

感绿光谱增感染料在氯化银微晶 表面的电子陷阱效应*

李晓菁[†] 张继县 张荣香 赖伟东 李 莉 代秀红 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2006 年 11 月 13 日收到 2007 年 2 月 1 日收到修改稿)

光谱增感技术可使卤化银感光材料实现对全波段感光,同时光谱增感技术在现代光信息记录与存储、光电器件、太阳能转换与存储等领域具有重要的应用.应用微波吸收介电谱技术研究了立方体氯化银吸附感绿菁染料后的光电子衰减特性,建立了氯化银光电子衰减动力学模型,根据此模型结合光电子衰减实验结果对光谱增感染料吸附在氯化银表面的电子陷阱效应进行了分析.研究表明:当染料以单分子态吸附在氯化银表面时,染料起浅电子陷阱效应,染料以 J 聚集体吸附在氯化银表面时,染料起到了深电子陷阱效应.浅电子陷阱与深电子陷阱效应的临界浓度为每 40 g 氯化银乳剂加入浓度为 5.0 mg/ml 的染料 0.2 ml.实验结果为揭示光谱增感机理提供了依据.

关键词:感绿染料,氯化银,光电子衰减,电子陷阱效应

PACC: 0768, 4270G, 7220J, 7850G

1. 引 言

自 Vogel 等^[1]发现染料的光谱增感作用以来,光谱增感技术在光信息记录与存储、光电子器件、太阳能转换与存储等领域都有重要的应用.光谱增感技术是卤化银感光材料实现对全波段光信息记录与存储的关键.光谱增感的机理研究一直备受关注^[2,3].染料实现光谱增感的必要条件是染料必须吸附在卤化银表面,进而形成染料胶质聚集体(J 聚集体)^[4].光电子是卤化银实现光信息记录过程中的重要成分,是潜影形成的关键.光电子的衰减特性反应了卤化银的感光性能.卤化银微晶表面和内部结构的不完整性导致微晶导带向下弯曲或不连续,从而在导带中形成各种陷阱^[5],光电子衰减受卤化银微晶表面的性质影响.光谱增感染料对紫外光波区没有吸收,卤化银固有吸收光波区在紫外区.因此,应用紫外光激发染料增感的卤化银微晶,研究光电子的衰减特性并结合光电子衰减动力学模型对卤化银吸附染料后光电子的衰减进行深入研究,可分析染料对卤化银微晶表面的影响,为光谱增感机理的研

究提供实验依据.

微波吸收介电谱技术具有较高的时间分辨能力(1 ns),可对固体材料中光电子性质进行无接触、无损测量.文献[6—13]应用该技术研究了不同薄膜材料中光电子的衰减动力学规律.文献[14]对吸附染料溴化银微晶中光电子转移进行了初步研究.光电子衰减动力学模型可以从理论上研究光电子衰减,并能定量地研究卤化银中影响光电子衰减的电子陷阱浓度、深度、俘获截面等.文献[15]成功地应用光电子衰减动力学模型研究了掺杂剂在立方体氯化银微晶中浅电子陷阱效应.文献[16—18]研究了光敏剂对氯化银中光电子衰减的影响.

实验中,我们发现不同浓度的染料吸附在氯化银微晶表面对光电子衰减有不同的影响.本文系统地研究了不同浓度染料增感条件下染料对光电子衰减特性的影响,结合光电子衰减动力学模型分析了染料在立方体氯化银微晶表面的电子陷阱效应.

2. 实 验

实验装置如图 1 所示,实验原理见文献[8].卤

* 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.

[†] E-mail: laser@mail.hbu.edu.cn

化银样品放在微波谐振腔中电场最强的位置上,这样可以使卤化银感光材料与微波的相互作用效果最强,并且有利于获得最佳的信噪比.样品吸收微波后其复介电函数发生变化,微波谐振腔中反射出的微波信号反映了样品介电函数的变化,称之为介电谱,它包含有光电子的行为信息.通过检测微波场的吸收信号与色散信号,得到样品的光电子变化规律.实验用激光光源为法国 Quantal 公司生产的 YG901 型 YAG 激光器,波长为 355 nm,脉冲宽度为 35 ps;美国 Tektronix 公司生产的 TDS3052 型 500 MHz 数字荧光示波器,取样速率为 $5 \times 10^9/s$,微波吸收装置的时间分辨率为 1 ns,工作频率为 35.4 GHz.

