

综述

卤化银微晶体的光电子行为

刘 霽, 周 涛, 岳 军

(中国科学技术大学 材料科学与工程系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 卤化银乳剂微晶体的光电子行为是影响照相感光度的重要因素, 本文就光电子研究方法、光电子衰减、电子陷阱、本征与外来带电中心对光电子衰减与寿命的影响以及光电子行为与其它物理性质的关系等方面加以综述。

关键词: 卤化银; 光电子; 寿命; 衰减; 电子陷阱

文章编号: 1000-3231(2005)03-0218-14 中图分类号: TQ57 文献标识码: A

卤化银乳剂颗粒吸收光产生的光电子是形成潜影的基本载流子。光电子行为是影响照相感光度的一个重要因素, 此前已有不少作者利用多种技术测量并研究了不同卤化银乳剂颗粒中光电子行为。这些知识对于理解照相过程的基本理论十分有益。

1 研究方法

早期测量与研究工作是建立在以 DG 光导测量^[1] 或同步光脉冲与电场^[2] 施于卤化银乳剂的基础上。前者获得的测量结果解释了光导光谱范围-乳剂光谱形成范围的一致性。后者通过测量乳剂颗粒的光电子寿命, 观察到该寿命与离子场衰减寿命间存在明显相关性, 表明电子寿命是由浅捕获中心的离子过程所决定。

自 1964 年微波光电导技术问世, 光电子行为的研究有了很大的进展。微波光电导技术已广泛用于测量乳剂颗粒中的光电子寿命、迁移率、捕获截面等参数。分析光电子衰减微观动力学过程^[3-18], 目前微波光导测量的时间分辨率已可达 2 ns 以下水平^[19]。该微波吸收装置方框图^[19] 见图 1。

图 1 所示装置采用了相敏技术, 可以直接检测到光电子的浅捕获(陷阱深度 5—30 meV), 由此可以方便地研究复合过程与颗粒体积、掺杂、颗粒结构(异质结结构)、颗粒表面、光谱敏化、稳定作用以及化学敏化的关系^[20]。

近来国内有研究报道, 在微波光导测量中采用皮秒级短脉冲激光, 其时间分辨率小于 1 ns, 可分辨自由态与束缚态光电子行为^[21]。

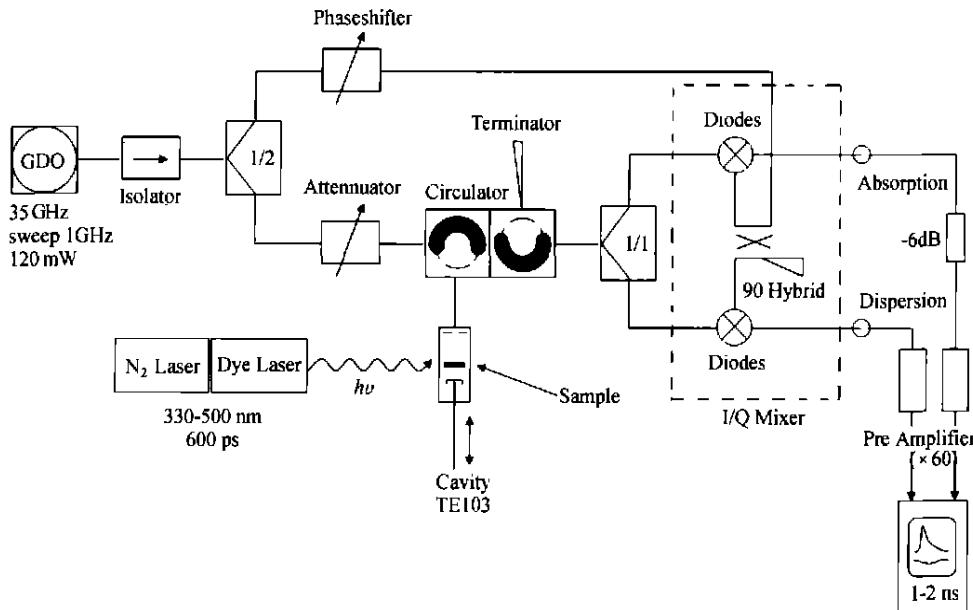


图 1 微波吸收装置图

Block diagram of the microwave absorption equipment

此外, 利用 Dember 效应测量乳剂颗粒中光生载流子, 可以说明光电子与光空穴在颗粒中的移动^[22-25]; 利用飞行时间方法获得乳剂颗粒中光生载流子(光电子与光空穴)的漂移率, 其结果高于先前报道的值而接近它们在大晶体中的漂移率^[26]; 利用四电容桥的光闪光结合延迟场脉冲技术, 可以测定乳剂颗粒中的电子捕获寿命和场衰减寿命^[27]. 上述技术所给出的诸多有关光电子行为的信息对于深入认识照相过程的本质十分重要.

2 光电子的产生与衰减

卤化银乳剂颗粒曝光时首先形成非直接激子, 其束缚能很小(大约在 0.02—0.04 eV 之间)^[28]. 室温下即可自由分解而产生电子和正空穴.

自由光电子的微观衰减过程包括许多复杂的光物理和光化学反应过程. 其中光电子的捕获与反捕获过程, 光电子与空穴的复合过程, 捕获态光电子与填隙银离子的结合过程构成了自由光电子和捕获态光电子之间的动态平衡过程, 基本的反应关系式如下^[29]:

- 1) 光吸收过程 $\text{AgX} + h\nu \longrightarrow e^-^* + h^+^*$
- 2) 陷阱捕获过程 $e^-^* + T \longrightarrow e^- + h^+^* + T_h \longrightarrow h^+$
- 3) 重新复合过程 $e^-^* + h^+ \longrightarrow \text{AgX}$ $e^- + h^+^* \longrightarrow \text{AgX}$
- 4) 捕获态光电子与填隙银离子结合过程 $e^- + \text{Ag}_i^+ \longleftrightarrow \text{Ag}$

其中 e^-^* 为自由电子, e^- 为捕获态电子, T 为电子陷阱, T_h 为空穴陷阱, h^+^* 为自由空穴, h^+ 为捕获态空穴、 Ag_i^+ 为填隙银离子.

上述 4 个过程中, 过程 4 对于潜影形成至关重要, 而过程 3 则是导致潜影形成低效的

重要原因.

