

## 研究简报

溴化银乳剂中  $\text{Ag}_2$  掺杂的位置效应研究智 欣<sup>1,2</sup>, 史 瑶<sup>1</sup>, 夏培杰<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 使用微机控制的双注仪, 在晶体生长过程的不同时刻, 加入一定浓度的二甲基胺硼烷(DMAB), 制得了一系列  $\text{Ag}_2$  处于不同掺杂位置的立方体溴化银微晶乳剂。对这些乳剂感光性能的研究表明: 1)  $\text{Ag}_2$  掺杂乳剂与未掺杂乳剂相比, 感光度有显著提高; 2)  $\text{Ag}_2$  掺杂乳剂可同时与常规的硫加金化学增感和光谱增感进行协同增感; 3)  $\text{Ag}_2$  掺杂接近微晶表面时乳剂感光度的增幅最大; 4) 在本实验条件下, 掺杂乳剂的灰雾均保持在较低的水平。

**关键词:** 空穴-电子转换;  $\text{Ag}_2$  掺杂;  $\text{S}+\text{Au}$  增感; 染料增感; 协同增感

文章编号: 1000-3231(2005)05-0357-06 中图分类号: TQ57 文献标识码: A

乳剂在还原增感时生成的  $\text{Ag}_2$  聚体可以作为一种空穴-电子转换器<sup>[1]</sup>, 在曝光时捕获正空穴, 减少电子与空穴的复合, 并且经过它的转换还可以产生一个额外电子参与潜影的形成, 从而提高乳剂的感光度。Tan<sup>[2-5]</sup>等人发现在还原增感时生成两种敏化中心( $\text{Ag}_2$ ): 捕获空穴的 R 中心与捕获电子的 P 中心, 其中 R 中心在卤化银微晶表面的中性扭结位生成, P 中心在卤化银微晶的正扭结位生成, 此即所谓的“位置效应”。此外, 在晶体内部因为没有缺陷位置, 主要生成 R 中心<sup>[3]</sup>。R 中心在曝光过程中通过捕获空穴来提高潜影形成效率, 从而提高乳剂的感光度, 也可能通过 Low e 机理<sup>[6]</sup>, 产生一个额外电子, 进一步提高潜影形成效率, 但目前能证明 Low e 机理的直接证据还不多。史瑶<sup>[7]</sup>, 智欣<sup>[8]</sup>等人对  $\text{AgBr}$  及  $\text{AgBrI}$  核壳乳剂进行了研究, 在核乳剂内部进行不同程度的还原增感而在核壳乳剂表面进行硫加金增感, 取得了较好的协同增感效果。本文则采用微机控制双注法制备掺杂乳剂, 在一定的还原增感剂用量条件下, 研究了  $\text{Ag}_2$  在  $\text{AgBr}$  立方晶体的不同掺杂位置对硫加金增感和光谱增感后的乳剂感光性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

来稿日期: 2005-03-02; 修回日期: 2005-05-18. 通讯联系人: 夏培杰, E-mail: xpj@mail.ipc.ac.cn.

基金项目: 国家重点自然科学基金资助项目(20033010).

作者简介: 智 欣(1975-), 女, 博士研究生, 从事卤化银成像过程的研究.

$\text{AgNO}_3$  照相纯,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  为优级纯,  $\text{KBr}$ 、二甲基胺硼烷,  $\text{HAuCl}_4$  均为分析纯, 微机控制双注仪, JEOL JEM-200CX 型透射电镜, NLM-JIS II型日本感光仪, Machethe 903 密度计.

## 1.2 $\text{Ag}_2$ 掺杂的溴化银乳剂的制备

采用微机控制双注仪制备了  $\text{AgBr}$  的立方体乳剂, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 将  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{KBr}$  (含一定浓度的氨水) 注入高速搅拌的明胶溶液中, 期间  $p\text{Ag}$  通过反馈泵调节, 在整个乳剂过程中  $p\text{Ag}$  保持在 7.5 左右. 乳剂结束后, 将反应容器温度降至  $40\text{ }^\circ\text{C}$  后, 加入 10% F-16 沉降剂沉降、水洗, 补胶和复溶后调 pH 和  $p\text{Ag}$  值分别为 6 和 8. 在乳剂过程的特定时间加入一定浓度的二甲基胺硼烷(DMAB) ( $1 \times 10^{-7}$  DMAB/mol Ag), 得到  $\text{Ag}_2$  掺杂乳剂. 掺杂位置已沉淀过程中 DMAB 加入时的用银量占最终加入时的总银量的百分比表示, 此数由小到大意味着掺杂剂在晶体中的位置由内部接近于表面.

