

掺杂正八面体 AgBr 乳剂介电频谱的 研究—I⁻离子的影响

程 虎 氏

(北京大学物理化学研究所)

本文研究了用不同量的 I⁻ (1×10^{-3} — 4×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr) 进行表面掺杂的正八面体 AgBr 乳剂的介电吸收频谱,并用强 X 射线光源相应作了多晶 X 射线物相分析。当 I⁻ 的加入量小于 1×10^{-2} mol/mol AgBr 时,介电吸收峰随加入 I⁻ 量的增加而逐渐向高频方向位移。吸收峰弥散,分布很宽。当 I⁻ 的加入量大于 1×10^{-2} mol/mol AgBr 时,样品的介电吸收峰不再明显向高频方向移动,峰形亦相对比较尖锐。已有证据表明,在掺杂 I⁻ 以后,在 AgBr 微晶的表明层内除生成 Ag(Br, I) 混晶外,还附生有一薄层 β -AgI。分散相颗粒表面层大约 20 Å 范围内的组成与结构对非均匀电介质中的界面极化效应有重要影响,此外,对界面极化效应应用的可能性作了初步探讨。

Ag(Br, I) 乳剂的感光性能不仅与乳剂颗粒中 I⁻ 的含量有关,而且与 I⁻ 在乳剂颗粒中的分布有关^[1,2,3,4]。Ag(Br, I) 颗粒表面层中的 I⁻ 对乳剂的感光性能有直接影响。已有的一些实验结果表明^[3,5,6],用介电损耗法测量 Ag(Br, I) 乳剂的介电吸收频谱是观察、研究 Ag(Br, I) 乳剂内颗粒表面层中碘分布的简便有效方法。对于单分散的立方 AgBr 乳剂,用 I⁻ 进行表面掺杂后的介电吸收频谱研究,我们已作过报道^[6]。本文中我们对用不同量的 I⁻ 进行表面掺杂的正八面体 AgBr 乳剂的介电吸收频谱作了研究,并用强 X 射线光源相应作了多晶 X 射线物相分析,得到了一些新的有趣的结果。

实 验 部 分

用双注法 ($pAg = 9.3$)、惰胶制备单分散的正八面体 AgBr 乳剂作为原始乳剂。电镜观察 AgBr 微晶的棱长约为 $0.8 \mu m$ 。

称取七份乳剂样品(每份含 0.01 mol AgBr),分别加入不同量的 KI 溶液,相应的掺杂量为 1) 0, 2) 1×10^{-3} , 3) 2×10^{-3} , 4) 5×10^{-3} , 5) 1×10^{-2} , 6) 2×10^{-2} , 7) 4×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr。在 $55^\circ C$, 不断搅拌下成熟 30 分钟。然后取一定量乳剂涂在水平的玻璃板上,自然干燥后取下,得到厚度约为 $70-80 \mu m$ 的乳剂薄片。将乳剂薄片切割成直径为 20 mm 的园片(园片厚度偏差小于 $2 \mu m$),把它置于 P_2O_5 干燥器中存放一月左右。(以上操作全部在

1986年3月14日收到初稿, 1986年8月6日收到修改稿。

暗室红光下进行)。

把经充分干燥的乳剂样品放置于直径为19.6mm的铂平板电极之间,构成一个以乳剂样品为介质的平行板电容器。将装有待测样品的电容器放在一个小金属容器中,抽真空至 10^{-1} Pa,然后在50kHz—7.5MHz频率范围内测量介电吸收谱。所用仪器和测量方法原理同前^[7]。