光电子微观衰减过程并不一定符合一级反应动力学.例如 Collier 就提出 77 K 时八面体 AgBr 核壳乳剂的光电子衰减为二级过程,光电子与被捕获空穴的复合是控制步骤^[6].光电子衰减过程有可能包含多个组分. M ussig^[19]的研究显示,对于未敏化的 AgBrI

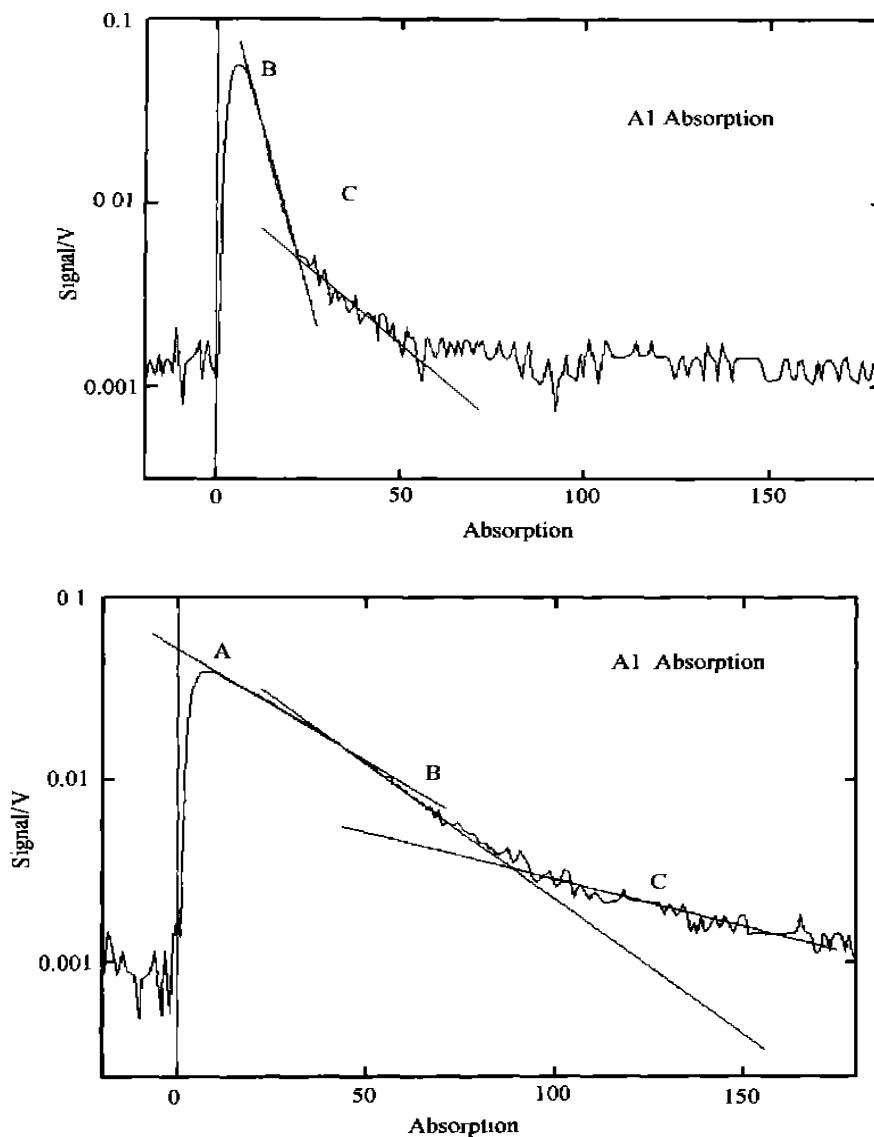


图 2 二组分和三组分光电子衰减图

Semilogarithmic absorption plot of two and three decay process

T 颗粒乳剂,在不同碘含量范围,室温下利用微波吸收技术测量得到的光电子衰减可能由两个或三个过程组成,即:慢衰减、快衰减和长寿命过程.分别归因于电子在最终湮灭前经历了不同深度电子陷阱的捕获过程,请见图 2^[19].

二组分光电子衰减过程也为其他作者所观察到。Oikawa 等^[30]指出, 边长为 0.6 μm 的立方体 AgBr 和 AgCl 乳剂, 室温下其微波光导信号衰减动力学均包含两个组分。AgBr 乳剂颗粒中电子捕获遵循反应控制机制, 而 AgCl 乳剂颗粒中的电子捕获遵循扩散控制机制。Tan 等^[31]发现, 当 AgBrI 乳剂颗粒尺度减小到纳米水平时, 其光电子衰减过程也是由二组分组成, 即, 快、慢两个衰减过程。快衰减过程归因于光电子为粒子表面本征陷阱所捕获, 而第二组分(慢衰减)则是被捕获光电子与隙间银离子的中和反应过程, 但光电子寿命明显短于微米尺度卤化银乳剂颗粒。

Deri 等^[13]在较早的工作中发现存在三组分光电子衰减过程, 即, 光电子快速浅捕获(浅陷阱由颗粒表面类似扭折的荷电缺陷提供, 深度约 20 meV, 衰减时间常数 $\tau_1 \sim 100$ ps); 长衰减时间区的一级动力学过程(衰减时间常数 $\tau_3 \sim$ 数百纳秒, 深度 0.3—0.4 eV, 归因于隙间银离子进入捕获电子的中心形成银原子); 中间过程(室温衰减时间常数 τ_2 为数十纳秒, 活化能为 150—200 meV, 该过程的衰减时间与曝光强度无关, 也不受前期曝光的影响, 但与颗粒尺度呈线性正相关, 且有较强的温度依赖性, 被认为是在浅库仑势阱中热活化晶格弛豫的结果)。

3 电子陷阱

电子陷阱的深度、密度及其分布情况, 在很大程度上决定了自由光电子的微观衰减动力学过程和电子寿命。卤化银颗粒中存在本征陷阱与外来陷阱, 卤化银中的晶体缺陷提供了本征电子陷阱, 降低了光电子寿命。这些缺陷包括位错、孪晶面和表面。光电子运动在畸变区域受到阻碍, 畸变也引起光电导响应降低^[32]。Ohzeki 等^[33]发现: 含有孪晶面的片状 AgBr 颗粒中的光电子寿命较不含缺陷的立方体和八面体 AgBr 颗粒中为短, 而具有核壳结构的乳剂颗粒由于电子与空穴相互分离造成光电子寿命较 T 颗粒有明显提高。八面体的电子寿命一般较立方体小, 而且和立方体相比, 八面体中非常小的染料浓度就可使电子寿命提高。这可能是由于(111)面隙间银离子和表面缺陷的含量较(100)面高, 可以提高光电子的复合率, 造成光电子寿命的下降^[19, 20]。当卤化银颗粒尺度减小到纳米级时, 由于大的比表面和表面不完整性, 使表面/次表面存在许多电子陷阱, 导致光电子寿命较常规颗粒明显缩短^[34, 35]。卤化银颗粒中还可能存在各种外来陷阱, 如掺杂剂、增感剂、碘离子等, 它们对电子陷阱的深度或密度分布产生影响, 从而调控自由光电子的衰减过程和电子寿命, 这将在下面述及。