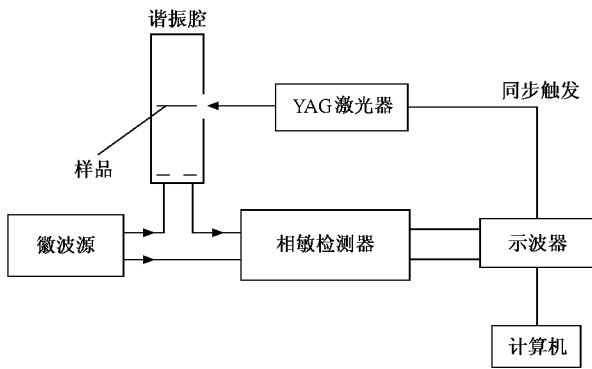


图1 实验装置示意图

立方体氯化银微晶 ($0.4 \mu\text{m}$)应用可控双注法制备,设备原理图见文献 [19],光谱增感染料分子结构如图 2 所示.将染料配成 5.0 mg/ml 的甲醇溶液,每 40 g 氯化银乳剂加入增感染料量 $x = 0.02, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 \text{ ml}$.增感时间为 30 min ,增感温度为 $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

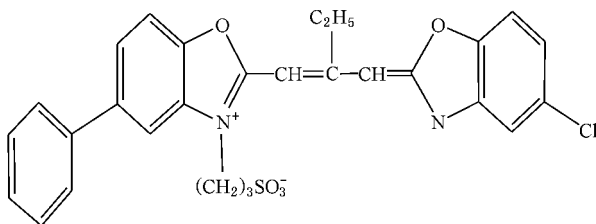


图2 染料分子结构图

3. 结果及讨论

光电子衰减时间和寿命表征光电子的衰减快慢.光电子衰减时间 t 为光电子数由最大值衰减到最大值的 10% 所用的时间.光电子寿命 τ 是指光电

子个数 n_{ef} 衰减到最大值的 $1/e$ 时所需的时间.光电子寿命可由下式给出:

$$\tau = -1/k = -\frac{dt}{d[\ln(n_{\text{ef}}/n_0)]}, \quad (1)$$

式中 n_0 和 n_{ef} 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.

3.1. 增感染料对氯化银光电子衰减特性的影响

取不同量的染料溶液,对 40 g 氯化银乳剂进行增感.乳剂增感后,应用微波吸收介电谱技术测量其光电子衰减特性,实验结果如图 3 所示.图 3 中曲线 b 为未增感纯氯化银微晶的光电子衰减曲线,而曲线 a 和曲线 c 为不同浓度染料增感样品的光电子衰减曲线,其中曲线 a 增感量为每 40 g 乳剂加入染料 0.02 ml ,曲线 c 增感量为每 40 g 乳剂加入染料 2.0 ml .实验结果表明,染料增感浓度不同,染料对光电子衰减的影响有不同的规律.当增感量为每 40 g 氯化银乳剂加入染料 0.02 ml 时,卤化银中光电子衰减较未增感样品变慢;而增感量为每 40 g 氯化银乳剂加入染料 2.0 ml 时,光电子衰减较未增感样品更快.计算得到的光电子衰减时间和衰减寿命如表 1 所列.

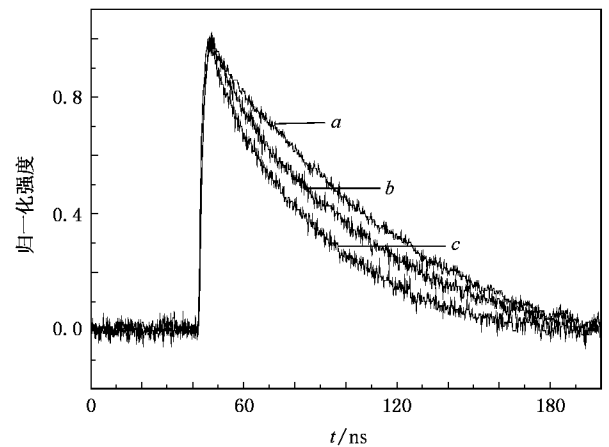


图3 氯化银中光电子衰减时间分辨谱

表1 氯化银微晶中自由光电子衰减时间 t 和寿命 τ

增感量 x/ml	0	0.02	0.2	2.0
t/ns	109	111	108	76
τ/ns	53	58	51	42

卤化银中光电子的衰减与卤化银表面的深、浅电子陷阱有很大关系,深电子陷阱会加快光电子的衰减,浅电子陷阱会减慢光电子的衰减.研究表明:

当增感染料浓度较高时,染料的吸附在卤化银表面形成 J 聚集体.介电损失实验^[20]表明,吸附在卤化银表面染料 J 聚集体增加了卤化银的离子电导.对于卤化银晶体,离子电导主要取决于晶体中的隙间银离子.因此染料 J 聚集体使卤化银表面结点位置的银离子进入隙间位置,增加了卤化银表面隙间银离子的浓度.在卤化银微晶表面,隙间银离子起到深电子陷阱的作用,它增加光电子的衰减.