结果与讨论

(1) 表面掺杂I⁻离子的正八面体AgBr乳剂的介电吸收频谱

表面掺杂不同量I⁻离子的正八面体AgBr乳剂样品的介电吸收频谱示于图1中。由图1可以看到,随表面掺杂I⁻量的增加,样品的介电吸收峰逐渐向高频方向位移。根据Sillars方程^[8],样品介电吸收峰位置处的频率 f_{max} 正比于样品中AgBr微晶(分散相)的介电电导率 σ_2 。掺杂I⁻后,样品的 f_{max} 向高频方向位移,表明由于I⁻的掺入,AgBr微晶的介电电导率增大,这是由于I⁻取代了AgBr微晶表面层晶格上的Br⁻,在微晶表面层中形成Ag(Br,I)和AgI,从而使其中主要参与导电的间隙Ag⁺离子浓度增大的结果。从介电吸收峰的位置和形状来看,当I⁻的加入量大于 1×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr时,样品的介电吸收峰不再明显向高频方向位移,峰形相对亦比较尖锐。而当I⁻的加入量小于 1×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr时,吸收峰弥散,分布很宽,而且往往不易完全重复。反映在不同次制样的样品中,介电吸收峰的位置和形状也有所变化。这与立方体AgBr乳剂中表面掺杂I⁻的情况不尽相同^[6]。

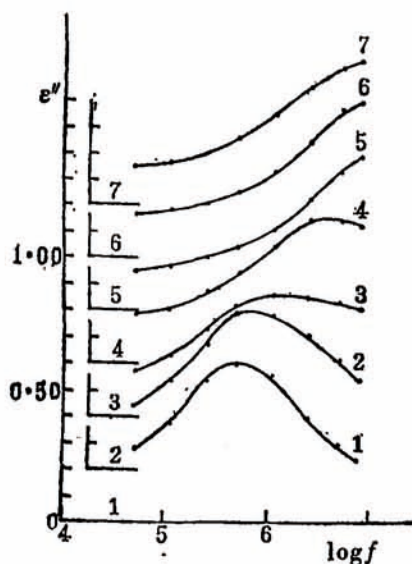


图1 掺杂不同量I⁻离子的正八面体AgBr乳剂的介电吸收频谱

Fig.1 The dielectric absorption spectra of octahedral AgBr emulsions doped with I⁻ at various concentrations, 1) $0, 2) 1 \times 10^{-3}$ 3) 2×10^{-3} , 4) 5×10^{-3} , 5) 1×10^{-2} , 6) 2×10^{-2} and 7) 4×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr respectively.

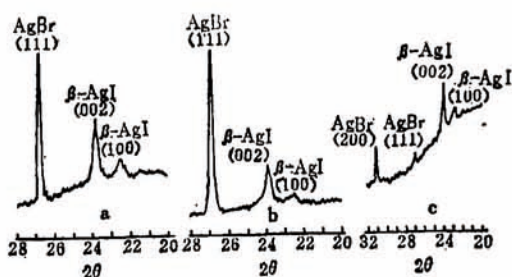


图2 7^o号样品的多晶X射线衍射图

Fig.2 The X-ray diffraction patterns of the sample 7) (a) the unsegregated sample and after segregating (b) the deposit, (c) the supernate,

为了获得有关掺杂 I^- 离子存在状态的更多信息, 我们用 Rigaku/Rotating Anode X-ray Diffractometer D/max-rA 测定了样品的多晶 X 射线衍射图 (管流 150mA)。当 I^- 的掺杂量为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol } I^- / \text{ mol AgBr}$ 时, 在衍射角 $2\theta = 23.74^\circ$ 处即观察到 AgI 的最强衍射线。(当 I^- 的掺杂量小于 $1 \times 10^{-2} \text{ mol } I^- / \text{ mol AgBr}$ 时, 观察不到 AgI 的衍射线。) 随加入 I^- 量的增加, AgI 的衍射线亦增强。对于 7* 样品 (含 $4 \times 10^{-2} \text{ mol } I^- / \text{ mol AgBr}$) 在 $2\theta = 22.40^\circ$ 、 23.74° 、 39.20° 处观察到 β -AgI 的 (100)、(002)、(110) 三条最强衍射线 (图 2)。这说明当 I^- 的掺杂量大于 $1 \times 10^{-2} \text{ mol } I^- / \text{ mol AgBr}$ 时, 有单独的 β -AgI 相存在。

