

# S + Au 增感中心的电子陷阱效应 对光电子行为的影响\*

李晓菁<sup>†</sup> 李新政 江晓利 于威 田晓东 杨少鹏 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2003 年 8 月 1 日收到, 2003 年 9 月 17 日收到修改稿)

利用微波吸收相敏检测技术, 对 AgBrI-T 颗粒乳剂中自由光电子与浅束缚光电子时间行为进行了检测, 结果表明在一级衰减曲线的不同区域中增感中心对光电子衰减的作用表现不同. S + Au 增感中心的电子陷阱效应随浓度的增加发生了由浅电子陷阱到深电子陷阱的转变. 根据增感浓度与光电子衰减时间的对应关系, 获得了 S + Au 最佳增感浓度.

关键词: 微波相敏检测, 光电子, 增感, 电子陷阱

PACC: 8130, 8130D, 7960

## 1. 引 言

S + Au 化学增感因其特有的优点, 现已成为感光材料制备工艺中不可缺少的技术环节. 金在其中的引入不仅可以降低单独由硫增感引起的灰雾密度, 并可以减小可显影颗粒的尺寸以及起到稳定次潜影中心的作用<sup>[1-3]</sup>. 对 S + Au 增感的本质, 人们已进行了大量而深入的研究<sup>[4-8]</sup>. 在晶体材料光电子特性研究中, 样品受光激发后, 光电子由价带被激发到导带, 由于瞬时晶体局部产生的大量自由电子分布不均匀, 使得电子在晶体中不断扩散. 在扩散过程中, 电子陷阱对电子的俘获和电子与空穴的复合都会造成光电子的衰减<sup>[9-10]</sup>. S + Au 化学增感会在卤化银微晶表面形成增感中心, 增感中心的电子陷阱效应必然会对卤化银微晶中光电子的衰减行为产生影响. 在以往的研究工作中, 只是分析了增感中心的电子陷阱作用<sup>[11-14]</sup>, 并没有揭示增感中心的电子陷阱作用随增感条件变化所发生的转变以及对光电子行为影响的规律. 在室温下, 根据卤化银晶体中光电子衰减时间很短的特点, 利用皮秒脉冲激光器作为曝光源, 采用微波吸收相敏技术检测到了不同增感条件下 AgBrI-T 颗粒乳剂中的自由光电子和浅束缚

光电子衰减特性, 讨论了 S + Au 增感中心随增感浓度变化的电子陷阱效应以及在不同的增感条件下对光电子衰减行为的影响.

## 2. 实验原理与样品制备

实验装置见图 1 所示<sup>[15]</sup>. 样品放在微波谐振腔中, 当受到激光脉冲的激发时, 样品内部产生大量的光电子, 光电子的产生引起材料介电函数  $\epsilon(\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'')$  的变化, 从而引起样品对微波的吸收和色散,

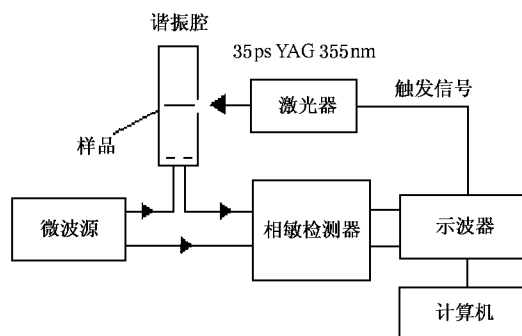


图 1 实验装置简图

造成谐振腔响应信号——反射波电压  $U$  的变化. 反射波电压  $U$  与介电函数  $\epsilon$  之间的关系表示式<sup>[16]</sup>

\* 国家自然科学基金(批准号:10274017)和河北省自然科学基金(批准号:103097)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: laser@mail.hbu.edu.cn; 电话: 0312-5079355.

$$U = -\frac{1}{2} U_0 Q_0 \epsilon'' - i U_0 Q_0 \delta + \frac{i}{2} U_0 Q_0 \epsilon', \quad (1)$$

