

不同增感对 AgCl 乳剂中光电子时间行为的影响

赖伟东, 李新政, 江晓利, 田晓东, 李晓菁*

河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002

摘要 借助微波吸收介电谱检测技术, 对 AgCl 立方体乳剂中光电子的时间行为进行了检测, 同时获得了自由光电子与浅束缚光电子在不同增感条件下的时间分辨谱。实验结果表明: 化学增感时由于硫加金增感中心的浅电子陷阱作用有效地抑制了空穴与光电子之间的复合, 化学增感使得光电子的衰减相对未增感的减缓、衰减时间得到延长; 光谱增感时由于染料 J 聚集体增加了卤化银晶体中添隙银离子的浓度、促进了光电子与添隙银离子之间的结合, 光谱增感使得光电子的衰减相对未增感的加剧、衰减时间变短; 化学与光谱共同增感使光电子的衰减时间在光谱增感的基础上得到了延长, 且硫加金化学增感中心的浅电子陷阱效应在光谱增感的基础上更明显。

关键词 微波吸收; 时间分辨谱; 增感; 光电子; 氯化银

中图分类号: O434 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)04-0654-03

引言

增感工艺是使卤化银走上实用化的重要因素, 它的应用使卤化银晶体材料的感光性能得到了极大提高。增感包括光谱增感和化学增感两大类型, 人们对光谱增感和化学增感已进行了深入的研究^[1-5], 经研究发现: 经光谱增感后会在卤化银颗粒表面形成染料 J 聚集体, J 聚集体不仅能增加感光材料在长波方向的光吸收, 并且可以增大添隙银离子的浓度, 从而增加光电子与添隙银离子的结合; 化学增感是在卤化银颗粒表面进行的化学反应, 经化学增感后会有化学增感中心形成, 化学增感中心由于带部分电荷可对光电子或光空穴进行捕获, 可以有效地降低光电子与光空穴的复合概率, 提高光电子的有效利用率, 进而达到提高感光材料感光度的目的。在实际应用中人们一直把光谱增感和化学增感结合起来使用, 可以更好的改善卤化银晶体材料的感光性能。本文利用微波相敏检测技术同时获得了自由光电子与浅束缚光电子的时间分辨谱; 通过光电子时间分辨谱的变化, 分析了不同增感对 AgCl 乳剂中光电子时间特性的影响。

1 样品制备

实验原理见文献[6], 实验检测装置见图1所示。采用平衡双注入法制备 AgCl 立方体乳剂, 所得微晶尺寸为 0.4

μm 。实验增感条件: 增感时间 45 min, 乳剂的增感温度为 45 °C, 化学增感剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KAuCl_4 的加入量分别为 $2.63 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{g 乳剂})$ 和 $2.37 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{g 乳剂})$, 光谱增感染料为感绿染料 $2 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{g 乳剂})$ 。0 号为未增感样品, 1 号为经 S+Au 化学增感的样品, 2 号为经 S+Au 化学与光谱共同增感的样品, 3 号为经光谱增感的样品。

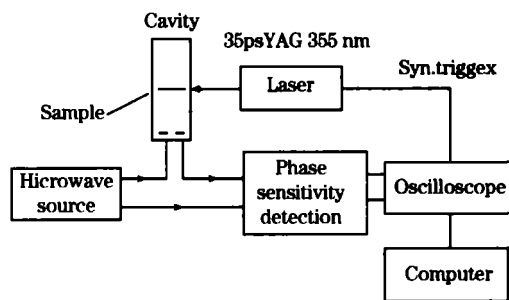


Fig 1 Diagram of experiment apparatus

2 增感对光电子时间行为的影响

光电子衰减时间是关系卤化银晶体材料感光性能的重要因素, 光电子的衰减过程反映了光电子数量随时间的变化趋势, 是研究潜影形成过程中光电子利用率的主要依据。自由光电子的衰减受电子陷阱、光空穴和添隙银离子浓度的影响; 浅束缚光电子是电子陷阱束缚自由光电子的结果, 因此

