

Sur la propriété photographique d'une couche mince d'halogénure d'argent.

Yoshitada TOMODA* et Shin WATANABE**

Au moyen de la transformation en halogénure d'argent d'une couche mince d'argent déposée par évaporation, on a obtenu des matières photosensibles sans lien gélatineux dont l'image s'est formée par un révélateur fortement dilué. En employant les formules de blanchiment ou le brome, on peut préparer simplement une couche sensible soit en chlorure d'argent, soit en bromure d'argent selon la composition du bain utilisée. Le nouveau mode de préparation d'une couche sensible donnera la matière intéressante au point de vue des techniques spéciales de même que des études fondamentales.

I. Introduction

Un bon nombre de recherches se sont développées jusqu'à présent sur le sujet d'une couche photosensible d'halogénure d'argent sans lien gélatineux, tantôt pour étudier la formation de cristaux de halogénure d'argent¹⁾, tantôt pour élucider le mécanisme de la sensibilité du sel d'argent^{2,3)}. Au point de vue de l'utilisation pratique, on a aussi proposé telle matière pour un détecteur de faisceau d'électron⁴⁾. La formation d'une couche d'halogénure d'argent est ordinairement effectuée par évaporation de ce sel dans le vide vers le support, mais dans la présente étude, on a essayé un autre mode de préparation, c'est-à-dire que l'on transforme une couche d'argent déposée par évaporation en halogénure d'argent. Rappelons ici que la méthode de bromuration d'argent dispersé dans un hydrosol en bromure d'argent

a été étudiée par J. Colomer qui a réussi à obtenir une émulsion ionographique⁵⁾. J. C. Fayolle a poursuivi le travail de Colomer et amélioré pour faire des émulsions utilisables à traçage de parcours de proton⁶⁾. Plus récemment, R. J. Cox a appliqué la méthode de Colomer à la bromuration d'une image développée en vue d'obtenir une émulsion de qualité utilisable à l'holographie⁷⁾. Si la méthode de Colomer sera tout à fait applicable à la préparation d'une couche mince d'halogénure d'argent, les méthodes en phase liquide sont principalement choisis dans la présente étude en raison de la simplicité de traitement.

II. Conditions expérimentales

Tout d'abord, une couche d'argent s'est formée sur un support en triacétate de cellulose ($35 \times 15 \text{ mm}^2$) en déposant la vapeur d'argent dans le vide à pression de $2.66 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, à la température ambiante. L'épaisseur d'une couche dont la densité optique est aux environs de 2.0, est de l'ordre de cent nm, cela équivaut à une quantité d'argent de 0.1 mg/cm^2 à

* Professeur, Département de Technique Photographique.

** Département de Technique Photographique
(Le manuscrit reçu le 18^e Sept., 1984)

peu près.

La couche mince d'argent est ensuite traitée par un bain d'halogénuration par laquelle la couche d'argent se transforme en chlorure d'argent ou en bromure d'argent selon la composition du bain utilisée. Au cas de la bromuration, on peut traiter la couche d'argent directement par le bain de bromuration, ou encore on peut la traiter en deux étapes, c'est-à-dire qu'on peut bromurer après la chloruration d'une couche d'argent. L'exposition d'une couche sensible formée s'est effectuée par une lampe photoflood de 500 W à la distance de 30 cm, avec des temps de pose variés de 1 à 15 s. Ensuite, la couche exposée est développée avec une formule appropriée telle que D-72, D-11 etc.

III. Résultats

1. Chloruration

Parmi nombreuses compositions de blanchiment utilisées dans la technique de la chimie photographique, un bain de chloruration avec le permanganate et l'acide chlorhydrique a été choisi⁽⁸⁾.

La formule de chloruration:

A Eau	1000 ml
Permanganate de potassium	2.5 g
Acide chlorhydrique	75 ml

Au moment de l'emploi prendre: A 10 ml et de l'eau 30 ml. Après les essais de la durée d'immersion, le meilleur résultat s'est indiqué en 10 s d'immersion à 20°C. Puisque les révélateurs normaux donnent le voile accentué, on doit utiliser un révélateur dilué. Après les essais attentifs sur le choix de formule de développement, on a obtenu une image nette avec la formule D-72 diluée dix fois ou même vingt fois et en y ajoutant 1.5 g/l de bromure de

potassium. On peut aussi employer la formule D-11 diluée dix fois qui donne une image très nette. La figure 1 illustre les courbes sensitométriques de la couche de chlorure d'argent exposée et développée.