电子陷阱按其深度可以分成 3 种, 即: 深陷阱(陷阱深度大于 0.15 eV)、浅陷阱(陷阱深度 0.03—0.15 eV) 和极浅陷阱(陷阱深度 0.005—0.03 eV)^[20]。

光电子寿命与电子陷阱深度之间有明确的对应关系, 可概括如表 1 所示。

光电子与电子陷阱的基本反应过程如下^[20]:

1) $e^- + D \rightarrow D^-$ D 为深电子陷阱(深度 0.15 eV 以上)。该过程不可逆, 它直接加速光电子衰减, 缩短了自由电子存在时间, 是光电子的快速衰减;

2) $e^- + S \rightleftharpoons S^-$ S 为晶粒表面的浅电子陷阱(深度 30—150 meV)。该过程可逆,

即: 处于浅捕获态的光电子由于热振动可以脱离陷阱束缚而逸出, 因此它可以作为光电子暂时存储器, 减少光电子与空穴复合机会, 降低光电子扩散速度, 延长其寿命。表现为较快速衰减。

表 1 光电子寿命与电子陷阱深度的对应关系

The connection of photoelectron's lifetime and electron traps' depth

光电子寿命的量级	电子陷阱深度/eV	温度条件
ms	0.002—0.15	77 K ^[4]
μs	0.002—0.28	300 K ^[4]
ns	0.002—0.1	300 K ^[20]

3) $e^{-*} + VS \leftrightarrow VS^-$ VS 为极浅电子陷阱(深度为 5—30 meV), 该过程可逆, 是光电子的慢速衰减, 在该陷阱中的快速捕获与反捕获过程导致 VS 捕获电子与自由电子间的平衡。

4 外来带电中心对光电子衰减与寿命的影响

4.1 碘离子与化学增感剂

由 AgBr(AgCl)—AgI 混晶构筑乳剂, 可以提高感光度, 这已为人们所普遍接受。对于 AgBr(AgCl)光解形成的光生载流子而言, I⁻起到空穴陷阱作用。乳剂颗粒中碘的含量及碘的位置分布显著影响光电子衰减与光电子寿命。

在单分散 T 颗粒中, 光电子寿命随碘含量的升高而增大, 但当碘含量超过 4% 后, 光电子寿命开始下降, 这可能是由于碘化物离子可以作为缺陷电子陷阱, 使银簇上的反应减小, 从而提高光电子寿命, 而当碘含量超过 4% 时形成了碘化物团簇, 减少了碘离子数目, 而使得光电子寿命又有所下降^[19]。也有研究报告指出, 在 AgBr(I) T 颗粒中的碘含量的这一界限为摩尔分数 10%, 当碘含量超过 10% 后, 光电子寿命下降^[36]。T 颗粒中光电子衰减并不一定严格符合一级反应动力学, 当碘离子浓度大于 8% 和小于 1% 时, 光电子衰减由两种衰减过程组成, 即: 开始时较快, 而后为缓慢衰减, 这种复合衰减过程实际上是由光电子和空穴的多次捕获、解获组成的, 快速衰减区与浅、深电子陷阱的填充有关。而缓慢衰减区中光电子寿命的增大是由于结合着自由电子的浅电子陷阱的热解俘所致。迄今为止, 极浅电子捕获的特性还不是很清楚, 但很明显它的发生和有效性与乳剂中碘浓度密切相关^[19]。已经发现, 在低温和极低的碘含量下, 单个碘离子位置处的激子具有 300 meV 左右的电子结合能, 并且在低于 30 K 时具有高结合速度。但在室温下碘-空穴复合体的作用是一个极浅电子陷阱, 随着碘含量的升高, 碘由于附聚作用而成团, 形成了 AgI 簇, 减少了碘离子的数目^[37]。对于双注法所制备的八面体和切角立方体颗粒乳剂, 光电导随碘含量的增加而上升, 只不过不同体系上升幅度不同^[38-39]。

除了碘含量, 颗粒中的碘分布也对光电子行为产生影响。平均碘含量相同, 但碘分布不同的单分散六边形扁平 AgBrI 微晶的光电子衰减遵循一级反应动力学, 但随着碘在微晶中的外移, 光电子讯号增大, 这是因为次表面碘离子浓度增大, 表面复合中心数目减少, 导致光电子增多, 讯号增强^[40]。也有研究指出, 随着碘由体相向边缘分布, 光电子寿命

逐渐缩短^[37]。对总碘含量相同,核中碘含量不同的八面体核壳乳剂来说,核中碘含量越高光电导信号越强,光电子与光空穴复合几率降低,光电子寿命上升,但当碘离子过于集中于核心时,光空穴向核心迁移,与光电子复合几率增加。因此,光电子寿命也有所降低^[41]。

在卤化银乳剂颗粒中引进的各种电子陷阱中,硫增感和硫加金增感中心对潜影的有效形成最为重要。Kellogg^[4]、Collier^[6]、Tani 等^[42]使用光导测量证实了硫增感中心对电子的捕获。最近 Marchetti 等^[43]利用无线电频率光电导测量也证实,在硫增感的 AgBr 微晶表面淀积的硫中心捕获光电子。现在已公认,硫增感中心是浅电子陷阱,硫增感引起卤化银颗粒内部的光电子寿命降低^[43]。硫增感对 AgBrI T 颗粒的光电子行为的影响则随着增感时间的变化而不同。有研究指出,当增感时间延长到 45 min 时,自由光电子衰减曲线的开始部分比未增感样品有更陡的衰减趋势,但光电子总衰减时间却比未增感样品延长许多。这表明,增感开始时,硫增感的产物主要以浅电子陷阱为主。随着增感时间逐渐加长,电子陷阱的深度也逐渐增加,新的深电子陷阱的数目逐渐增加,这些因素加快了光电子的衰减过程,缩短了光电子的衰减时间^[44]。当还原增感时,例如,以 DMAB 对细颗粒 AgBr 进行还原增感,颗粒的感光度通过两步而提高,即:在第一步开始时,室温下以正空穴为载流子,无线电波光导开始减小,而在第二步开始时,室温下以光电子为载流子,微波光导开始减小^[45]。

TAI 可以增加光电子寿命。无论硫增感颗粒还是未增感颗粒,其光电子寿命由于 TAI 的加入而增大,且随 TAI 加入量增大而继续提高。TAI 提高了立方体和八面体 AgBr 乳剂颗粒中的光电子迁移率和颗粒表面上硫增感中心对光电子的捕获系数,并最终提高感光度^[42]。在研究 TAI 对单分散扁平 AgBr/I 颗粒光电子的影响时发现,随着 TAI 量的增加,电子寿命随之延长,这可能是由于 TAI 增长了光电子迁移路径,加大了其与敏化簇碰撞机会,光电子被颗粒表面增感中心捕获几率增加^[46]。对于立方体 AgCl 乳剂颗粒,当 TAI 存在时,Dember 光电压和衰减时间以及光电子寿命均增加,这是由于 TAI 使隙间银离子浓度减低^[47]。