收稿日期: 2006-01-16, 修订日期: 2006-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10274017)和河北省自然科学基金项目(103097)资助

作者简介: 赖伟东, 1979年生, 河北大学物理科学与技术学院博士研究生 * 通讯联系人, e-mail: laser@mail.hbu.edu.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

浅束缚光电子衰减受自由光电子衰减的影响。

表 1 为不同增感条件下自由光电子与浅束缚光电子的衰减时间。从表 1 可以看出: S+ Au 增感 1 号样片光电子的衰减时间比未增感 0 号样片的延长了 16 0% 左右, 光谱增感 3 号样片光电子的衰减时间明显比未增感的短, 经 S+ Au 与光谱共同增感 2 号样片的衰减时间虽小于未增感的 0 号片, 但却在光谱增感的基础上延长了 34 0% 左右。

Table 1 The decay time of photoelectrons on different sensitization conditions				
	0	1	2	3
自由光电子衰减时间/ ns	120 8	141. 2	106 2	79 3
浅束缚光电子衰减时间/ ns	137. 0	157. 6	120 58	7 9

图 2 为增感样片与未增感样片自由光电子衰减谱的比较, 图 3 为增感样片与未增感样片浅束缚光电子衰减谱的比较。从图 2 和图 3 中可以看出 S+ Au 化学增感 1 号样片的衰减最慢, 未增感 0 号样片的次之, 光谱与 S+ Au 化学共同增感 2 号样片的随后, 而光谱增感 3 号样片衰减的最快。其中原因: S+ Au 化学增感会在晶体表面或缺陷处发生局部的化学反应, 生成 S+ Au 增感中心, 增感中心起浅电子陷阱作用, 此时增感中心通过暂时束缚光电子减少了光电子与光空穴的复合机会, 从而使自由光电子的衰减得以延缓; 浅束缚光电子的数量变化受导带自由光电子数量的影响, S+ Au 增感中心起浅电子陷阱效应时, 在减缓导带自由光电子衰减的同时, 增大了浅束缚光电子的数量, 使浅束缚光电子的衰减变慢, 因此 1 号样片的光电子衰减最慢, 且衰减时间最长。光谱增感中染料 J 聚集体的形成增大了添隙银离子的浓度, 进而增加了光电子与银离子的结合机会, 光谱增感在加剧了自由光电子衰减的同时减少了浅电子陷阱中的束缚光电子, 因此 3 号样片的自由光电子衰减最快, 衰减时间最短。当样片同时经光谱与化学增感时, 虽由于染料 J 聚集体的形成增加了添隙银离子的浓度, 造成光电子衰减加剧, 但生成的 S+ Au 增感中心的浅电子陷阱作用同时使光电子的衰减得到延缓, 因而光电子的衰减虽比未增感的快, 但要比光谱增感的明显缓慢, 光电子的衰减时间也明显比光谱增感的长。从光电子衰减时间的变化率可以说: 化学增感与光谱增感同时进行, 增感中心的浅电子陷阱效果更明显。根据 Gurney-Mott 的成核与生长理论: 有效提高潜影的生成效率既要求增加光电子与银离子的结合机会, 又要减少光电子与光空穴的复合提高光电子的利用率, 样片同时经光谱与化学增感时可以很好地满足这一要求。本文研究了对 AgCl 乳剂的增感效应, 得到了一些有实用意义的结果, 类似的工作还可参阅文献[7] 。

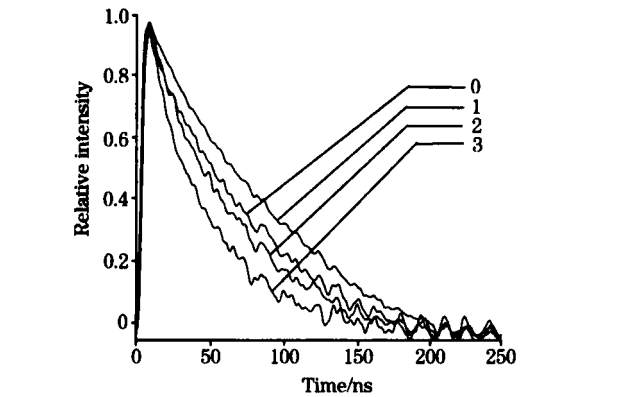


Fig 2 Comparison of free photoelectron decay curves of sensitized emulsions and unsensitized emulsions