其中  $Q_0$  为品质因数,  $f$  为填充因子,  $U_0$  为输入电压,  $\delta \ll 1$  为频移. 反射波电压  $U$  的实部只与复介电函数的虚部有关, 是吸收信号, 反映了自由电子的数量变化;  $U$  的虚部只与复介电函数的实部有关, 是色散信号, 反映了浅束缚光电子的数量变化. 因  $U$  的实部和虚部分别与自由光电子和浅束缚光电子相联系, 利用相敏检测系统可以实现  $U$  的实部与虚部的分离, 得到分别与自由光电子和浅束缚光电子相关联的测量结果, 利用示波器可同时记录下自由光电子和浅束缚光电子信号. 实验所用激光器为 YG901 型 (Quantal) 脉冲宽度为 35 ps, 波长为 355 nm, 数字示波器为 TDS3052 型 (tek), 带宽 500 MHz, 微波源的工作频率为 35.4 GHz.

采用平衡双注入法制备 AgBrI-T 颗粒乳剂, 所得微晶尺寸为 1.1  $\mu\text{m}$ . 在进行化学增感时, 时间与温度分别确定为 30 min 和 45  $^{\circ}\text{C}$ , 在增感过程中逐渐增加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{KAuCl}_4$  在乳剂中的浓度. 初始时  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{KAuCl}_4$  浓度分别为  $2 \times 10^{-6}$  g/g 乳剂和  $7.5 \times 10^{-7}$  g/g 乳剂, 每次分别以  $1 \times 10^{-6}$  g/g 乳剂和  $3.75 \times 10^{-7}$  g/g 乳剂递增, 样品号分别标为 1—5 号, 0 号样品为未增感的样品.

### 3. 结果与分析

光电子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, 光电子的衰减时间定义为光电子信号幅度由最大值衰减到最大值的 10% 时所用的时间. 典型的光电子信号曲线如图 2 所示, 图 2(a) 为自由光电子数量变化情况, 图 2(b) 为浅束缚光电子情况, 图 2(c) 为图 2(a) 和 (b) 的半对数曲线. 光电子寿命可根据下面公式给出<sup>[17]</sup>:

$$\tau = -1/k = -dt / [\ln(n/n_0)], \quad (2)$$

式中  $n_0$  和  $n$  分别为最大光电子数和有效光电子数,  $k$  为光电子对数曲线切线的斜率, 寿命  $\tau$  反映了不同阶段中光电子衰减的快慢. 由图 2(c) 看出光电子寿命表现为两个衰减区, 图中的 (a) 和 (b) 表示具有不同斜率  $k$  所对应的的时间范围.