当染料浓度较低时,染料以单分子形式存在,并未形成 J 聚集体,或染料的 J 聚集体较小,染料的吸附对卤化银微晶颗粒进行了修饰,但修饰的机理有待探索^[21].实验发现,当染料增感量为每 40 g 氯化银乳剂加入 0.02 ml 染料时,卤化银中光电子的衰减变慢.研究表明:卤化银表面吸附有氧气,氧气容易得到电子而成为超自由基^[22],这时氧气起到深电子陷阱作用,它消耗了形成潜影的光电子,所以氧气的存在降低了卤化银的本征感光度^[23].根据本实验光电子衰减变慢的事实说明,低浓度染料对卤化银表面的修饰作用之一是染料的吸附取代了卤化银表面的氧气,从而减少了光电子的俘获陷阱.染料吸附研究表明:当染料浓度很低时,染料以单分子形式吸附在卤化银微晶表面^[24],染料首先以平卧方式吸附在晶体缺陷处,染料与隙间银离子作用束缚了填隙银离子,减少了填隙银离子的浓度,这也是修饰作用之一.总之,当染料浓度较低时,染料修饰的结果是染料起到浅电子陷阱效应.

3.2. 增感染料对氯化银光电子衰减特性影响的临界浓度

实验中当染料增感量为每 40 g 氯化银乳剂加入染料 0.2 ml 时,应用微波吸收介电谱技术测量其光电子衰减时间分辨谱,测量结果如图 4 所示.图 4 曲线 b 为增感后的氯化银光电子衰减曲线,图 4 曲线 a 为未增感氯化银微晶的光电子衰减曲线,图 4 曲线 c 也是增感后氯化银光电子衰减曲线,但增感染料量比图 4 曲线 b 要大.计算所得光电子衰减时间和衰减寿命也列于表 1 中.

从图 4 可以看出,曲线 a 和曲线 b 两条曲线已经基本重合,增感卤化银的光电子衰减时间分辨谱与未增感氯化银中光电子衰减时间分辨谱几乎相同.当增感量为此值时,染料形成了部分较小的 J 聚集体,使染料表面隙间银离子浓度有一定的增加,它加快了光电子的衰减,但单分子态的染料也同时存

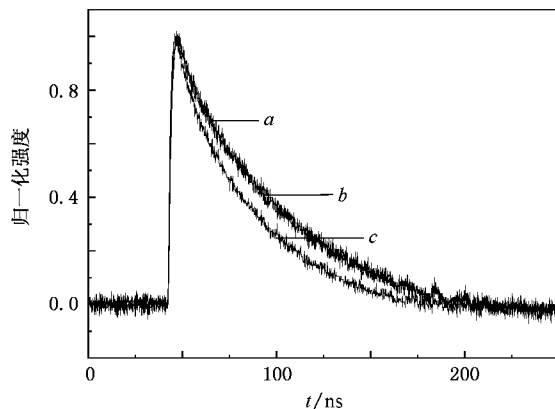


图 4 增感氯化银光电子衰减时间分辨谱

在,它的浅电子陷阱效应减慢了光电子的衰减.两者共同作用的结果,增加隙间银离子的深电子陷阱效应被单分子态的修饰效应所抵消.此时,光电子的衰减既不加快也不减慢.所以染料对氯化银中光电子的衰减影响存在一临界浓度,这一临界浓度为每 40 g 氯化银乳剂加入增感染料 0.2 ml.在此临界浓度时,染料的吸附不改变氯化银中光电子的衰减规律;染料浓度低于此临界浓度,染料起浅电子陷阱效应;染料浓度高于此临界浓度,染料起深电子陷阱效应.

