ПФЗ. Виявилось, що багато властивостей срібногалоїдних кристалів хімічно сенсibilізованої емульсії не співпадають з цією теорією. Ці розбіжності пояснив в 1949 р. професор Остап Стасів і його учень Йоахім Тельтов. Згідно їх гіпотези фотолітичне колоїдне срібло, яке утворюється при освітленні срібногалоїдних кристалів зі слідами  $Ag_2S$ , рівномірно розподілене по всьому об'єму кристалу. Це внутрішнє виділення срібла не можна пояснити, якщо вважати, що міжвузловий йон срібла є єдиним позитивно зарядженим дефектом ґратки галоїдного срібла і, як згідно теорії Герні і Мотта, прийняти, що вони не здатні захоплювати електрони при кімнатній температурі [5-7].

В зв'язку з цим в 1949 р. американським дослідником Дж.Мітчеллом була запропонована теорія фотографічної світлочутливості, згідно якої позитивно зарядженим дефектом, який відповідає за другу стадію утворення ПФЗ в хімічно сенсibilізованих мікрокристалах, є вакантний галоїдний вузол. Теорія Мітчелла ґрунтувалась на існуванні в галогенідах срібла тільки дефектів по Шоткі і отримала широке розповсюдження за кордоном [1].

Остап Стасів (1.01.1903-19.02.1985) народився у с. Борщовичах, що неподалік від Львова у сім'ї залізничника. Сім'я Стасівих мала восьмеро дітей, але не дивлячись на матеріальну скруту, всі діти

отримали освіту в українській гімназії Перемишля. Остап спочатку навчався в народній школі, а далі – в гімназії, яку закінчив на відмінно у 1921р. Після закінчення гімназії Стасів вступив до Вільного Українського університету, який українська інтелігенція заснувала таємно у 1921 р. в зв'язку з утисками і забороною української мови з боку польського уряду. Та незабаром він був заарештованим польськими властями за спротив владі. Проте, перед вироком Стасіву вдалось втекти до Гданська на судоверф. Через декілька місяців Український Студентський Комітет домігся включення його до списку осіб, які були рекомендовані на навчання за кордоном [8].

У 1923 р. Стасів став студентом фізичного факультету Берлінського університету, де слухав лекції таких корифеїв фізичної науки як М.Планка, А.Айнштейна, Макса фон Лауе, Вальтера Боте та інших. Після закінчення університету з 1927 р. продовжив свою освіту в Інституті фізики Гессенського університету під керівництвом професора В.Боте, де в листопаді 1929 р. здобув ступінь доктора філософії.

Дослідження галогенідів срібла О.Стасів розпочав в лабораторії Р.Поля в Геттінгенському університеті в 1931 р. На той час попит на матеріали для фотографії та кінематографії різко зростав. Але була проблема збільшення чутливості плівок, особливо для кіно. В зв'язку з цим в 1938 р. О.Стасів заснував і очолив дослідницьку лабораторію при фотографічній фірми "Zeiss Ikon" у Дрездені. Але для промисловості він працював без натхнення, тому що його як справжнього науковця завжди тішили дослідження, а не бізнес. Проте при розв'язанні питань, потрібних для технології, він розв'язував і наукові. У 1939 р. до лабораторії Стасіва приходить Й.Тельтов і відтоді починається їх спільна робота з теорії йонних та електронних процесів в йонних кристалах.

В 1947 р. Стасів добивається включення своєї лабораторії до новозаснованої Німецької Академії наук як "Інституту дослідження твердого тіла Академії Наук, Дрезденський філіал". Того ж року він став професором Дрезденського технічного університету, де працював впродовж двадцяти років. Читав лекції з різних розділів фізики – теорія атомів, статистична фізика. Особливого успіху в студентів та наукових співробітників мали розроблені ним курси з фізики твердого тіла і з теорії складних дефектних центрів у домішкових йонних кристалах. Вони привертали увагу своєю оригінальністю, новизною і притаманною для Стасіва глибиною висвітлення фізичних процесів і механізмів явищ. Професор з безмежною щедрістю передавав свої ідеї науковій молоді, багато з яких стали його дипломниками і згодом захистили дисертації.

## II міжнародна науково-технічна конференція

В 1951 р. Стасів засновує в Берліні Інститут кристалофізики Німецької Академії наук. І саме завдяки його участі тоді вперше в Східній Німеччині добули зріджений водень і гелій. У 50-ти роки інститут Стасіва став відомим в Європі як центр кристалофізичних та низькотемпературних досліджень.

В 1959 р. у видавництві "Springer" (Берлін) у серії "Структура та властивості матерії" вийшла фундаментальна монографія Стасіва "Електронні та йонні процеси в йонних кристалах", яка може стати навчальним посібником для студентів і аспірантів, які займаються вивченням кристалофізики. В 1963 р. в Празі академічне видавництво опублікувало переклад цієї монографії чеською мовою. Монографія Стасіва, яку люб'язно надала його донька Марі-Луїза, на Україні знаходиться у музеї НТШ в єдиному екземплярі. І на жаль перекладу її українською мовою ще не має. Марі-Луїза до заміжжя теж займалась фізикою і багато її праць було опубліковано в журналі "Physica Status Solidi", засновником якого був Стасів.

7 жовтня 1956 р. професору Стасіву за видатні заслуги у розвитку науки для мирних цілей "за його основоположні дослідницькі праці в галузі фізики твердого тіла, зокрема, у зв'язку з вивченням природи складних фотохімічних процесів у непровідних твердих тілах, які дали поштовх для практичного використання" була присуджена Німецька національна премія III класу з науки і техніки [8].