自由光电子和浅束缚光电子信号的持续时间为几十纳秒, 浅束缚光电子是电子陷阱束缚自由光电子的结果, 因此浅束缚光电子的信号落后于自由光

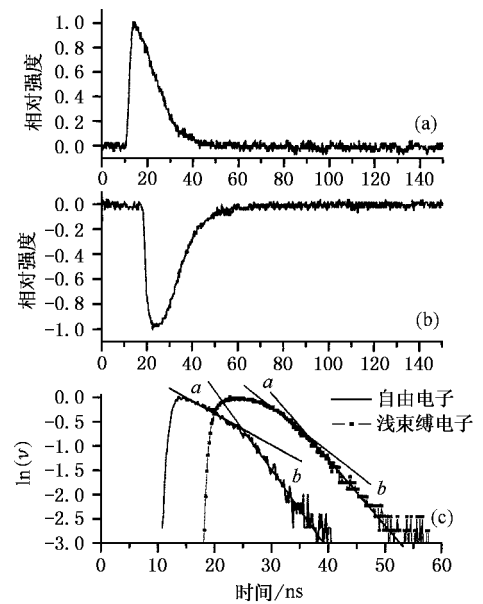


图 2 光电子衰减时间曲线 (a) 自由电子信号 (b) 浅束缚电子信号 (c) 自由电子和浅束缚电子的半对数曲线

电子信号. 表 1 和表 2 列出增感浓度变化对 AgBrI 微晶中自由光电子和浅束缚光电子的影响. 由表 1 可看出自由光电子的衰减时间随增感浓度的增大先是逐渐增加, 在样品 3 时达到最大值, 其后随浓度的增加衰减时间开始变短, 并低于未增感 0 号样品的值. 衰减时间之所以这样变化, 是因为 S + Au 增感中心在增感浓度不超过 3 号样品时有效起到浅电子陷阱的作用, 这时增感中心通过暂时束缚光电子有效抑制了电子与空穴的复合, 降低了光电子通过复合过程的消耗, 进而使自由光电子的衰减变缓. 随增感浓度的增大, S + Au 增感中心数量逐渐增加以及团簇聚集体逐渐增大, 增感中心的电子陷阱作用发生了变化, 逐渐表现为较深电子陷阱的特点, 从而降低了束缚光电子逃逸能力, 使自由光电子的衰减时间变短, 并低于未增感乳剂的光电子衰减时间.

表 1  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{KAuCl}_4$  浓度的变化对自由光电子的寿命 (FLT) 和衰减时间 (FDT) 的影响

样品号	0	1	2	3	4	5
浓度						
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0	2	3	4	5	6
$(10^{-6}$ g/g 乳剂)						
$\text{KAuCl}_4$	0	0.75	1.125	1.5	1.875	2.25
FDT/ns	17.2	18.5	19	20	15.1	14.3
FLT/ns						
a	21	19	18.5	19.4	18.6	19.1
b	6.8	7.1	7.5	8.1	5.94	5.4

表 1 中自由光电子寿命 (FLT)  $a, b$  分别与图 2 (c) 对数曲线中自由光电子的两个一级衰减区间  $a, b$  相对应. 可以看出增感后区域  $a$  的寿命值要比未增感样品区域  $a$  的寿命值小, 基本上不随浓度变化; 而区域  $b$  的寿命值则呈先增加后逐渐减小的趋势. 这可以结合图 3 进行解释. 图 3 为增感后产生不同类型电子陷阱与未增感样品的对比 (a) 为典型的增感中心起浅电子陷阱作用 (3 号) 样品与未增感 (0 号) 样品衰减曲线的比较 (b) 为典型的有较深电子陷阱作用 (4 号) 样品与未增感 (0 号) 样品衰减曲线的比较. 可以看出增感后自由光电子衰减的初期 (区域  $a$ ) 都要比未增感的快, 由于造成光电子减少的主要因素是卤化银微晶中固有的空穴与光电子的复合、电子陷阱对光电子的俘获及光电子与隙间银离子的结合, 而增感中心的作用表现为电子陷阱, 增加了区域  $a$  中的自由光电子俘获作用, 故增感后加快了区域  $a$  中光电子数量的衰减, 光电子的寿命也因此变小. 随着时间的推移在光电子衰减曲线的后期, 因电子陷阱作用不同, 自由光电子的衰减情况也不同. 增感中心起浅电子陷阱作用时, 光电子能逃逸出增感中心的束缚, 对导带中的自由光电子数量进行补充, 从而减缓了自由光电子的衰减, 使寿命得到延长. 图 3 (a) 中看出 3 号样品要比 0 号样品的光电子衰减时间长. 当浓度超过 3 号样品时, S + Au 增感中心逐渐表现出较深电子陷阱的特点, 对光电子的束

缚作用逐渐加强, 使束缚光电子不能快速逃逸出电子陷阱的束缚, 导带自由光电子的数量得不到补充, 造成图 3 (b) 中 4 号样品的衰减曲线始终要比 0 号要快. 可见随浓度的增加, 增感中心的电子陷阱作用发生了由浅电子陷阱到较深电子陷阱的转变.

