

УДК 77.021.11:541.14

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr (111) НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В МАТЕРИАЛАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.С. Звиденцова, И.Л. Швайко, С.А. Созинов, Т.В. Морозова, Н.В. Герасимчук, Л.В. Колесников

Кемеровский государственный университет  
E-mail: lvk@kemsu.ru

Обсуждены новые экспериментальные результаты по изменению светочувствительности ( $S$ ) эмульсий на основе октаэдрических микрокристаллов AgBr (111) в зависимости от среднееквивалентных размеров ( $d$ ). Показано, что наблюдаемый максимум в зависимости  $S=f(d)$  при  $d \sim 1$  мкм может быть следствием сравнимой с величиной  $d$  длины диффузионного смещения фотоэлектрона  $L$ , а также с меньшим временем гибели захваченного на ловушке фотоэлектрона в реакции с междуузельным ионом по отношению ко времени его жизни на дефекте до термического возбуждения в зону проводимости.

### Введение

В работах авторов [1, 2] обнаружен новый эффект, названный собственным (или спонтанным) созреванием, заключающийся в формировании центров светочувствительности  $S$  в процессе созревания октаэдрических микрокристаллов (МК) AgBr (111) без участия серосодержащих добавок. Это впервые прямо доказывает, что образующиеся центры чувствительности имеют серебряную природу, т. е., являются кластерами серебра ( $Ag_n$ ). Формирование центров чувствительности  $Ag_n$  происходит в процессе перекристаллизации, т. е., модифицирования формы и поверхности МК AgBr (111) при строго определенном уровне пересыщения. Степень пересыщения определяется разностью химических потенциалов  $\mu$  граней (111) и (100). Следует отметить, что значение  $S$  при собственном созревании было сравнимо для материалов на основе МК AgBr (111), полученных в обычном режиме химического созревания (с участием серосодержащих добавок).

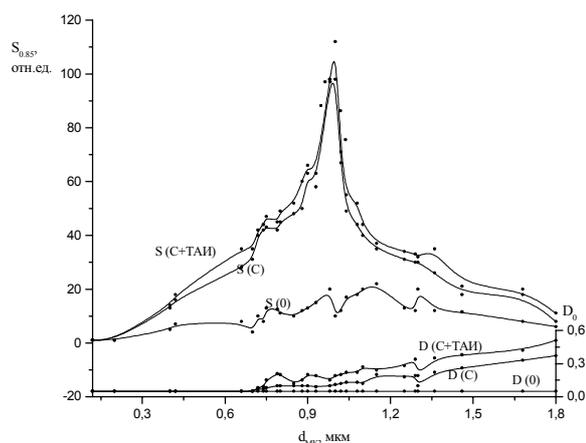
Общепринято, что процесс образования скрытого изображения в процессе освещения микрокристаллов AgBr есть последовательность электронных и ионных стадий на центрах чувствительности. В высокочувствительных, т. е. в оптимизированных микрокристаллах, эта последовательность сосредотачивается на ограниченном числе центров чувствительности. Степень оптимизации зависит от времени жизни электрона на центре чувствительности  $\tau_e \sim \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{\Delta E_i}{kT}\right)$  ( $E_i$  – энергия ловушки относительно зоны проводимости), а также от ионной проводимости  $\sigma$ , которая определяет время нейтрализации захваченного электрона междуузельным ионом  $\tau_n = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma}$ . Размытие этих характеристик  $\Delta \tau_e$  и  $\Delta \tau_n$ , вследствие наличия нескольких центров чувствительности, неоднородность МК по размерам и габитусу приводит к понижению чувствительности. Таким образом, важными параметрами образования скрытого изображения являются энергия электронных ловушек ( $E_i$ ) и ионная проводимость  $\sigma$ . Поскольку значение  $\sigma$  зависит от огранки и размеров МК, в настоящей работе проведено изучение

влияния размеров МК AgBr (111) на светочувствительность, формируемую в процессе собственного созревания. Для обсуждения полученных результатов в работе использованы результаты по измерению ионной проводимости методом диэлектрических потерь, а также литературные данные.

Образцы эмульсий с МК AgBr (111) были получены методом контролируемой двухструйной кристаллизации [3]. Созревание МК без добавления тиосульфата натрия проводилось при температуре  $T=52^\circ\text{C}$  и  $p_{Ag}=8,5$ . Светочувствительность  $S$  и уровень вуали  $D_0$  определялись с использованием сенситометра ФСР-41 и денситометра ДП-1М. Для измерения ионной проводимости образцы приготавливались в виде дисков после сушки политых фотоэмульсий, по методике [4].