4.2 金属离子与络合物

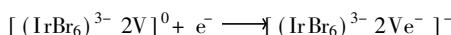
金属离子及其络合物掺杂是综合调变卤化银乳剂微晶性能的有效方法之一,它可在微晶中形成不同的电子/空穴陷阱而显著影响微晶的光电子行为,迄今已有许多作者对此进行了研究。

较早期对于二价/三价金属离子(Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 等)掺杂的影响做了较多的测量与研究。Eachus 等^[48]利用 ESR 和微波光导法研究了 Pb^{2+} 离子掺杂调变 AgCl 本征光化学行为的机理,指出 Pb^{2+} 的掺杂使光电子寿命增加。他们认为这是由于二价阳离子(Pb^{2+})的掺杂在 AgCl 的禁带中引入了一组杂质态,使得光电子寿命异常,并出现传导-ESR(conduction-ESR)信号。Deri 等^[49]测量 Pb^{2+}/Cd^{2+} 掺杂的 AgBr 粉末的光电导,观察到与 Eachus 对 AgCl 研究时的类似现象。他们利用微波技术测量发现,在低温(液氮温度)下 Pb^{2+}/Cd^{2+} 掺杂样品其光电子行为明显不同于未掺杂样品:前者光电导信号较后者强一个数量级,且其衰减动力学过程变为两个一级过程,即,快速衰减(~ 600 ns)随后是一个慢速衰减(~ 2 min)。掺杂样品的光电子寿命较未掺杂样品长得多。他们把这一现象同

样归因于在颗粒表面处由掺杂离子形成了一个杂质带。光电子寿命快衰减源自导带电子为浅陷阱捕获，而慢衰减与杂质带中的电子相关，在较高温度下隙间 Ag^+ 移动而捕获该杂质带电子。Rippon^[50] 把 Cd^{2+} 掺杂到单分散八面体 AgBr 乳剂中进行成熟，光电导的测定表明， Cd^{2+} 的掺杂使得光电子寿命由 $0.8 \mu\text{s}$ 增加到 $4.4 \mu\text{s}$ 。但王荣琴等^[51] 采用微波光导测量技术研究 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 对于 AgBrI 乳剂微晶的掺杂效应时，发现这些离子的掺入都显著降低了乳剂微晶的光电导，但未改变光电子衰减的一级动力学过程。他们认为，光电子寿命的缩短，是由于掺杂的金属离子起到了深电子陷阱作用。

稀土金属离子也被用作掺杂剂进行了研究，其中具有可变价态的轻稀 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(II)}$ 和中稀土 $\text{Eu(III)}/\text{Eu(II)}$ 的掺杂对于 AgBrI 乳剂微晶中光电子衰减及光电子寿命的影响值得注意。由于价态可变， Ce(III) 和 Eu(III) 可能形成一定深度的电子陷阱。研究表明，原始未掺杂 AgBr/I 乳剂的光电子衰减由先快、后慢两个一级动力学过程组成。由于 Ce^{3+} 掺杂，使慢衰减过程消失，且随着掺杂量增加到 $3.76 \times 10^{-2} \text{ mol Ce}^{3+} / \text{mol AgX}$ ，微晶中光电子寿命成倍减小。 Ce^{3+} 在 AgBrI 乳剂微晶中起到电子陷阱作用，其深度有效控制了光电子在颗粒表面迁移距离，调变了电子寿命，有利于低分散高活性潜影中心形成^[52]。而 Eu^{3+} 表面-体相掺杂的 AgBrI 乳剂微晶体的光电子衰减均由先快、后慢两个一级动力学过程组成，掺杂量与掺杂部位影响衰减速率但不改变一级动力学规律，第一衰减（慢衰减）过程归因于光电子的浅陷阱捕获，第二衰减（快衰减）过程为浅捕获电子热逸出后为 Eu^{3+} 所提供的深电子陷阱再次捕获。 Eu^{3+} 捕获光电子成为 Eu^{2+} ，它相当稳定，被捕获的光电子很难逃逸出。光电子的平均寿命皆随 Eu^{3+} 掺杂量增加而缩短（掺杂量提高 10^3 倍，寿命缩短约 50%），光电子寿命的缩短源于 Eu^{3+} 作为深电子陷阱导致的捕获几率增大^[53]。

近年来利用过渡金属及其络合物掺杂，构筑浅电子陷阱，以提高光电子利用率的研究颇多。由于浅电子陷阱可以暂时存储光电子，减少光电子与光空穴复合几率，降低其扩散速度，延长其寿命，因此，可望明显改善照相乳剂的感光度。这种“浅电子陷阱”技术已有许多专利报道^[54]。其中 Pt 族和 Pd 族稀贵金属及其络合物的研究和应用最为引人注目。卤化银乳剂微晶体的光电子行为也因 Pt 族和 Pd 族稀贵金属及其络合物的掺杂而发生变化。研究最多的是 Ir（多以 IrX_6^{3-} 形态掺杂）。Deri 等^[55] 研究了 IrBr_6^{3-} 在 AgBr 中的电子捕获截面。他们采用瞬时光电导（TPC）在室温下测量了掺杂样品，发现光电子衰减为一级动力学过程，其衰减出现在 Ir^{3+} 处。其室温光电子寿命在 $13-150 \text{ ps}$ 范围，随 Ir^{3+} 掺杂量减少而增加。他们提出： Ir^{3+} 与银空位结合形成络合物：



该络合物对光电子的浅捕获使 AgBr 中光电子寿命缩短到 ps/ns 水平。他们并进一步计算出 IrBr_6^{3-} 对光电子的捕获截面为 $(0.26 \pm 0.05) \text{ nm}^2$ 。Peng 和 Vekeman 等^[56] 也指出，Ir 掺杂并未改变光电子衰减的动力学规律，在 77 K 时信号强度与衰减时间随曝光强度而增加。 IrBr_6^{3-} 掺杂浓度增加导致一级速率常数急剧增大。他们也认为这是由于电子为结合有两个银离子空位的三价 Ir 原子所捕获。该 Ir 中心是永久电子陷阱，具有大的电子捕获截面，而在室温下，Ir 则主要作为临时电子陷阱，在闪光曝光时间捕获光子，随后电子