表 2  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{KAuCl}_4$  浓度的变化对浅束缚光电子的寿命 (SLT) 和衰减时间 (SDT) 的影响

样品号	0	1	2	3	4	5
浓度						
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0	2	3	4	5	6
$(10^{-6} \text{ g/g 乳剂}) \text{KAuCl}_4$	0	0.75	1.125	1.5	1.875	2.25
SDT/ns	18	19.3	20.3	21.6	16.7	15
SLT/ns						
$a$	11.07	11.4	12.1	14.6	10.7	10.5
$b$	8.04	7.8	7.7	7.9	7.12	6.82

因在晶体中自由光电子衰减行为受多种因素影响, 而浅束缚光电子的影响只是其中的一部分, 所以通过分析浅束缚光电子信号可以进一步证实增感中心浅电子陷阱作用的存在. 表 2 给出了浅束缚光电子衰减时间随增感浓度变化的关系, 浅束缚光电子寿命 (SLT)  $a, b$  分别与图 2 (c) 对数曲线中浅束缚光电子的两个一级衰减区间  $a, b$  相对应. 随增感浓度的变化, 浅束缚光电子衰减时间特性与自由光电子变化特征相同, 均为先增大后减小. 浅束缚光电子的数量变化受导带自由光电子数量的影响, 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. 当增感中心表现出较深电子陷阱的特点时, 对光电子由暂时的弱束缚转为长时间的强束缚, 导带中的自由光电子得不到补充, 浅束缚光电子数量自然也相应减少. 图 2 (c) 中浅束缚光电子对数曲线的两区域在时间上要比自由光电子的滞后, 这表明了浅束缚光电子与自由光电子的关系, 因浅束缚光电子的产生依赖于自由光电子, 所以它的出现略有延迟. 同时, 束缚过程伴随反束缚过程, 达到最大值后浅束缚光电子的逃逸速率与俘获速率在短时间内处于平衡, 这一点也清楚地表现在束缚光电子的曲线上. 从表 2 可看出增感后浅束缚光电子区域  $a$  的寿命值呈先增加后逐渐减小的趋势, 而区域  $b$  的寿命值则基本保持不变. 由图 2 (c) 得知, 浅束缚光电子的区域  $a$  在时间上基本与自由光电子的衰减区域  $b$  相对应, 当增感中心起浅电子陷阱时, 自由光电子寿命 (表 1 区域  $b$  中的 1, 2, 3 号样品) 得到延

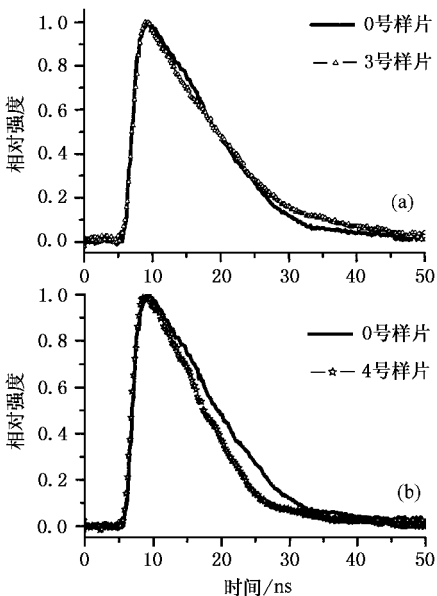


图 3 未增感的与增感后的典型自由光电子衰减曲线的比较 (a) 0 号与 3 号样品对比 (b) 0 号与 4 号样品对比

长,同时浅束缚光电子的寿命(表 2 区域  $a$  中的 1, 2, 3 号样品)也得到延长.当增感中心起较深电子陷阱时,因固有浅电子陷阱状况没有发生变化,所以此时浅束缚光电子的寿命(表 2 区域  $a$  中的 4, 5 号样品)与未增感的(表 2 区域  $a$  中的 0 号样品)相比没有增加的迹象.从表 2 可看出当增感中心表现为浅电子陷阱时,区域  $b$  中 1, 2, 3 号样品的寿命与未增感的相比基本没有变化,因此浅束缚光电子的区域  $b$  不受增感中心浅电子陷阱作用的影响.

由表 1 和表 2 可以看出:当  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{KAuCl}_4$  的浓度分别达到  $4 \times 10^{-6} \text{ g/g}$  乳剂和  $1.5 \times 10^{-6} \text{ g/g}$  乳剂时为最佳增感浓度,此时  $\text{S} + \text{Au}$  增感中心起到浅电子陷阱的作用最为明显,自由光电子和浅束缚光电子的衰减时间均达到最大值.光电子衰减时间的延长意味着在潜影形成过程中光电子与隙间银离子结合机会的增加,从而有利于潜影的生成,可以极大

提高了光电子的利用率.