3.3. 增感染料电子陷阱效应的光电子衰减动力学分析

文献^[15]已成功地建立了光电子衰减动力学的一般模型.本实验中所使用的曝光强度较弱,复合中心和空穴陷阱对光电子衰减的影响可以忽略不计^[18].此时光电子衰减模型中可只考虑电子陷阱对光电子衰减的影响.因此,为了研究吸附染料后卤化银微晶中的光电子衰减,我们建立了如图 5 所示的新模型.此模型仅包含了两个深电子陷阱,陷阱 1 代表卤化银微晶表面的电子陷阱,陷阱 2 代表微晶内部的电子陷阱.

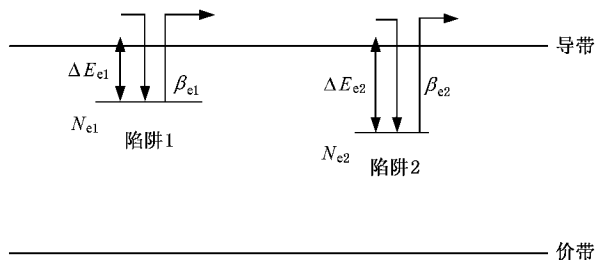


图 5 针对实验中所测得的未增感乳剂的自由光电子衰减行为而得到的微观模型

染料增感的氯化银微晶中,染料主要对氯化银微晶表面有影响,对内部影响较小,相应的动力学方程如下:

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{dn_{el}}{dt}, \quad (2)$$

$$\frac{dn_{el}}{dt} = \beta_{el}(N_{el} - n_{el})n - \beta_{el}N_c n_{el} \exp\left(-\frac{\Delta E_{el}}{k_B T}\right). \quad (3)$$

这里 n 为导带上自由光电子的数密度; n_{el} 为表面电子陷阱 1 中俘获的光电子密度; β_{el} 为电子陷阱 1 俘获光电子的速率常数,单位为 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$,其值为陷阱的俘获截面 S_{el} 与电子的热运动速率 v_e 的乘积; ΔE_{el} 为电子陷阱能级深度; N_{el} 为电子陷阱 1 的浓度; G 为光生自由光电子-空穴对的产生速率,单位为 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$; k_B 为玻尔兹曼常数; T 表示绝对温度; N_c 为导带有效态密度. 上述方程组是典型的龙格-库塔微分方程组,对其求解已经有了成熟的 Fortran 程序 RADAU5,有了此程序,通过编写一个驱动程序和相关的子程序,就可利用计算机求解出光电子的产生及衰减曲线^[9]. 拟合曲线如图 6 所示,拟合结果如表 2 所列.

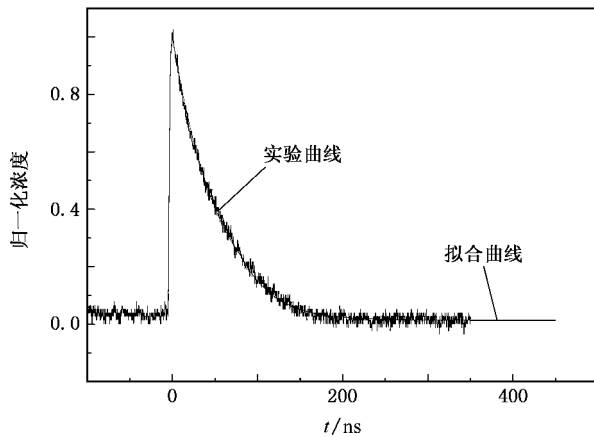


图 6 未增感乳剂的拟合结果

表 2 τ 的实验值和 N_{el} 的拟合值

增感量 x/ml	0	0.02	0.2	2.0	4.0
τ/ns	53	58	51	42	36
$N_{el}/10^{16} \text{cm}^{-3}$	35.0	31.5	36.1	43.1	48.9

拟合结果表明:当增感染料量为每 40 g 氯化银乳剂加入染料 0.02 ml 时,染料在氯化银表面的吸附降低了表面深电子陷阱的浓度,深电子陷阱浓度的降低使得光电子的衰减变慢,这时染料起到了浅电子陷阱的效应.而当增感染料量为每 40 g 氯化银乳剂加入染料大于 0.2 ml 时,染料在氯化银表面吸附并形成 J 聚集体,氯化银吸附 J 聚集体的结果增加了深电子陷阱的浓度,光电子衰减变快,这时染料起到了深电子陷阱效应.