### Результаты и обсуждение

На рисунке представлены результаты по изменению светочувствительности и уровня вуали МК AgBr (111) различных размеров. В таблице приведены результаты по изменению величины  $\sigma$  в зависимости от размеров.



**Рисунок.** Зависимость светочувствительности ( $S_{0,85}$ ) и уровня вуали ( $D_0$ ) от среднего эквивалентного размера микрокристаллов AgBr (111):  $S(0)$  – исходная чувствительность,  $S(C)$  – в режиме собственного созревания,  $S(C+TAI)$  – в режиме собственного созревания с добавлением тетраэаиндена (ТАИ)

**Таблица.** Значение ионной проводимости для ряда размеров МК (111), данные усреднены для единых условий синтеза. С учетом литературных данных приведено значение проводимости  $\sigma_0$  для макрокристалла [5]

$d$ , мкм	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$E_a$ , эВ
0,1	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,35
0,3	$5,4 \cdot 10^{-6}$	0,45
0,4	$4,5 \cdot 10^{-6}$	–
0,8	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,5
1	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,55
макрокристалл	$4,2 \cdot 10^{-8}$	–

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, наибольшее значение величины  $S$  в процессе собственного созревания достигается для МК со среднеэквивалентными размерами 0,9...1,1 мкм.

Согласно данным в таблице, значение ионной проводимости при  $d \sim 1$  мкм превышает проводимость для макрокристаллов.

Ниже мы рассмотрим возможные причины наблюдаемой зависимости  $S=f(d)$ . С этой целью, используя литературные данные и результаты, полученные в нашей лаборатории, мы попытаемся установить, является ли наблюдаемый максимум чувствительности следствием влияния таких характеристик фотогенерированных электронов, как длина диффузионного смещения электрона  $L$ , дрейфовая подвижность  $\mu_d$  и время жизни фотогенерированных носителей. Учитывая, что время жизни фотоэлектрона  $\tau_e$  может определяться временем нейтрализации его междуузельным ионом  $\tau_m$ , будет рассмотрено соотношение между  $\tau_e$  и  $\tau_m = \frac{eE_0}{\sigma}$ .

Для  $\mu_d$  и  $\tau_e$  в работе [6–8] получены значения  $0,2 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  и  $3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ,  $10^{-7} \text{ с}$ , соответственно. Используя соотношение Нернста-Эйнштейна  $\frac{\mu_e}{D_e} = \frac{e}{kT}$ , где  $\mu_e$  – дрейфовая подвижность электрона,  $D_e$  – коэффициент диффузии электрона,  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура, можно оценить длину диффузионного смещения электрона  $L$ . Согласно вышеприведенным данным, величина  $L$  находится в пределах 0,6...1,2 мкм. По данным Г.Ф. Новикова [9–13], полученные результаты в работах [6–8] характеризуют электрон, захваченный на ловушках и гибнущий в реакциях с дырками. В то же время, согласно его измерениям,  $\tau_e = 3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , а  $\mu_d$  находится в пределах  $40...60 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , что дает для  $L$  значение 4 мкм. Таким образом, согласно этим данным, в фотографических системах длина диффузионного смещения электрона сравнима либо превышает размеры микрокристаллов и не может являться лимитирующим фактором в процессе образования скрытого изображения. Иначе говоря, вероятность достижения электроном центра чувствительности в микрокристаллах с размерами  $< 1$  мкм равна единице.

Для МК AgBr (111), центры чувствительности, формируемые в процессе собственного созревания, имеют серебряную природу и, поэтому, полученные

на рис. 1 зависимости свидетельствуют, что эти центры участвуют в фотопроцессах, подобно центрам – продуктам сернистой сенсibilизации. Светочувствительность в зависимости от среднеэквивалентных размеров МК обсуждалась в [5, 12] для МК AgBr до и после химической сенсibilизации. Показано, что экспериментальные данные можно объяснить, привлекая наиболее надежные данные по подвижности  $\mu$  фотоносителей, коэффициенту диффузии и ионной проводимости МК. К сожалению, систематических и, поэтому, надежных измерений этих величин и до настоящего времени очень мало. Исключение составляют времена жизни фотоэлектронов, измеренные методом микроволнового поглощения [12] и ионной проводимости [14].