## 4. 结 论

利用微波吸收相敏检测技术,我们实现了对  $\text{AgBr-I-T}$  颗粒乳剂自由光电子与浅束缚光电子同步检测,得到了  $\text{S} + \text{Au}$  增感条件下自由光电子与浅束缚光电子的衰减数据.结果表明  $\text{S} + \text{Au}$  增感中心随浓度的增加所表现的电子陷阱作用是由浅电子陷阱到深电子陷阱的转变;自由光电子与浅束缚光电子的一级衰减曲线按衰减寿命的不同分为  $a, b$  两区域,在两区域中增感中心对光电子衰减所起的作用不同.同时,从量子效率角度给出确定最佳增感条件的依据.本工作结果可为进一步深入研究卤化银感光材料化学增感的微观机理和开发新型感光材料提供参考.

[ 1 ] Peng B X *et al* 1997 *J. Graduate School Academia. Sinica.* **14** 131 (in Chinese) [ 彭必先等 1997 中国科学院研究生院学报 **14** 131 ]

[ 2 ] Spencer H E *et al* 1987 *J. Imag Sci.* **31** 8

[ 3 ] Hamilton J F *et al* 1974 *Photog. Sci. Eng.* **18** 507

[ 4 ] Hamilton J F *et al* 1988 *J. Imag Sci.* **32** 17

[ 5 ] Tani T *et al* 200 *J. Imag Sci.* **44** 242

[ 6 ] Faelens P A 1978 *J. Photogr Sci.* **26** 144

[ 7 ] Faelens P A 1976 *J. Photogr Sci.* **24** 148

[ 8 ] Kawasaki M *et al* 1990 *J. Imag Sci.* **34** 161

[ 9 ] Cui D F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 187 (in Chinese) [ 崔大复等 2002 物理学报 **51** 187 ]

[ 10 ] Dong G Y *et al* 2203 *Acta Phys. Sin.* **52** 745 (in Chinese) [ 董国义等 2003 物理学报 **52** 745 ]

[ 11 ] Vekeman G *et al* 1988 *J. Imag Sci.* **32** 187

[ 12 ] Deri R J *et al* 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 1968

[ 13 ] Mussig Th *et al* 1994 *J. Imag Sci. Technol.* **38** 526

[ 14 ] Hegenbart G *et al* 1997 *J. Imag Sci. Technol.* **41** 118

[ 15 ] Yang S P *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 429

[ 16 ] Han L *et al* 2002 *Information. Recording. Materials.* **3** 57 (in chinese) [ 韩 理等 2002 信息纪录材料 **3** 57 ]

[ 17 ] Li X W *et al* 2001 *Information Recording Mmaterials* **2** 35 (in chinese) [ 李晓苇等 2001 信息记录材料 **2** 35 ]

# The electron trap effect of the sulfur + gold sensitization center on the photoelectron behaviors<sup>\*</sup>

Li Xiao-Wei Li Xin-Zheng Jiang Xiao-Li Yu Wei Tian Xiao-Dong Yang Shao-Peng Fu Guang-Sheng

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

( Received 1 August 2003 ; revised manuscript received 17 September 2003 )

## Abstract

The temporal behavior of free photoelectrons and shallow-trapped electrons in the T-grains AgBr emulsion was detected with the microwave absorption and dielectric spectrum detection technique. The results indicate that the effect of sensitization center on the photoelectron decay differs in different time ranges of the first-order decay curves , and that the electron trap effects of sulfur + gold sensitization center change from shallow trap to deep trap with increasing sensitization density. The optimal sensitization density of sulfur + gold was obtained on the basis of the relationship between the sensitization density and the decay time .

**Keywords** : microwave phase-sensitive detection , photoelectron , sensitization , electron trap

**PACC** : 8130 , 8130D , 7960

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of china( Grant No. 10274017 ) and by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China( Grant No. 103097 ).