(2) β -AgI 存在的状态

生成的 β -AgI 是以单独颗粒状态存在还是附生在 AgBr 微晶的表面上? 在本实验条件下, 原始正八面体 AgBr 乳剂中游离的 Ag^+ 离子浓度很低 ($pAg = 6.0$)。掺入的 I^- 一方面可以取代 AgBr 微晶表面层晶格上的 Br^- , 另一方面也可能有少量 AgI 单独成核。这些单独成核的 AgI 继续生长所需的 Ag^+ 必须由大颗粒 AgBr 的溶解来提供。50℃ 时, AgBr 的溶度积 $K_{AgBr} = 6.45 \times 10^{-13}$, AgI 的溶度积 $K_{AgI} = 2.49 \times 10^{-15}$ 。根据溶度积的差异, AgI 核的生长是可能的。但另一方面, 小晶体的溶解度大, 又使 AgI 不易长大。为了进一步验证, 我们将 7* 乳剂样品用水稀释后离心分离, 然后将沉淀物和上层液分别作 X 射线物相分析。上层液中残留的 AgX 量已很少, 相应的衍射线较弱, 但其中 β -AgI 的衍射线比 AgBr 的衍射线要强, 而未分离样品中 β -AgI 的衍射线比 AgBr 的衍射线要弱得多。(因为不能消除乳剂层样品中 AgBr 微晶的择优取向效应, 故无法作定量分析比较。) 沉淀物中 β -AgI 的衍射线依然存在, 但其强度 (以峰高计算) 明显降低, 以 β -AgI 的 (002) 线为例, 其强度比未分离样品的降低约 $1/3$ 。这些结果说明掺入 I^- 后形成的 AgI 在乳剂中以二种状态存在。一部分是单独的 β -AgI 小颗粒, 另一部分附生在 AgBr 微晶的表面上。这两部分的相对比例与掺入的 I^- 量及加入 I^- 的速度有关。

(3) 对界面极化效应有影响的分散相表面层厚度的估算

假定正八面体 AgBr 微晶的 (111) 表面是平整的, 并全部为 Br^- 离子所铺满。则对于棱长为 $0.8\mu\text{m}$ 的正八面体 AgBr 来说, 处于表面上的 Br^- 离子占整个颗粒中 Br^- 离子总量的 0.204%。若 $1 \times 10^{-2} \text{ mol } I^- / \text{ mol AgBr}$ 全部取代 AgBr 微晶表面层晶格中的 Br^- , 则平均来说, AgBr 表面层中大约有五层 Br^- 离子被 I^- 取代, 形成 β -AgI。 β -AgI 属六方 ZnS 型结构, 其晶胞参数 $C_0 = 7.494 \text{ \AA}$, 在垂直于 (001) 面方向上, I^- 离子密置层之间的距离为 $\frac{1}{2} \times 7.494 \text{ \AA} = 3.747 \text{ \AA}$, 五层 I^- 离子密置层的厚度为 18.7 \AA , 作为近似估算, 此厚度约为 20 \AA 。另一方面, 根据 7* 样品的结果, 不能排除 5* 样品 (掺入 I^- 量为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol } I^- / \text{ mol AgBr}$) 中亦有部分单独重新成核的 β -AgI 形成 (因量少, 分离后测定不出来)。因此 AgBr 微晶中实际被 I^- 离子完全取代了 Br^- 离子的表面层厚度比 20 \AA 要小。

从样品的介电吸收频谱来看, 由界面极化效应产生的介电吸收具有加和性, 试样的介电吸收频谱是其中各部分界面极化效应的总和。我们用单分散的立方 AgBr 乳剂 ($1\mu\text{m}$) 与单分散的正八面体 AgBr 乳剂 ($0.8\mu\text{m}$) 相混合作了验证。掺杂 I^- 离子后, 样品的介电吸收峰明显向高频方向位移。当 I^- 的掺入量小于 $1 \times 10^{-2} \text{ mol } I^- / \text{ mol AgBr}$ 时, 介电吸收峰弥散, 分布