热逸出。王巍等^[57]以 IrCl_6^{3-} 作为掺杂剂, 测量 AgBr 微晶的瞬态光电导(TPC), 发现随着铱元素掺杂浓度的提高, TPC 的信号不断降低。他们认为 Ir^{3+} 与 Ag^+ 空位结合而成的络合物既是电子陷阱又是空穴陷阱, 这可能会引起晶体内部的电子和空穴的复合, 加速导带中自由电子的损耗, 最终表现为 TPC 信号强度的降低。 Rh^{3+} 类似于 Ir^{3+} , 也捕获光电子, 光电子寿命减小到 $10^{-8}\text{--}10^{-9}\text{ s}$ ^[11]。但与 Ir 不同的是其捕获电子态是长寿命的(300 K 时, AgBr 中 $(\text{IrCl}_6)^{4-}\text{V}^0$ 中心和 $(\text{RhCl}_6)^{4-}\text{V}^0$ 中心的热捕获深度分别为 0.46 eV 和 0.8 eV, 寿命分别为 20 ms 和 $> 10^5\text{ s}$ ^[58, 59])。掺 Rh 会使乳剂减感。Os 掺杂时, 与单个银离子空位结合的掺杂阳离子的电子捕获截面较 Ir 掺杂时明显减小, 随后与某些邻位银离子空位捕获的空穴间的复合几率增大。从对 Os 掺杂时乳剂光电子行为的这种分析得出, Os 掺杂到 AgBr 中时增大了复合速率而导致减感^[60]。

5 光电子行为与其它物理性质的关系

光电子与隙间银离子、颗粒光吸收、颗粒尺寸与形状等共同影响卤化银乳剂的照相性能, 研究它们之间的关系有助于深入理解照相感光度。在此方面取得了一些令人感兴趣的研究结果。

5.1 光电子与填隙银离子的匹配

图 3 示出根据一组 Eu 体相掺杂卤化银乳剂实验数据绘制的各物性参数相关图^[53]。

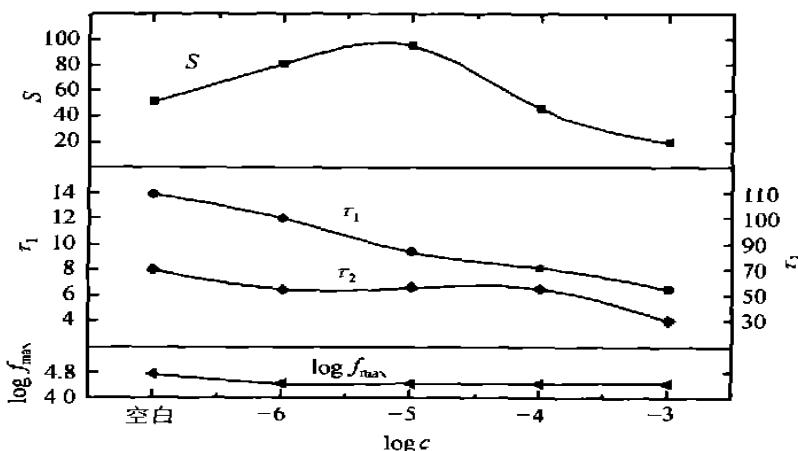


图 3 Eu 体相掺杂卤化银乳剂颗粒的电性质参数和感光度相关曲线

Curves of electric parameters and photosensitivities of Eu-bulk doped $\text{AgBr}(\text{I})$ emulsion grains

光电子寿命随掺杂量增加而减短, 这意味着自由光电子迁移距离变短, 光电子捕获截面减小, 但表征隙间银离子特性的 f_{\max} (产生最大介电损耗时的频率) 基本不变。Eu³⁺ 在此起到电子陷阱作用, 可以调变光电子数量及其平均寿命。乳剂颗粒中光电子与隙间银离子的匹配对于提高感光度十分重要, 适量掺杂有利于实现两者的匹配, 使图中相对感光度变化曲线出现峰值。

外延 $\text{AgCl}/\text{AgBr}(\text{I})$ 立方体乳剂颗粒电性质研究表明: 随主晶($\text{AgBr}(\text{I})$ 切角立方体)制备时 $p\text{Ag}$ 值的改变, 主晶与外延颗粒($\text{AgCl}/\text{AgBr}(\text{I})$ 立方体)的光电子与隙间银离子特性发生变化^[61, 62], 详见表 2 数据.

表 2 主晶及外延颗粒的电性质参数和感光度

Electric parameters and photosensitivities of host crystals and epitaxial grains

	主晶(host crystals)			外延颗粒(epitaxial grains)		
$p\text{Ag}$	7.8	8.3	9.0	7.8	8.3	9.0
$\tau_1/\mu\text{s}$	35.1	26.7	76.9	37.7	50.0	28.6
$\tau_2/\mu\text{s}$	8.4	7.2	19.1	13.5	10.8	11.1
$\log f_{\max}$	4.8	5.0	5.5	5.2	5.0	4.7 (AgBr)
				6.0	6.2	6.3 (AgCl)
S_{rel}	4.0	3.5	3.0	21	25	41

切角立方体主晶与外延立方体颗粒的光电子湮灭前均经历两阶段捕获, 最初以浅陷阱捕获为主(较慢的衰减过程), 随后转移至深陷阱捕获, 与隙间银离子中和而最终湮灭(较快的衰减过程). AgCl 在 $\text{AgBr}(\text{I})$ 特定部位的定向淀积有效调变与优化了乳剂颗粒表面及次表面层光生自由电子数量与平均寿命, 同时也改变了其离子特性, 使二者匹配. 外延颗粒电性质的优化是外延颗粒乳剂感光度明显提高的重要原因.

侧面外延 T 颗粒光电子行为也已有研究报道^[63]. 外延 T 颗粒的光电子平均寿命与离子电导呈负相关性, 如图 4 所示. 随外延生长 $p\text{Br}$ 值增大, 离子电导变化曲线出现低谷, 而光电子变化曲线出现驼峰, 且两曲线的谷、峰位置相对应, 说明光电子平均寿命与可动隙间银离子的变化密切相关, 后者将影响光电子捕获截面.