В связи с этим можно предположить, что наблюдаемый максимум светочувствительности для МК AgBr (111) после собственного созревания (рис. 1) связан или с длиной диффузионного смещения фотоэлектрона, или со временем нейтрализации электрона на центре чувствительности междуузельным ионом серебра (т. е., с величиной ионной проводимости). Возможно и совместное влияние перечисленных факторов.

Исходя из высокой чувствительности полученных в работе фотоматериалов, можно предположить, что энергетические уровни ловушек для электрона в наших условиях созревания подобны для продуктов сернистой сенсibilизации и время жизни электрона контролируется не процессом рекомбинации электрона и дырки, а процессом перзахвата электрона междуузельным ионом. Учитывая это, установим связь между временем жизни электрона и параметрами ионной проводимости  $\sigma_i$ . Так, изменение концентрации электронов в рамках принятой модели можно записать, как:  $\frac{d(n_c + n_i)}{dt} = -n_i S_i \sigma_i$ , где  $n_c$ ,  $n_i$  – концентрация электронов в зоне проводимости и на ловушках захвата, соответственно;  $S_i$  – сечение взаимодействия междуузельного иона с захваченным электроном. Величины  $n_c$  и  $n_i$  связаны между собой соотношением:  $n_i = n_c \frac{N_t}{N_c} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right)$ , где  $N_t$ ,  $N_c$  – концентрация

ловушек захвата и плотность электронных состояний в зоне проводимости, соответственно.

Тогда, учитывая, что  $n_c \gg n_i$ , получим:

$$\frac{dn_c}{dt} = -n_c \frac{N_t}{N_c} S_i \sigma_0 \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right),$$

здесь  $E_t$  – энергия ловушки захвата относительно дна зоны проводимости,  $E_i$  – энергия активации ионной проводимости.

Таким образом:

$$\tau_e = \frac{N_c}{N_t S_i \sigma_0} \exp\left(-\frac{E_t - E_i}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{E_e}{kT}\right),$$

где  $E_e$  – энергия, характеризующая глубину залегания ловушки электрона.

В итоге, время жизни электрона на ловушке с энергией  $E_e$  есть зависимость аррениусовского типа и в рамках данной модели зависит от  $N_i$ ,  $\sigma_0$ . Величина  $E_e = -(E_i - E_i)$ . Отсюда энергия ловушки может быть оценена по соотношению  $E_i = E_i - E_e$ .

Таким образом, по измеренным значениям  $E_i$  и  $E_e$  можно определить глубину электронных ловушек и время жизни электронов.

Здесь следует учесть, что  $\sigma_i$  зависит от размеров микрокристаллов. Эта зависимость есть следствие различия в энергиях образования дефектов Френкеля на поверхности и в объеме. В результате в приповерхностном слое образуется избыток пар Френкеля (вакансии серебра и междоузельные ионы), перераспределение которых по диффузионному механизму приводит к формированию двойного слоя. Вследствие разной подвижности междоузельных ионов  $\mu(\text{Ag}_i^+)$  и катионных вакансий  $\mu(\text{V}_k^-)$ ,  $\mu(\text{Ag}_i^+) > \mu(\text{V}_k^-)$ , приповерхностная область обогащается междоузельными ионами, а поверхность заряжается отрицательно. В равновесии дрейфовый поток дефектов в приповерхностном поле уравнивает диффузионный поток. В рамках этой модели находит объяснение зависимость  $\sigma_i$  МК AgBr от огранки, размеров и адсорбции поверхностно активных веществ. Количественные оценки характеристик двойного слоя были сделаны еще в работах Тан и Кливера [15–17], в которых из решения уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon} = -\frac{e}{\varepsilon} (n_i(r) - n_v(r)) = \frac{2en_0}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{e\varphi(r)}{kT}\right)$$

с граничными условиями:

$$\left(\frac{d\varphi(r)}{dr}\right)_{r=0} = 0; \quad e\varphi_s(r_0) = \frac{1}{2}(\Delta\sigma_i - \Delta\sigma_v - kT \ln r)$$

получены для поверхностного потенциала следующие выражения:

$$\varphi(r) = \varphi_s \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right);$$

$$\varphi(r) = \frac{4kT}{e} \tanh\left\{\exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \tanh\left(\frac{e\varphi_s}{4kT}\right)\right\},$$

где

$$n_i = n_0 \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{kT}\right); \quad n_v = n_0 \exp\left(\frac{e\varphi(r)}{kT}\right); \quad \lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2 n}}$$

– длина Дебая.