较宽,说明样品中 AgBr 微晶表面层的组成与结构是不均匀的(这种不均匀性包括同一颗粒内部和不同颗粒之间)。当掺杂量达 $1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} / \text{mol AgBr}$ 时, f_{max} 趋于一极大值(从吸收峰的形状来判断),而 AgBr 本身的介电吸收峰则近于完全消失。这说明 AgBr 微晶表面层的组成与结构已发生了明显改变。随掺入 I^{-} 量的继续增加,预期 AgBr 表面层中取代 Br^{-} 的 I^{-} 亦相应增加,然而介电吸收峰却不再有明显变化。这与立方 AgBr 乳剂中表面掺杂 I^{-} 的情况类同^[6]。这表明在非均匀电介质中,当连续相保持不变时,主要是分散相表面层一定厚度范围内的组成和结构对界面极化效应影响。根据上面分析,在 AgBr 乳剂场合,这个表面层厚度不大于 20 \AA 。也就是说,对于非均匀电介质而言,由介电吸收频谱所得到的信息主要是表征分散相微晶表面层大约 20 \AA 范围内物质的电性质(ϵ_2, σ_2 等)。在此范围内,若 I^{-} 取代后的分布不均匀,则 $\text{Ag}(\text{Br}, \text{I})$ 微晶表面层的介电电导率 σ_2 将有所不同,界面极化弛豫时间 τ 的分布变宽,相应的介电吸收峰弥散。反过来,我们可以根据样品介电吸收峰的位置和形状来推断 Ag(Br, I) 乳剂中 I^{-} 在微晶表面层中的分布情况。有些 Ag(Br, I) 乳剂的介电吸收频谱中共所以出现双峰,其中一个原因可能就是由于 I^{-} 离子分布不均匀的结果。

(4) 关于界面极化效应的应用可能性的初步探讨

在我们的系列关于表面掺杂的单分散立方体 AgBr 和正八面体 AgBr 乳剂的介电频谱研究中^[3,6,7,9,10],发现在保持连续相(明胶)不变条件下,非均匀电介质中的界面极化效应受分散相颗粒表面层的组成与结构的影响很大。其它文献^[11,12,13,14,15]亦得到类似结果。

对于同一原始乳剂(立方体或正八面体 AgBr),用不同掺杂剂(如 Cd^{2+} 、 I^{-} 离子等)进行表面掺杂时(分散相颗粒内核不变),样品介电吸收峰频率 f_{max} 可以变化 3-4 个数量级,结果的重复性一般较好。这为研究非均匀电介质分散相颗粒表面层的组成与结构状况提供了一种简便可行的方法,也为多相介质中的表面反应研究提供了一种新手段。例如,我们在立方 AgBr 乳剂中分别加入 1 mol% 的 AgI 乳剂和 CuI 乳剂,在 50°C 成熟 30 分钟,按前述方法制样,测定其介电吸收频谱,结果示于图 3 中。由图 3 可见,在加入 AgI 和 CuI 后, f_{max} 明显向高频方向移动,与 AgBr 乳剂中掺入一定量 I^{-} 的情况类同。这表明混合乳剂中 AgBr 与 AgI (或 CuI) 微晶之间发生了离子交换反应,在 AgBr 微晶表面层中形成了 $\text{Ag}(\text{Br}, \text{I})$ 。由此产生的晶格缺陷使 AgBr 微晶的表面离子电导率增加,相应的介电吸收峰向高频方向位移。对于这类表面反应的研究,其他方法往往不易奏效,而介电频谱法却有独到之处。若将测试条件进一步规范化,有可能用来进行半定量或定量分析。

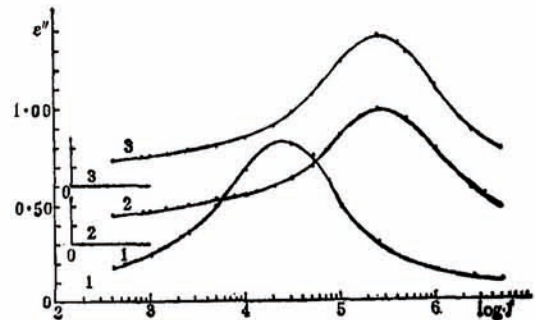


图 3 立方 AgBr 乳剂中分别加入 1 mol% AgI (曲线 2) 和 CuI (曲线 3) 后的介电吸收谱。

Fig. 3 The dielectric absorption spectra of cubic AgBr emulsion in which 1 mol% AgI (curve 2) and CuI (curve 3) were added respectively. Curve 1 is the dielectric absorption spectrum of the pure cubic AgBr emulsion.