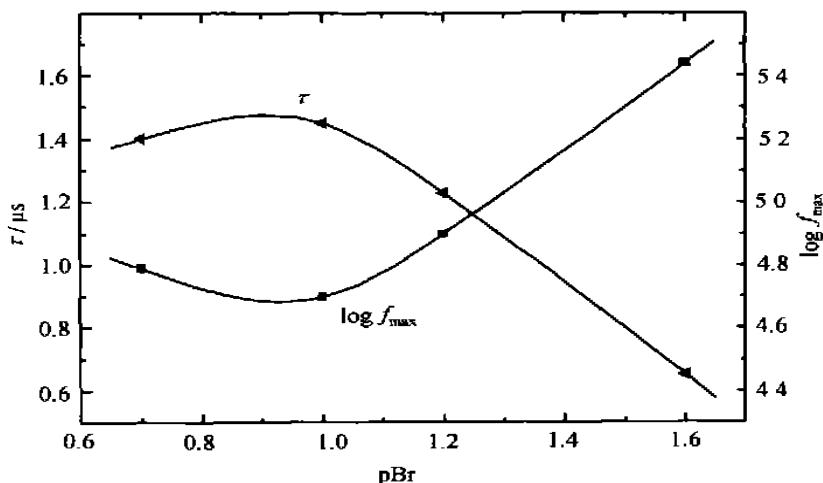


图 4 外延 T 颗粒光电子平均寿命与离子电导相关曲线

Dependence of average lifetime of photoelectrons and ionic conductivity of epitaxial T grains on $p\text{Br}$ values

5.2 光电子寿命与颗粒尺度的相关性

Kaneda^[64] 在室温附近测定边长 $0.3\text{--}1.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 AgBr 立方体粒子的光电子寿命, 发现光电子寿命大约与粒子大小的平方成比例. 作者认为, 电子捕获中心分布在粒子的表

面,生成的光电子在短时间内就达到粒子表面被捕获。被束缚的光电子可能由于热激发进入导带,也可能与附近迁移来的隙间银离子结合,光电子寿命决定于被捕获的光电子热激发和与隙间银离子结合的竞争,光电子衰减活化能就等于离子电导活化能与捕获中心深度之差。Oikawa 和 Kenada^[65]也指出,未增感 AgBr 颗粒的光电子寿命与颗粒的尺寸大小成正比,当卤化银颗粒尺度减小到纳米量级时,相应的光电子寿命也缩短到纳秒级。有研究报道^[35],随 AgBr(I) 超细颗粒尺寸由 100 nm 减小到 30 nm, 光电子寿命也由 10.2 ns 缩短为 5.5 ns(见图 5)。

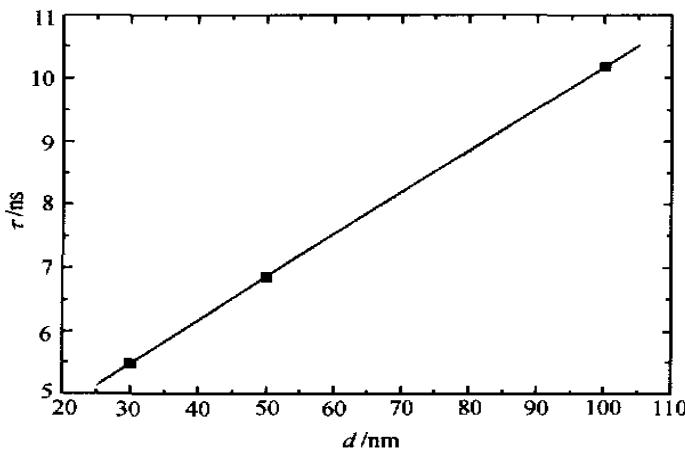


图 5 光电子寿命对颗粒粒径图

Plot of photoelectron life time vs grain sizes

对于更细小的 AgBr(I) 纳米粒子(平均粒径 13.2 nm—13.8 nm 的类球形粒子),粒径的微小变化也会影响光电子寿命。当粒径由 13.8 nm 减小到 13.2 nm 时,光电子衰减第一组分(快衰减组分)寿命由 13 ns 缩短为 3.3 ns,第二组分(慢衰减组分)寿命由 33 ns 增长到 58 ns,但两组分的寿命均较常规乳剂颗粒为小^[34]。光电子衰减第一组分(快衰减组分)归因于光电子为粒子表面本征陷阱所捕获,第二组分(快衰减组分)则归因于粒子表面被捕获的光电子与迁移到此的隙间银离子结合。

值得注意的是,平板颗粒光电子特性与其在光电导测量电场中的取向有关。已有实验研究表明,当 T 颗粒平面取向与光电导测量电场方向平行时,其光电导信号比垂直取向时高 20 倍,这显然与极化率各向异性相关^[66]。

如本文开始所述,光电子是形成潜影的基本载流子,研究光电子行为的基本规律和影响因素,对于深入理解潜影形成的微观过程,最大限度地提高卤化银成像品质都十分重要。而研究水平的继续提高和研究方法的不断创新,将有助于加速这一认识过程。

参考文献:

- [1] West W, Carroll B H. Photoconductivity in photographic systems I . Dye sensitization of photoconductivity[J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**(18): 529-543.
- [2] (a) Hamilton J F, Brady L E. The role of mobile silver ions in latent-image formation[J]. *J. Phys. Chem.*, 1962,

- 66(12): 2384-2396.
- (b) Brady L E, Hamilton J F., Mechanism of electron trapping in silver bromide photographic grains[J]. *J. Appl. Phys.*, 1966, 37(60): 2268-2271.
- [3] Kellogg L M, Liebert N B, James T H. Investigation of photoconductivity in photographic films at 77K with microwave methods[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1972, 16(2): 115-119.
- [4] Kellogg L M. Measurements of photoelectron lifetimes in silver halide microcrystals using microwave techniques[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1974, 18(4): 378-382.
- [5] Beutel J. Photoconductivity of microcrystalline cubic silver bromide emulsions[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1975, 19(2): 95-102.
- [6] Collier S S. Electron trapping and recombination in core-shell emulsions at 77 K[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1976, 20(2): 43-47.
- [7] Bierlein J D. Photoconductivity and luminescence in AgBr(I) microcrystals[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1977, 21(5): 241-245.
- [8] Hasegawa A, Sakaguchi T. Photoconductivity measurement in photographic silver halide microcrystals by microwave technique[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1980, 24(2): 74-76.
- [9] Spoonhower J P. Microwave photoconductivity and photodielectric effects in silver halides[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1980, 24(3): 130-132.
- [10] Harada T, Iijima T, Koitabashi T. Photoconductivity decay kinetics of silver halide emulsions at low temperature [J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1982, 26(3): 137-142.
- [11] Deri R J, Spoonhower J P. Cross section for photoelectron capture by IrBr_6^{3-} in AgBr[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, 43(1): 65-67.
- [12] Collier S S, Evans F J. Competitive electron trapping in core shell emulsions[J]. *J. Imaging Sci.*, 1985, 29(6), 229-232.
- [13] Deri R J, Spoonhower J P, Hamilton J F. Photoconductivity decay kinetics in silver bromide photographic films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, 57(6): 1968-1970.
- [14] Deri R J, Spoonhower J P. Drift mobility, electron trapping, and diffusion limited kinetics in sulfur-sensitized AgBr microcrystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, 57(8): 2806-2811.
- [15] Hasegawa A, Sakaguchi T. Detection of latent image by microwave photoconductivity[J]. *J. Imaging Sci.*, 1986, 30(1): 13-15.
- [16] 程学新, 彭必先. 分级的溴碘化银微晶体的光电导研究[J]. 感光科学与光化学, 1987, 4(1): 13-15.
Cheng X X, Peng B X. The photoconductivity study of fractionated silver iodobromide emulsion microcrystals[J]. *Photographic Science and Photodchemistry*, 1987, 4(1), 13-15.
- [17] Kaneda T. A new approach to estimation of depth of electron traps in AgBr emulsion grains on the basis of gummey-mott model[J]. *J. Imaging Sci.*, 1989, 33(4): 115-118.
- [18] Hirano A. High time resolved microwave photoconductivity technique applied to measurement of drift mobility and capture cross sections in AgBr microcrystals[C]. *SPSE's 43rd Annual Conference*, USA: Rochester, 1990.
- [19] Mussig T, Hegenhart G, Russow A, Fuess H. Microwave absorption investigations of AgBr-XIX crystals[J]. *J. Imaging Sci. Tech.*, 1994, 38(6): 526-532.
- [20] Mussig T. Principles of microwave absorption technique applied to AgX microcrystals[J]. *J. Imaging Sci. Tech.*, 1997, 41(2): 118-127.
- [21] Yang S P, Li X W, Han L, Fu G S. Characteristics of photoelectron decay of silver halide microcrystal illuminated by a short pulse laser[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, 19(3): 429-431.
- [22] Levy B. Photoconductivity of photographic Coatings-Dynamic observations of latent-image formation processes[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1971, 15(4): 279-296.