Используя рассмотренные подходы, в работе [14] было показано, что  $\lambda \approx 800 \dots 1000 \text{ \AA}$ , значение  $\varphi_s$  для МК AgBr (100) равно 0,15 эВ, для МК AgBr (111) равно 0,22 эВ. Более точный анализ характеристик двойного слоя затруднен вследствие возможного неравенства нулю потенциала в объеме МК.

Согласно данным работы [8], значение  $E_e$  практически не зависело от размеров МК и равнялось 0,07 эВ. Отсюда следует неожиданный результат – энергия ловушки в оптимальном созревании зависит от размеров МК AgBr (111), и в образцах с размера-

ми  $d=0,9 \dots 1 \text{ мкм}$   $E_i=0,45 \dots 0,5 \text{ эВ}$ . Таким образом, если принять, что в процессе собственного созревания эффективная глубина ловушек в МК AgBr (111) с  $d=1 \text{ мкм}$  составляет 0,45...0,5 эВ, то по соотношениям

$$\tau_m = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma} \text{ и } \tau_e = \frac{1}{v_0} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \text{ можно}$$

оценить, с одной стороны, максвелловское время релаксации и время жизни электрона на ловушках. Соответствующие значения получились равными:  $\mu_m=1,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}$  и  $\tau_e=6,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ . Таким образом, соотношение этих величин свидетельствует о том, что нейтрализация захваченного носителя произойдет раньше, чем произойдет термическое опустошение ловушки. Для монокристалла соответствующее значение  $\tau_m \sim 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  сравнимо с  $\tau_e$ . В этом случае возрастает вероятность нарушения принципа сосредоточения в процессе образования скрытого изображения и светочувствительность уменьшается, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1).

С другой стороны, если принять для времени жизни свободного электрона в зоне проводимости значение  $3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , а для коэффициента диффузии электрона  $D_e=0,02 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ , то длина диффузионного смещения электрона будет равна  $\approx 0,8 \text{ мкм}$ , что близко к экспериментальному значению  $d$  в максимуме светочувствительности ( $d=0,9 \dots 1,1 \text{ мкм}$ ).

В то же время здесь необходимо отметить, что все результаты по величинам  $\tau_e$ ,  $\mu_d$ ,  $D_e$ , полученные на напыленных и плавленных слоях, а также на порошках, относятся к системам пересыщенных на поверхности по серебру. Подобное состояние поверхности соответствует микрокристаллам AgBr после нахождения в растворе со значением  $r\text{Ag} \approx 3$  и не характерно для фотографических систем. Поэтому более реалистичен подход с использованием данных, полученных на эмульсионных микрокристаллах галогенидов серебра, что и сделано в настоящей работе.