В зв'язку з неспроможністю теорії Генрі і Мотта пояснити ряд властивостей срібногалоїдних кристалів хімічно сенсibilізованої емульсії, Мітчелл припустив існування в них тільки дефектів по Шоткі. Проте експериментальні результати праць Коха і Вагнера і проведені до цього оптичні вимірювання Стасіва інтерпретувались виходячи з того, що окрім дефектів по Френкелю в кристалі є дефекти і по Шоткі. Перед Стасівим постало завдання підтвердити або відкинути одночасне існування дефектів по Шоткі і дефектів по Френкелю.

У більшості праць Стасіва при дослідженні оптичних властивостей фотоемульсій об'єктами дослідження були вибрані монокристали  $\text{AgBr}$  та  $\text{AgCl}$  з домішкою  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Оскільки вивчення властивостей таких кристалів стимулювалося тим, що внесення сірчаних сполук при синтезі фотографічних емульсій різко підвищувало їх світлочутливість. Для вимірювання поглинання такі кристали відпалювались при температурі  $380^\circ$  і потім швидко охолоджувались до кімнатної температури. Такі відпалені кристали при кімнатній температурі були досить пластичними, що давало змогу спресувати їх між двома скляними пластинками для отримання плиток необхідної товщини, придатних для оптичних вимірювань. Монокристали, одержані при  $380^\circ$ , практично повністю руйнувались в

результаті такої пластичної деформації при кімнатній температурі. Крім цього при такій методиці одержання кристалів зберігались властивості монокристалів, спостерігались важливі властивості змішаних кристалів, які не спостерігались раніше і стан рівноваги наставав через декілька годин після охолодження, а не відразу як для кристалів спресованих при кімнатній температурі.

Вивчаючи низькотемпературну люмінесценцію легованих сіркою кристалів  $\text{AgBr}$ , Стасів вперше виявив ефект дії інфрачервоного підсвічування на інтенсивність свічення (явище оптичного спалаху та гасіння) і зробив припущення, що відповідальними за різні смуги люмінесценції є домішкові дефекти таких можливих типів: двовалентний йон сірки в аніонному вузлі ґратки і міжвузловий йон срібла, що міститься поряд для компенсації надлишкового від'ємного заряду; двовалентний йон сірки в аніонному вузлі та розташована поряд аніонна вакансія. Ці дефекти О.Стасів назвав сульфідаргентумними комплексами і саме їм він приписував важливу роль у механізмі утворення при кімнатній температурі ПФЗ, розглядаючи ці дефекти як центри світлочутливості [5-7].

Запропонована О.Стасівим і Й.Тельтовим модель комплексних дефектів відома на сьогоднішній день спеціалістам як "Модель Стасіва-Тельтова". Ідеї Стасіва, щодо важливої ролі аніонних вакансій в процесі утворення частинок срібла при фотохімічному розкладі галогенідів срібла є суттєвими для обґрунтування механізму дії лазерного випромінювання.

З досліджень Стасіва з фізики галогенідів срібла слід підкреслити першорядне значення одержаних ним результатів для розв'язання важливої проблеми фізики і хімії твердого тіла — виявлення природи фотографічної світлочутливості. Роботи Стасіва заклали фундамент знань у цій області, стимулювали діяльність дослідників в різних країнах. Експерименти Стасіва і Тельтова і запропонована ними модель стали відправним пунктом для удосконалення теорії Герні і Мотта, а також для започаткування циклу досліджень з цієї проблематики, виконаних Дж.Мітчеллом. Цими проблемами займалися і на Україні: спочатку професор М.Цаль у Львові, а потім А.Глауберман в Одесі, причому, О.Стасів слідкував за цими роботами.

Наукові праці професора О.Стасіва мають цінність не лише для теорії фотографії, але вони є актуальними і на сьогоднішній день для фізики матеріалів, що використовуються в різних приладах сучасної твердотільної електроніки.

## **II міжнародна науково-технічна конференція**

*It is shown importance are the ideas of Stasiw regarding the role of anionic vacancy in the process of creation of particles of silver during the photochemical decay of the silver halogens, which had a great influence on the subsequent research in this field.*

### **Література**

1. Большая советская энциклопедия. Т.27.–М., 1953.– С.577.
2. Митчелл Дж. Свойства галоидных солей серебра, содержащих следы  $\text{Ag}_2\text{S}$  // Химия фотографических процессов.–М., 1951.–С.143-165.
3. Герни Р., Мотт Н. Электронные процессы в ионных кристаллах.–М., 1950.–С.38-49.
4. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов.Т.3.–М., 1959.–С.13-25.
5. Стасив О. Оптический метод доказательства существования дефектов по Шотки в бромистом серебре // Физические основы фотографической чувствительности / Под ред. К.В. Чибисова.–М., И.-Л., 1953. – С.46-58.
6. Стасив О. Оптические свойства бромистого серебра с добавкой сернистого серебра при низких температурах // Физические основы фотографической чувствительности / Под ред. К.В. Чибисова.–М., И.-Л., 1953. – С.59-72.
7. Стасив О., Тельтов Й. Два новых экспериментальных доказательства существования смешанных дефектов и их ассоциации в бромистом серебре // Физические основы фотографической чувствительности / Под ред. К.В. Чибисова.–М., И.-Л., 1953. – С.73-78.
8. Довгий Я.О. Наукова школа професора Стасіва // Аксіоми для нащадків / Упорядник О.Романчук.–Львів: Меморіал, 1992.– С.218-247.