## 1.3 颗粒尺寸的测定

用透射电镜观察乳剂颗粒的大小、形貌和分布.

## 1.4 硫加金增感与光谱增感

S 加 Au 增感: 把一定量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4$  加入乳剂中, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下成熟 60 min. 将成熟后的乳剂涂片, 晾干.

光谱增感: 称取上述一系列经化学成熟的乳剂各 50 g, 加入绿增感染料(0.1% 的甲醇溶液, 染料的结构式如图 1 所示), 在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下充分搅拌 5 min, 静置 30 min 后涂片.

将光楔片在 5500 K 色温, 无灰片、滤光片条件下曝光  $1/20\text{ s}$ , 用 MAA-1 表面显影剂进行显影, 水洗, F-5 定影液定影, 然后测定其光密度.

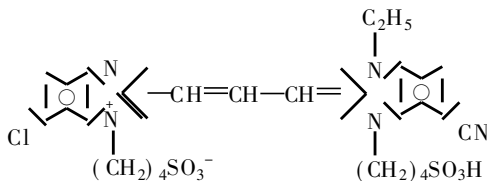


图 1 绿增感染料的结构

Structure of the green-sensitive dye

## 1.5 感光度的测定

灰雾加 0.1 时所对应的曝光量倒数作为感光度的计算标准, 并以内部未经还原增感的参考乳剂的感光度作为基数(100), 确定其他各乳剂的相对感光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 进行不同 $\text{Ag}_2$ 掺杂位置还原增感的 $\text{AgBr}$ 乳剂

本实验制备了 6 个不同  $\text{Ag}_2$  掺杂位置乳剂, 未掺杂和  $\text{Ag}_2$  掺杂的立方  $\text{AgBr}$  乳剂的颗粒尺寸和形貌可见图 2 所示, 图 2(a) 上是作为参考的未还原掺杂颗粒, 图 2(b) 上是还原掺杂颗粒. 两者的颗粒分布均匀, 尺寸和形状无明显差别, 平均颗粒尺寸为  $0.56\text{ }\mu\text{m}$ .

### 2.2 不同掺杂位置乳剂的感光性能

将  $1 \times 10^{-7}$  mol DMAB/mol Ag 的  $\text{Ag}_2$  掺杂在晶体中不同位置的乳剂及参考乳剂在

化学增感和光谱增感前后的感光性能比较的结果分别示于表 1 和图 3。

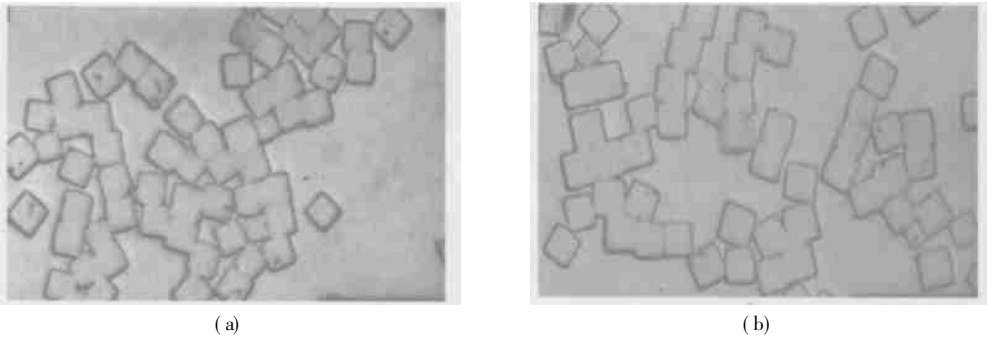


图 2 未还原掺杂(a)和还原掺杂(b)的 AgBr 颗粒的电镜照片  
Micrographs for grains undoped(a) and doped(b) with Ag<sub>2</sub> reduced by DMAB