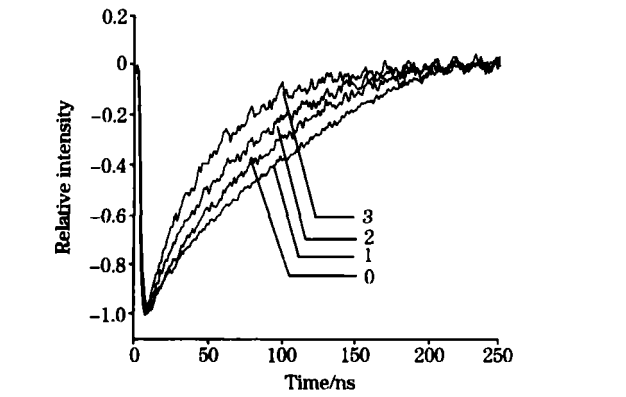


Fig 3 Comparison of shallow trapped photoelectron decay curves of sensitized emulsions and unsensitized emulsions

3 总 结

利用微波吸收相敏检测技术实现了自由光电子与浅束缚光电子的同时检测。从实验检测结果可以看出: 化学与光谱共同增感不仅可以增加光电子与银离子的结合机会, 并且通过化学增感中心的浅电子陷阱作用可以有效的降低光电子与光空穴的复合, 提高光电子的利用率, 从而使卤化银感光材料的感光度得到极大提高。这一工作为进一步深入研究卤化银感光材料制备工艺中光谱与化学增感提供了有利的借鉴。

参 考 文 献

- [1] PENG B-xian, CUI Wei-dong, et al(彭必先, 崔卫东, 等). J. of the Graduate School of Chinese Academy of Sciences(中国科学院研究生院学报), 1997, 14(2): 131.
- [2] Tani T. Yoshida Y. J. Imaging Sci. Technology, 2000, 44(3): 242.
- [3] Merchetti AP, Photogr. Sci. Eng., 1984, 28(4): 146.
- [4] MENG Tao, LI Xiao-wei, ZOU Jing, et al(孟涛, 李晓苇, 邹竞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 160.
- [5] Tani T. J. App. Phys., 1991, 70(1): 3626.
- [6] Yang Shaopeng, Li Xiao-wei, et al, Chinese Physics Letter, 2002, 19: 429.
- [7] LI Xiao-wei, JIANG Xiao-li, MENG Tao, et al(李晓苇, 江晓利, 孟涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 1581.

Effect of Different Sensitization on the Photoelectron Time Action in AgCl Emulsion

LAI Wei-dong, LI Xin-zheng, JIANG Xiao-li, TIAN Xiao-dong, LI Xiao-wei*

College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract The temporal behaviors of free photoelectrons and shallow trapped electrons were measured in the cubic AgCl emulsion with the microwave absorption and dielectric spectrum detection technique. The results indicate that the chemical sensitization makes the photoelectron decay slower than that of the unsensitized AgCl emulsion, and the decay time is prolonged in the sulfur plus gold sensitized emulsion, because the shallow electron trap effect of sulfur plus gold sensitization center restrains the recombination of photoelectron and hole. The photoelectron decay is picked up and the decay time is shorter in sensitized emulsion than that in the unsensitized AgCl emulsion, because the J aggregates increase the interstice silver ion density in the AgCl microcrystal and accelerate the recombination of interstice silver ions and electrons. The decay time of photoelectron in chemistry- and spectra sensitized emulsion is also prolonged, and the shallow electron trap effect of chemical sensitization center is more distinct under the condition of spectra sensitization.

Keywords Microwave absorption technique; Time-resolve spectrum; Sensitization; Photoelectron; Silver chloride

(Received Jan. 16, 2006; accepted Apr. 26, 2006)

* Corresponding author