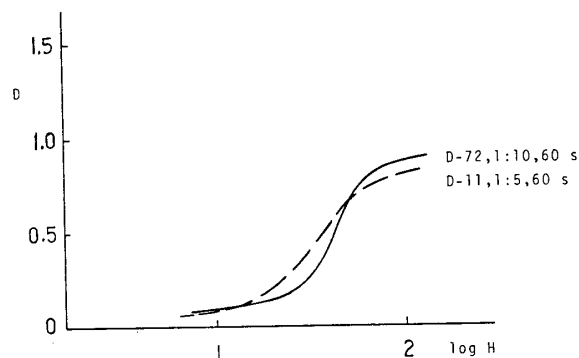


Fig. 1 Courbes de noircissement d'une couche mince de chlorure d'argent.

2. Bromuration

2-a. On a essayé le procédé en deux étapes tel que la bromuration après la chloruration. D'abord, une couche d'argent a été transformée en chlorure d'argent suivant le procédé 1, et puis la couche de chlorure d'argent formée a été traitée avec un bain contenant 9.5~47.5 g/l de bromure de potassium pendant 5.5 min à 20°C et lavée 5 min.

On a trouvé que l'emploi d'un bain de bro-

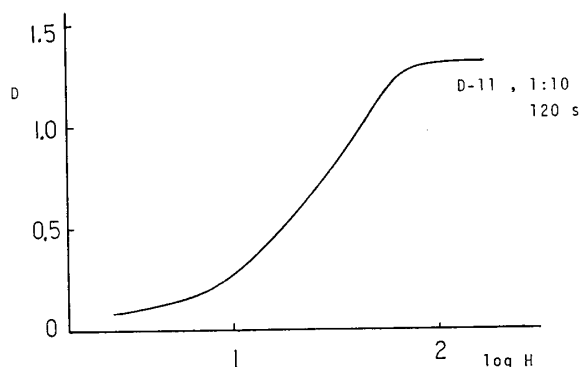


Fig. 2 Courbe de noircissement d'une couche de bromure d'argent formée après la transformation de chlorure d'argent. Développement 120 s à 20°C avec D-11 dilué.

muration concentré provoque réduction de la densité d'image développée, et la concentration de 9.5 g/l de bromure de potassium est recommandée. Les courbes sensitométriques de la matière au bromure d'argent ainsi obtenue sont indiquées sur la figure 2. Le comportement de cette matière montre le caractère beaucoup mieux que celle de chlorure d'argent du point de vue de la sensibilité ainsi que de la densité maxima.

2-b. On a essayé la bromuration directe d'une couche d'argent en employant un affaiblisseur au ferricyanure-bromure⁹⁾. Après le traitement de 5 min., le spécimen a été rincé soigneusement en 30 min., mais la couche sensible a porté le voile élevé que l'on ne peut effacer.

2-c. En tenant compte de la technique de N. Leroy, on a employé la formule de sulfate de cuivre pour transformer une couche d'argent en bromure d'argent¹⁰⁾.

La composition du bain est la suivante:

Eau	1000 ml
Sulfate de cuivre	5 g
Bromure de potassium	5 g

Au moment d'opération, on a ajouté 5 volume d'eau. Traiter 5~60 min., à 20°C. Laver

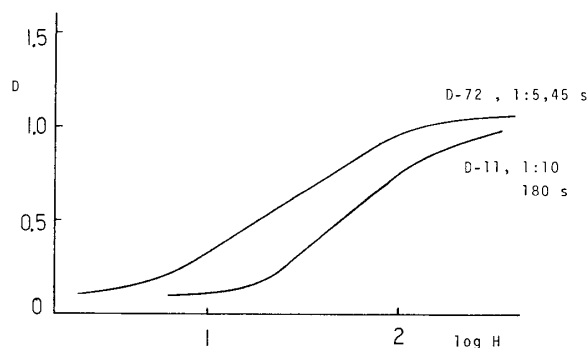


Fig. 3 Courbes de noircissement d'une couche de bromure d'argent formée après le traitement avec le bain de sulfate de cuivre.

30 min. Les résultats ont montré que l'immersion en 40 min. dans le bain du sel de cuivre donne une couche sensible remarquable. La figure 3 illustre les courbes de noircissement de la couche de bromure d'argent préparée par ce procédé.

2-d. On peut mettre la bromuration directe d'une couche d'argent en pratique dont le principe est montré dans le travail de Colomer⁵⁾. Dans la présente étude, on a accumulé le brome gazeux dégagé au cours d'électrolyse d'une solution de bromure de potassium (0.03 mol/l) au fond d'une éprouvette inversée où s'est trouvée une couche d'argent à traiter.