表 1 不同掺杂位置的原始乳剂,经 S 加 Au 增感,以及感绿染料增感后的相对感光度比较

Relative sensitivities of un- and sensitized emulsions doped with Ag <sub>2</sub> at different positions						
No. emulsions	0	1	2	3	4	5
Doped-position	controlled	10%	30%	50%	70%	90%
Sr <sup>*</sup> (Primitive)	100	200	183	175	225	300
<i>D</i> <sub>0</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sr(S+Au)	250	725	750	350	417	733
<i>D</i> <sub>0</sub>	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03
Sr(Dye-green)	808	1183	1625	983	1417	1875
<i>D</i> <sub>0</sub>	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03

注: Sr, 相对感光度,以原始未掺杂空白乳剂的感光度为 100 作为基准。

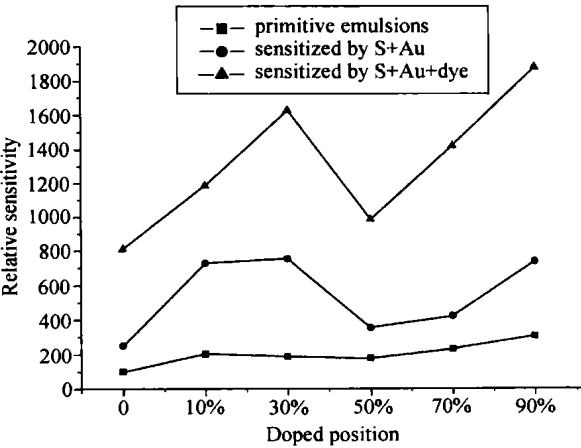


图 3 不同掺杂位置的原始乳剂经 S 加 Au 增感,以及染料增感后的感光度比较  
Sensitivities of un- and sensitized emulsions doped Ag<sub>2</sub> at different positions

从表 1 所列的数据和图 3 所示的曲线,可以得到如下所述的结果。

1) 进行 Ag<sub>2</sub> 掺杂的原始乳剂的感光度均高于未掺杂乳剂, 其中 90% 掺杂处乳剂的

感光度是空白乳剂的 3 倍. 说明在颗粒内部形成的  $\text{Ag}_2(\text{R})$  中心捕获空穴、减少了空穴和电子的复合, 提高了潜影形成效率, 从而提高了感光度.

2) S 加 Au 增感和光谱增感同样可用于  $\text{Ag}_2$  掺杂的乳剂而没有不良结果, 这意味着  $\text{Ag}_2$  掺杂的增感方法可以与 S 加 Au 增感和光谱增感兼容, 产生协同增感的效果. 说明它们在潜影形成过程中的增感机理都各自不同.

3) 由图中感光度变化曲线可以看出,  $\text{Ag}_2$  掺杂位置对增感效果有很大的影响, 这可能与乳剂曝光时在颗粒内空穴形成的位置与  $\text{Ag}_2$  的相对位置和对空穴的捕获效率有关. 当颗粒内  $\text{Ag}_2$  的掺杂位置与较多空穴的形成位置接近时, 对空穴的捕获效率较高, 因此感光度的增加就越显著, 反之对其余位置  $\text{Ag}_2$  掺杂颗粒的空穴捕获效率相应会较低, 因此感光度的增加幅度也较小, 从而导致了乳剂感光度的波动较大.

4) 在本实验条件下显影灰雾均保持在较低水平, 再一次证明了在一定 DMAB 用量下乳剂可以取得较好的感光性能即较高的感光度而较低的灰雾.

2.3 不同掺杂位置对绿光曝光下的掺杂乳剂的感光性能影响

甲酸盐也可以作为一种空穴电子转换器<sup>[1]</sup>, Belloni<sup>[9]</sup>等人在专利文献中提到用染料进行光谱增感后的甲酸盐掺杂的乳剂感光度较未掺杂的参考乳剂提高很大, 而 Hailstone<sup>[10]</sup>则认为, 用染料进行光谱增感后的甲酸盐掺杂的乳剂感光度提高不会太高, 因为曝光后被束缚在表面染料分子上的空穴不易与晶体内部的  $\text{HCO}_2^-$  接触而被其捕获, 在导带上的自由电子仍有可能与表面的空穴复合, 影响感光度的提高. 那么对于同样作为电子空穴转换器的  $\text{Ag}_2$  又会是什么样的情况呢? 众所周知, 光谱增感后的乳剂, 当经过在染料敏感区范围内的单色光照射时, 会在被吸附的染料和晶体表面之间的界面上产生光生空穴, 如果这些表面的空穴未能被掺杂在晶体内部的  $\text{Ag}_2$  捕获(或彼此没有相互作用), 那么被掺杂的  $\text{Ag}_2$  就不会对掺杂乳剂产生任何增感作用. 因此, 通过对掺杂乳剂的绿光曝光, 可以进一步观察乳剂颗粒内部掺杂的  $\text{Ag}_2$  与表面产生的光生空穴之间的相互作用. 表 2 和图 4 给出了不同掺杂位置的掺杂乳剂经感绿染料增感后在绿光曝光下的感光性能结果.