- [23] Saito M. The photocurrent in silver halide emulsion grains as determined by the Dember effect [J]. *J. Photogr. Sci.*, 1976, **24**(5/6): 205-214.
- [24] Kahan A M. Photohole motion in AgBr(I) microcrystals [J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1977, **21**(5): 237-240.
- [25] Chang K C, Chen F P, Levy B. Correlation of room temperature photocharge decay kinetics with photographic efficiency [J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1980, **24**(1): 55-64.
- [26] Kaneda T. Measurements of drift mobility of electrons and holes in AgBr emulsion grains with a time-of-flight technique [J]. *J. Imaging Sci.*, 1991, **35**(5): 293-297.
- [27] Keevert J E. [C]. *The 28th Annual Conference and Seminar on Quality Control*, USA: Denver, 1975. 186-187.
- [28] Veta M, Kanzaki H, Kobayashi K, Toyozawa Y, et al. *Exitonic Processes in Solids* [M]. Chapter 6. Berlin: Springer, 1986.
- [29] 傅广生, 杨少鹏, 李晓苇, 等. 卤化银感光材料光作用动力学研究进展 [J]. 感光科学与光化学, 2002, **20**(1): 60-68.
Fu G S, Yang S P, Li X W, et al. The research advances in silver halide photo action kinetics [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2002, **20**(1): 60-68.
- [30] Oikawa A T, Saeki N, Kaneda T, et al. Electronic properties and photographic behavior of AgCl emulsion grains [J]. *J. Imaging Sci. Tech.*, 1995, **39**(3): 233-238.
- [31] Tan S X, Yue J, Liu S W, Huang B X, et al. Characterization of AgBr/I nanoparticles prepared in fish gelatin [J]. *J. Imaging Sci. Tech.*, **46**(2): 112-116.
- [32] Tani T. *Photographic Sensitivity—Theory and Mechanism* [M]. New York, Oxford: Oxford University Press, 1995, 70-71.
- [33] Ohzuki K, Urabe S, Tani T. A study of properties of tabular silver bromide grains [J]. *J. Imaging Sci.*, 1990, **34**(4): 136-142.
- [34] 刘 霽, 宋 磊, 岳 军. 纳米尺度 AgBr/I 乳剂颗粒的光电子衰减行为 [J]. 感光科学与光化学, 2004, **22**(2): 81-87.
Liu J, Song L, Yue J. The decay process of photoelectrons of nano-sized AgBr/I emulsion particles [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2004, **22**(2): 81-87.
- [35] 连 伟, 郑 彤, 李振兴, 等. AgBr/I 超细颗粒乳剂的电性能和感光性能 [J]. 感光科学与光化学, 1999, **17**(3): 270-274.
Lian W, Zheng T, Li Z X, et al. Photographic properties of ultra-fine AgBr/I emulsions [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1999, **17**(3): 270-274.
- [36] Wang C B, Yue J, Yan T T, Peng B X. The influence of iodide ions on the behavior of photoelectrons in T-grain AgBr(I) emulsions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **165**(1): 19-23.
- [37] Czaja W. Concentration-induced spectral variations of luminescence in AgBr/I [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, **16**(10): 3197.
- [38] 张 鸿, 王荣琴, 彭必先, 等. 卤化银乳剂微晶体的结构与性能研究 V. 八面体核壳复合结构乳剂的电性质与感光性能 [J]. 感光科学与光化学, 1991, **9**(2): 101-106.
Zhang H, Wang R Q, Peng B X, et al. Study on the structure and properties of silver halide emulsion microcrystals V. The electric properties and the sensitometric behavior of octahedral composite core-shell emulsion microcrystals [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1991, **9**(2): 101-106.
- [39] 周小虹, 李振兴, 彭必先, 岳 军. 卤化银乳剂微晶体的结构与性能研究 VII. 切角立方体乳剂微晶体的核壳复合结构 [J]. 感光科学与光化学, 1991, **9**(3): 166-171.
Zhou X H, Li Z X, Peng B X, Yue J. Study on the structure and properties of silver halide emulsion microcrystals VII. Core-shell composite structure of truncated cubic emulsion microcrystals [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1991, **9**(3): 166-171.