### Заключение

Таким образом, анализ экспериментальных данных по измерению  $\sigma$  и  $S=f(d_{\text{МК}})$  на реальных эмульсионных микрокристаллах позволяет сделать следующие выводы. В оптимизированных эмульсиях на основе МК AgBr (111) в процессе собственного созревания формируются серебряные центры чувствительности, которые в процессе освещения трансформируются в центры скрытого изображения. Светочувствительность фотографических систем на основе AgBr (111) увеличивается с увеличением размеров МК до  $d \sim 1 \text{ мкм}$ , а затем уменьшается. Наличие максимума в зависимости  $S(d)$  по всей вероятности может быть следствием различия максвелловского времени релаксации и времени ожидания междоузельного иона электроном на дефекте  $\tau_e > \tau_m$ . Оценка длины диффузионного смещения электрона в МК AgBr (111) дает значение 0,8 мкм, что близко к наблюдаемому. Поэтому причинами появления максимума в зависимости  $S(d)$  наиболее вероятно являются оба рассмотренных фактора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Шапошникова Е.В., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Особенности созревания эмульсий с микрокристаллами октаэдрического габитуса // Журн. науч. и прикладной фото-кинематографии. – 2000. – Т. 45. – № 3. – С. 17–22.
2. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Юдин А.Л., Звиденцова Н.С., Сергеева И.А., Колесников Л.В. Влияние условий синтеза и созревания на свойства и фотографические характеристики микрокристаллов AgBr // Журн. науч. и прикладной фото-кинематографии. – 2002. – Т. 47. – № 4. – С. 11–17.
3. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. – Л.: Химия, 1980. – 673 с.
4. Сергеева И.А., Шапошникова Е.В., Бондаренко П.С., Колесников Л.В. Влияние условий синтеза на проводимость микрокристаллов галогенидов серебра // Журн. науч. и прикладной фото-кинематографии. – 2000. – Т. 45. – № 3. – С. 23–30.
5. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 400 с.
6. Hamilton J., Brady L.F. The role of mobile ions in latent-image formation // J. Phys. Chem. – 1962. – V. 66. – P. 2384–2396.
7. Derri R.J., Spoonhower J.P. Drift mobility, electron trapping and diffusion limited kinetics in sulfur-sensitized AgBr microcrystals // J. Appl. Phys. – 1985. – V. 57. – № 8. – P. 2806–2811.
8. Kaneda T. A new approach to estimation of depth of electron traps in AgBr emulsion grains of the basis of Gurney-Mott model // J. Imag. Sci. – 1989. – V. 33. – № 4. – P. 115.
9. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф. Быстрозатухающий фотоэлектрический эффект в бромиде серебра // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии. – 1988. – Т. 33. – № 5. – С. 371–373.
10. Новиков Г.Ф., Грабчак С.Ю., Алфимов М.В. Вклад свободного электрона в СВЧ-поглощение, индуцированное импульсом света в плавленом бромиде серебра. 300 К // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии. – 1990. – Т. 35. – № 1. – С. 18–26.
11. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Моисеева Л.С., Любовский М.Р., Алфимов М.В. Алфимов М.В. Фотодиэлектрический эффект и фотопроводимость в порошкообразном бромиде серебра. 300 К // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии. – 1990. – Т. 35. – № 2. – С. 134–140.
12. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Алфимов М.В. Исследования элементарных стадий фотолиза галогенидов серебра методом микроволновой фотопроводимости // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – № 3. – С. 204–212.
13. Новиков Г.Ф. Электрон-ионные процессы в микрополидисперсионных галогенидах серебра. Противоречивость литературных данных // Журн. науч. и прикладной фото-кинематографии. – 1997. – Т. 42. – № 6. – С. 3–13.
14. Колесников Л.В. Свойства микрокристаллов галогенидов серебра и контактных систем на их основе: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Кемерово, 1997. – 46 с.
15. Kliver K.L. Space charge in ionic crystals. I. Silver halides containing divalent cations // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27. – P. 705–717.
16. Kliver K.L. Space charge in ionic crystals. II. The electron affinity and impurity accumulation // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – № 4A. – P. 1241–1246.
17. Tan Y.T. Ionic defects in silver halides, surface and bulk // J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan. – 1991. – V. 54. – № 4. – P. 457–463.

УДК 537.9

## ЭНЕРГИЯ И ОБЪЕМ РАСТВОРЕНИЯ ВОДОРОДА В ГЦК РЕШЕТКЕ АЛЮМИНИЯ

А.Г. Липницкий, О.В. Лопатина, И.П. Чернов

Томский политехнический университет  
E-mail: loks@fnsm.tpu.edu.ru

*Произведены первопринципные расчеты характеристик взаимодействия водорода с алюминием. Исследовано влияние перестройки атомной структуры на величину энергии и объема растворения водорода в металле. В рамках модели химической связи в металлах изучено влияние водорода на изменение электронной плотности в алюминии и проанализирован механизм возникновения избыточного объема, вносимого водородом в металл.*

## 1. Введение

В связи с важностью описания механизмов изменения и прогнозирования свойств материалов в условиях взаимодействия с водородом [1–3] направлены усилия многих исследователей на изучение характеристик взаимодействия водорода с металлами.

Энергия растворения водорода является одной из основных характеристик такого взаимодействия, определяющая концентрацию примеси водорода при заданных внешних условиях и тем самым влияющая на все физические и механические свойства системы металл-водород. Избыточный объем, вносимый водородом в материал, предстает

другую величину, с которой связаны многие практические важные явления. Избыточный объем приводит к дальнедействующим взаимодействиям между атомами водорода и направленной миграции водорода в поле упругих напряжений в разбавленных металл-водородных системах. Эти взаимодействия ответственны за скопление водорода в областях с растягивающими напряжениями и выделение гидридов в полях напряжений вблизи вершин трещин, снятию дальнедействующих полей дислокаций и увеличения их подвижности. Рассмотрение отмеченных и других явлений, связанных с энергией и объемом растворения водорода в материалах можно найти в книге [1] и обзорной ра-