表 2 经感绿染料增感后的不同掺杂位置的乳剂在绿光曝光下的感光性能

Sensitivities of emulsions sensitized by green sensitizing dye and doped  $\text{Ag}_2$  at different positions

乳剂样品	0	1	2	3	4	5
掺杂位置	controlled	10%	30%	50%	70%	90%
Sr (green)	100	126	147	132	142	211
$D_0$	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03

与白光曝光后的光谱增感乳剂相似, 绿光曝光后的增感乳剂相对于参考乳剂而言, 感光度均有所增加, 且随着掺杂位置越接近晶体表面, 其感光度越高, 在 90% 的掺杂处感光度达到最高, 其最大感光度约为未掺杂参考乳剂的 2.1 倍. 这表明掺杂在乳剂颗粒内部的  $\text{Ag}_2$  仍能够比较有效地捕获晶体表面的空穴, 从而提高乳剂感光度.

比较染料增感后白光与绿光曝光条件下乳剂感光度的变化, 可知曝光光源的种类也会对不同  $\text{Ag}_2$  掺杂位置的乳剂感光度产生不同的影响. 在白光曝光时, 其蓝光成分产生

的空穴主要形成在颗粒内部, 这部分空穴的捕获效率与  $\text{Ag}_2$  掺杂位置的关系如上所述; 而白光中的绿光成分产生的空穴则主要在颗粒表面, 这部分空穴的捕获效率决定于颗粒中  $\text{Ag}_2$  的掺杂位置与表面空穴的相对距离, 因此白光曝光下不同  $\text{Ag}_2$  掺杂位置的乳剂感光度取决于颗粒中掺杂位置上的  $\text{Ag}_2$  与这两部分不同位置上的空穴作用的综合结果, 因而不同的  $\text{Ag}_2$  掺杂位置对总感光度的波动现象比较突出, 如图 3 所示. 在绿色单色光曝光下的情况比白光曝光要简单, 空穴都产生在增感染料所在的颗粒表面, 此时的乳剂感光度数据波动就要小很多, 因为此时产生的增感效应只取决于  $\text{Ag}_2$  掺杂位置与表面空穴的作用, 因此掺杂位置越接近颗粒表面, 增感倍率越高, 如图 4 所示.

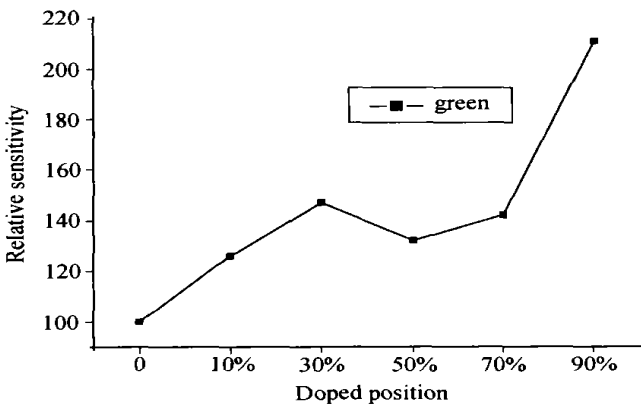


图 4 不同掺杂位置的掺杂乳剂经感绿染料增感后经绿光曝光的感光性能的比较  
Sensitivity of emulsions sensitized by green sensitizing dye, doped  $\text{Ag}_2$  at different positions

3 结论

- 1)  $\text{Ag}_2$  掺杂的感光乳剂较未掺杂乳剂, 其感光度有明显提高, 说明内部掺杂的还原敏化中心(R 中心) 在提高潜影的形成效率上起到了重要作用.
- 2) 无论是原始乳剂、硫加金增感或是光谱增感后的乳剂,  $\text{Ag}_2$  在颗粒中的掺杂位置越接近晶体表面, 其感光度的增幅越大.
- 3)  $\text{Ag}_2$  掺杂的乳剂可以与常规的硫加金化学增感和染料光谱增感一起进行增感, 表现出显著的协同增感效应, 即可获得较好的高感光度和低灰雾的协同增感效果.
- 4) 在一定的 DMAB 用量下, 所有的  $\text{Ag}_2$  掺杂乳剂, 包括原始乳剂、硫加金化学增感乳剂和染料光谱增感乳剂, 它们的灰雾均保持在相当低的水平.