On a trouvé que le temps nécessaire à bromurer est tellement long que le traitement a atteint à son optimum en 80 min. à 50°C.

La couche formée par ce procédé est exposée et développée avec la formule D-72 ajoutée un volume d'eau ou bien avec la formule D-

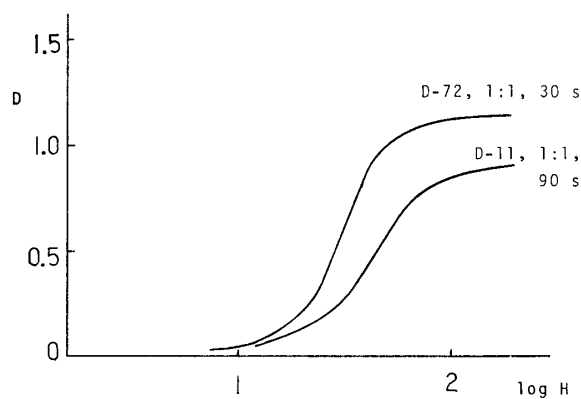


Fig. 4 Courbes de noircissement d'une couche de bromure d'argent formée par le traitement de brome gazeux.

11 (1 : 1). Comme les courbes sensitométriques dans la figure 4 montrent, la couche bromurée s'est indiquée un caractère modéré et uniforme.

Annexe

La figure 5 illustre une épreuve pratique

formée sur une couche de chlorure d'argent préparée par le procédé 1. L'exposition est donnée par une lampe photoflood de 500 W à la distance de 50 cm avec un temps de pose de 1 s, développement avec la formule basée de D-72.

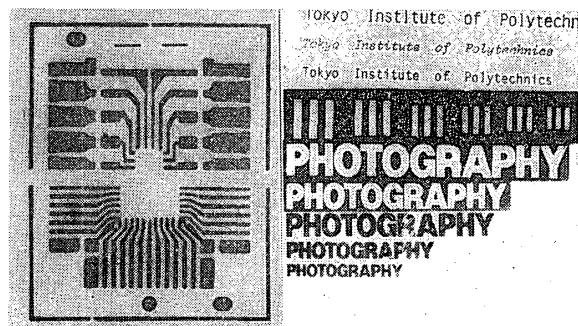


Fig. 5 Une épreuve pratique faite sur une couche de chlorure d'argent d'après le procédé 1.

IV. Conclusion

Une couche d'argent déposée après évaporation dans le vide a été traitée avec divers bains ou encore avec le brome pour faire les couches photosensibles au halogénure d'argent, et leur caractéristique sensitométrique ont été mesurées.

Les formules de traitement ont été choisies parmi les bains de blanchiment utilisés dans la technique de la chimie photographique. Ainsi, on a préparé une couche de chlorure d'argent ou de bromure d'argent sans liant gélatineux. Les matières formées par cette

technique, surtout la couche de bromure d'argent formée par le traitement d'un bain de sulfate de cuivre, indiquent une grande développabilité ainsi que le caractère sensitométrique remarquable. Ces résultats suggèrent de les utiliser à la technique spéciale ou bien encore à l'étude fondamentale.

Les auteurs adressent leurs remerciements sincères au Prof. Dr. S. Kikuchi, le président de l'Institut Polytechnique de Tokyo, pour sa consultation cordiale et en même temps, aux collaborateurs, Mrs. M. Urano et T. Némoto de ce Laboratoire, pour leurs travaux expérimentaux.

Références

- 1) A. Hirata & Y. Tsunoda, J. Soc. Photogr. Sci. & Technol. Japan, **28**, 119 (1965).
- 2) M. Hashiue, J. Soc. Photogr. Sci. & Technol. Japan, **33**, 210 (1971).
- 3) J. Malinowski, Photogr. Sci. & Eng., **23**, 99 (1979).
- 4) A. Shepp, G. Goldberg & J. Masters, Photogr. Sci. & Eng., **11**, 322 (1967).
- 5) J. Colomer, Sci. et indust. fotogr., **31**, 1 (1960).
- 6) J. C. Fayolle, Sci. et indust. fotogr., **33**, 313 (1962).
- 7) R. J. Cox, Photographic Sensitivity, p. 355, Academic Press (1973).
- 8) P. Glafkidès, Chimie et physique fotogr., 4^e ed. Pub. Photo-Cinéma Paul Montel, p. 207 (1976).
- 9) P. Glafkidès, *ibid.*, p. 205.
- 10) J. Colomer, Sci. et indust. fotogr., **31**, 10 (1960).