此外,介电吸收频谱的研究亦为我们提供了一种启示,即有可能通过适当的表面反应来

改变某些复相电介质的介电特性,使其产生介电吸收(损耗)的频率区域发生移动,以满足我们实际应用的要求。

致谢 中国科学院感光化学研究所战师荣,吴桂兰、王素娥等同志在工作中给我们很多帮助,为我们提供了原始AgBr乳剂。北京大学电镜室汪裕萃等同志给我们作了样品的电镜观察,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Hirsh, H., *J. Photogr. Sci.*, 10, 129. (1962)
- [2] Hirsch, H., *J. Photogr. Sci.*, 10, 134. (1962)
- [3] 战师荣、吴桂兰、吕光荣、刘 教、程虎民, *感光科学与光化学*, 2, 9. (1984)
- [4] 吴念祖、程虎民、桂琳琳、启永祺、吴桂兰、战师荣、刘 教, *感光科学与化学*, 3, 8. (1984)
- [5] Burt, J. V., *Photogr. Sci. Eng.*, 21, 245 (1977)
- [6] 程虎民, *感光科学与光化学*, 4, 14. (1983)
- [7] 程虎民、刘 军, *感光科学与光化学*, 3, 6 (1983)
- [8] Sillars, R. W., *J. Inst. Electr. Eng.*, 80, 378, (1937)
- [9] 程虎民、吕学江, *感光科学与光化学*, 3, 1. (1984)
- [10] 程虎民, *感光科学与光化学*, 3, 20. (1985)
- [11] Takada, S., *Jap. J. Appl. Phys.*, 12, 190 (1973)
- [12] Takada, S., Tani, T., *J. Appl. Phys.*, 45, 4767 (1974)
- [13] Tani, T., Sano, Y.; Takada, S., Satito, M., *J. Photogr.*, 28, 28 (1980)
- [14] 彭必先、高秀林、彭彦彬, *感光科学与光化学*, 1, 7 (1985)
- [15] 彭必先、彭彦彬、李振兴、王荣琴, *感光科学与光化学*, 1, 29 (1985)

**STUDY ON THE DIELECTRICSPECTRA OF
DOPED OCTAHEDRAL AgBr EMULSIONS
—THE EFFECT OF I⁻ IONS**

Cheng Humin

(Institute of Physical Chemistry, Peking University)

A. B. S. T. R. A. C. T

The monodisperse octahedral AgBr (0.8 μ m) emulsion was prepared by the double-jet method. After doping I⁻ (1×10^{-3} — 4×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr) on the surface of AgBr, the dielectric absorption peak of samples shifted gradually to higher frequencies. When doped I⁻ content is lower than 1×10^{-2} mol/mol AgBr, the absorption peaks are dispersive. When doped I⁻ content is $\geq 1 \times 10^{-2}$ mol/mol AgBr, the absorption peaks are sharper and do not shift markedly to higher frequencies any longer. In the sample with 1×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr, the strongest X-ray diffraction peak (002) of AgI has been observed. In the sample with 4×10^{-2} mol I⁻/mol AgBr, three strongest peaks (100), (002), (110) of the β -AgI have been observed. The results of X-ray analysis show that these AgI are chiefly epitaxial on the surface of AgBr by substitution. On the average, 1 mol% I⁻ can substitute about five layers Br⁻ ions on (111) surface of AgBr (0.8 μ m).

From the above experimental results, it may be considered that the thickness of the surface layer which influence on the interfacial polarization is about 20 \AA . In this thickness range, if I⁻ distribution is heterogeneous, the dielectric absorption peak of sample will be getting dispersive.