- [40] 王荣琴, 杨赣, 彭必先等. 单分散六边形扁平碘溴化银微晶的结构与性能的研究[J]. 感光科学与光化学, 1996, **14**(3): 218-223.
Wang R Q, Yang G, Peng B X, et al. Study on the structure and properties of monodispersed hexagonal tabular AgBrI microcrystals[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1996, **14**(3): 218-233.
- [41] 王荣琴, 张鸿, 彭必先. 卤化银乳剂微晶的结构与性能的研究 XII. 碘分布对电性质和照相性能的影响[J]. 感光科学与光化学, 1995, **13**(4): 289-293.
Wang R Q, Zhang H, Peng B X. Study on the structure and properties of silver halide emulsion microcrystals XII. The effect of the distribution of iodide ions on the electric properties and sensitometric behaviors[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1995, **13**(4): 289-293.
- [42] Tani T, Saito M. Study of mechanism of sensitization by hydroxy-tetraazaindenes in relation to their adsorption to AgBr grains[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1979, **23**(6): 323-332.
- [43] Marchetti A P, Lushington K, Baetzold R. Photophysics of sulfur-containing centers on AgBr surfaces[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(1): 136-146.
- [44] 杨少鹏, 董国义, 陆晓东, 等. 硫增感 AgBrI T 颗粒乳剂光电子行为研究[J]. 感光科学与光化学, 2003, **21**(3): 176-183.
Yang S P, Dong G Y, Lu X D, et al. Photoelectron action in the sulfur-sensitized T-grains AgBrI emulsion[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2003, **21**(3), 176-183.
- [45] Tani T, Tasaka T, Murofushi M, Hosoi K, Horano A. Silver clusters of photographic interest Part 5: Formation of R centres and P centres by reduction sensitization and light absorption of silver bromide grains[J]. *Imaging Sci. J.*, 1999, **47**(1): 1-10.
- [46] Hu Y J, Wang R Q, Peng B X. The effect of TAI addition on the ionic conductivity and photoelectron lifetime of silver halide emulsion microcrystals[J]. *Imaging Sci. J.*, 1998, **46**(3): 135-137.
- [47] Zheng J P, Chen P, Hu X J, Zheng D S. Mechanism of sensitization by hydroxyl-tetraazaindene[J]. *Imaging Sci. J.*, 1997, **45**(2): 61-64.
- [48] Eeachus R S, Spoonhower J P. The mechanism by which Pb²⁺ ions influence the photochemistry of AgCl, deduced by ESR and microwave spectroscopy[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1982, **26**(1): 20-23.
- [49] Deri R J, Haynam Ch, Spoonhower J P. Photoconductivity of lead(II)-and cadmium(II)-doped silver bromide[J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1982, **109**(2): 645-653.
- [50] Rippon C, Levy B. Kinetics of silver cluster formation and trapped hole neutralization in silver halide emulsion grains digested with cadmium salts[J]. *Photogr. Sci. Eng.*, 1983, **27**(2): 65-74.
- [51] 王荣琴, 彭必先. 金属离子对溴碘化银乳剂微晶体的掺杂效应 I. Fe³⁺ 的掺杂[J]. 感光科学与光化学, 1988, **6**(1): 33-37.
Wang R Q, Peng B X. The doping effect of metal ions on iodobromide emulsion microcrystals I. Fe³⁺ doping[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1988, **6**(1): 33-37.
- [52] Yin D, Yue J, Yan T T, Peng B X. A study of Ce³⁺-doping on silver halide emulsion microcrystals[J]. *J. Photogr. Sci.*, 1991, **39**(1): 11-15.
- [53] Yue J, Yan T T, Xu C G, Peng B X. Study of Eu³⁺ doping effect in silver iodobromide emulsion[J]. *J. Imaging Sci. Tech.*, 1992, **36**(4): 350-355.
- [54] 刘徐红. 浅电子陷阱技术[J]. 信息记录材料, 2001, **2**(1): 36-41.
Liu X H. Shallow electron trap technology[J]. *Inf. Rec. Mater.*, 2001, **2**(1): 36-41.
- [55] Deri R J, Spoonhower J P. Cross section for photoelectron capture by IrBr₆³⁻ in AgBr[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**(1): 65-67.
- [56] Vekeman G, Peng Y B, Maenhaut-Van der Vorst W, Cardon F. Transient photoconductivity of silver bromide emulsion grains doped with iridium ions[J]. *J. Imaging Sci.*, 1988, **32**(4): 187-193.

- [57] 王 巍, 张怀武, 王豪才. 铱掺杂 AgBr 微晶的瞬态光电导研究[J]. 应用光学, 2002, 23(3): 18-22.
Wang W, Zhang H W, Wang H C. Study of transient photoconductivity of iridium doped silver bromide microcrystal [J]. *J. Appl. Opt.*, 2002, 23(3): 18-22.
- [58] Eeachus R S. Experimental detection of the photographic latent image— a review [C]. In: Bladereschi A, *Phys. Latent Image Silver Halides, Proc. Int. Symp.*, Singapore: World Sci., 1984. 249-276.
- [59] Eeachus R S, Graves R E. EPR Spectroscopic investigations of metal halides doped with transition-metal ions. I . Rhodium(III)-doped AgBr[J]. *J. Chem. Phys.*, 1974, 61(7): 2860-2867.
- [60] Peng Y B, Vekeman G, Maenhaut-Van der Vorst W, Cardon F. Photoconductivity at 77K of an OsCl₆⁻-doped Ag-Br emulsion[J]. *J. Imaging Sci.*, 1987, 31: 55-60.
- [61] Wang Y M, Yue J, Tao C, Xu X G. Preparation and study of epitaxial AgCl/AgBr(I) cubic grains[J]. *J. Photogr. Sci.*, 1994, 42(1): 10-13.
- [62] 王延梅, 岳 军, 陶 淳, 徐绪国. 外延 AgCl/AgBr(I)立方体颗粒乳剂的电性质与感光性能研究[J]. 化学物理学报, 1994, 7(5): 473-479.
Wang Y M, Yue J, Tao C, Xu X G. Study on electronic properties and photosensitivity of epitaxial AgCl/AgBr(I) cubic emulsion grains[J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 1994, 7(5), 473-479.
- [63] Liu S W, Yue J. Study of the structure and characteristics of epitaxial T-grains along their edges[J]. *J. Photogr. Sci.*, 1996, 44(2): 38-40.
- [64] Kaneda T. Microwave photoconductivity of silver halide emulsion grains[J]. *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, 1986, 49(5): 435-438.
- [65] Oikawa T, Kenada T. Early stages of latent image formation in AgCl grains undoped or doped with iridium ions[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(6): 2465-2741.
- [66] Spoonhower J P, Deri R J. Microwave depolarization and dielectric anisotropy in Kodak T-grain emulsion coatings [J]. *J. Imaging Sci.*, 1987, 31(4): 141-145.

Photoelectron Behaviors of Silver Halide Microcrystals

LIU Ji, ZHOU Tao, YUE Jun

(Department of Material Science and Engineering, University of Science and Technology of China,
Hefei 230026, Anhui, P. R. China)

Abstract: Photoelectron behavior of silver halide emulsion grains is an important factor influencing photosensitivity. In the present paper, research methods, photoelectron creation and decay, photo-electron traps, the influence of intrinsic and extrinsic traps for electrons on their lifetimes and decay processes, and the relationship of photoelectron behavior with other physical properties were reviewed.

Key words: silver halide; photoelectron; lifetime; decay; electron trap