参考文献:

[1] 夏培杰, 国 红, 姚林辉, 等. 潜影形成过程中的空穴及其转换[J]. 感光科学与光化学, 2002, 20(1): 46.  
Xia P J, Guo H, Yao L H, *et al.* Conversion of positive hole to electron in the process of latent image formation[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2002, 20(1): 46.

[2] Tani T. Photographic effects of electron and positive hole traps in silver halide II. Reduction sensitization in octahedral silver halide grains[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1971, 15(3): 181.

[3] Tani T, Murofushi M. Silver microclusters on silver halide grains as latent image and reduction sensitization centers

- [J]. *J. Imaging Sci. and Tech.*, 1994, **38**(1): 1.
- [4] Tani T. Silver clusters of photographic interest(2): A new model for R and P centers[J]. *J. Imaging Sci. and Tech.*, 1997, **41**: 577.
- [5] Tani T, Tasaka T, Murofushi M, *et al.* Silver clusters of photographic interest part 5: formation of R centers and P centers by reduction sensitization and light absorption of silver bromide grains[J]. *J. Imaging Sci.*, 1999, **47**: 1.
- [6] Lowe W G. In: James T H. *The Theory of the Photographic Process* [M]. Chapter 5, 4th Ed. New York: Macmillan, 1977, 152.
- [7] 史瑶, 智欣, 夏培杰, 等. AgBr 核壳乳剂的颗粒内部还原增感与表面化学增感的协同增感效应[J]. 感光科学与光化学, 2004, **22**(5): 333  
Shi Y, Zhi X, Xia P J, *et al.* Cooperative sensitization of AgBr core shell emulsion by internal reduction and surface chemical sensitization[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2004, **22**(5): 333.
- [8] 智欣, 史瑶, 曹静, 等. AgBr 核壳乳剂的还原敏化与硫加金敏化的协同增感效应[J]. 感光科学与光化学, 2004, **22**(5): 350.  
Zhi X, Shi Y, Cao J, *et al.* Cooperative sensitization by reduction and chemical sensitization in AgBr core shell emulsions[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2004, **22**(5): 350.
- [9] De Keyser R, Treguer M, Belloni C J, Hynd R. A photosensitive silver halide element with increased photosensitivity [P]. *Europe Patent*, EP 0 922 994 A2. 1998-11-30.
- [10] Hailstone R. Making every photon count[J]. *Nature*, 1999, (402): 856-857.

## Position Effect of Ag<sub>2</sub> Doped in Cubic Silver Bromide Emulsions

ZHI Xin<sup>1,2</sup>, SHI Yao, XIA Peijie

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, P. R. China)

**Abstract:** In the emulsifying process of silver bromide microcrystals in the double-jet apparatus controlled by a microcomputer, a specific quantity of DMAB was added at different time when the crystal growth to obtain a series of cubic AgBr emulsions in which Ag<sub>2</sub> were doped into different depths of AgBr microcrystals. The results from determination of photographic properties of these emulsions showed: 1) that the sensitivities of Ag<sub>2</sub> doped emulsions, relative to that of the undoped emulsion as the controlled one, were remarkably increased; 2) that a significant cooperative sensitization of the internal doped silver dimmers with the surface sulfur-plus-gold and dye sensitizations was observed; 3) that the closer to the surface of grains the Ag<sub>2</sub> doped in AgBr grains was, and the greater the sensitivities of the doped emulsions were; 4) that fog densities of all emulsions doped by Ag<sub>2</sub>, including those primitive, sensitized by sulfur-plus-gold and by green-sensitive dye, were kept in a reasonably low level.

**Key words:** hole-electron converter; doped by Ag dimmer; sulfur-plus-gold sensitization; dye sensitization; cooperative sensitization