4. 结 论

应用微波吸收介电谱相敏检测技术对感绿菁染料增感立方体氯化银乳剂中光电子的衰减特性进行了研究,并根据光电子衰减动力学模型对光电子衰减进行了动力学模拟.研究表明:不同的染料浓度在氯化银表面的电子陷阱效应不同.当增感染料量为每 40 g 氯化银乳剂加入染料 0.02 ml 时,染料以修饰氯化银表面为主,起浅电子陷阱效应.当增感染料量为每 40 g 氯化银乳剂中加入染料大于 0.2 ml 时,染料在氯化银表面形成 J 聚集体,增加了氯化银表面隙间银离子的浓度,起到深电子陷阱效应的作用.当增感染料量为每 40 g 氯化银乳剂加入染料 0.2 ml 时,染料修饰的浅电子陷阱效应和增加隙间银离子的深电子效应同时存在,且作用相当.因此,由浅电子陷阱效应变为深电子陷阱效应染料的临界值为每 40 g 氯化银乳剂加入染料 0.2 ml.这些研究对于揭示染料的增感机理和开发应用染料提供了实验依据.

- [1] Vogel H W, Ber D 1873 *Chem. Ges.* **6** 1320
 [2] Tani T, Suzumoto T, Kemnitz K, Yoshihara K 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 2778
 [3] Gretchikhine A, Schweitzer G, Van der Auweraer M, De K R, Vandebroucke D, De Schryver F C 1992 *J. Appl. Phys.* **96** 2778
 [4] Mees C E K, James T H 1966 *The Theory of Photographic Process* (New York: Macmillan Co.) p298

- [5] Kaneda T A 1989 *J. Imag. Sci.* **33** 115
 [6] Mussig T 1997 *J. Imag. Sci. Tech.* **41** 118
 [7] Dong G Y, Li X W, Wei Z R, Yang S P, Han L, Fu G S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 745 (in Chinese) [董国义, 李晓苇, 韦志仁, 杨少鹏, 韩理, 傅广生 2003 物理学报 **52** 745]
 [8] Yang S P, Li X W, Fu G S 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 429
 [9] Yang S P, Fu G S, Dai X H, Dong G Y, Li X W, Han L 2004 *Chin.*

- Phys.* **13** 1326
- [10] Yang S P ,Fu G S ,Dong G Y ,Li X W ,Han L 2003 *Chin. Phys.* **12** 1435
- [11] Yang S P ,Zhou X ,Fu G S ,Li X W ,Tian X D ,Han L 2005 *Chin. Phys.* **14** 2503
- [12] Li X W ,Li X Z ,Jiang X L ,Yu W ,Tian X D ,Yang S P ,Fu G S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2019 (in Chinese) [李晓苇、李新政、江晓利、于威、田晓东、杨少鹏、傅广生 2004 物理学报 **53** 2019]
- [13] Yang S P ,Zheng H F ,Li C L ,Fu G S ,Li X W ,Xu C H ,Li J P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2144 (in Chinese) [杨少鹏、郑红芳、李春雷、傅广生、李晓苇、许春华、李金培 2006 物理学报 **55** 2144]
- [14] Yang S P ,Fan G Z ,Fan S S ,Cao N ,Li X W ,Jiang X L ,Fu G S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1055
- [15] Yang S P ,Fu G S ,Li X W ,Geng A C ,Han L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2496 (in Chinese) [杨少鹏、傅广生、李晓苇、耿爱从、韩理 2003 物理学报 **52** 2496]
- [16] Li X W ,Geng A C ,Yang S P ,Han L ,Fu G S 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1323
- [17] Li X W ,Liu R J ,Geng A C ,Yang S P ,Fu G S 2005 *Chin. Phys.* **14** 404
- [18] Li X W ,Zhang R X ,Liu R J ,Yang S P ,Han L ,Fu G S 2006 *Chin. Phys.* **15** 624
- [19] Tani T 1999 *Photographic Sensitivity : Theory and Mechanisms* (Oxford : Oxford University Press) p35
- [20] Harry A ,Hoyen J 1977 *J. Appl. Phys.* **47** 3784
- [21] Araki T ,Seki K ,Tani T 1993 *J. Imag. Sci. Tech.* **37** 589
- [22] Cheng C P ,Zhou B M ,Lu D H 1994 *Chin. Sci. Bull.* **39** 1862 (in Chinese) [陈次平、周本茂、陆道惠 1994 科学通报 **39** 1862]
- [23] James T H 1970 *Photogr. Sci. Eng.* **14** 84
- [24] Gunther E ,Moisar E 1965 *J. Photogr. Sci.* **13** 280

Electronic trap effect of spectral sensitizing dye adsorbed on the surface of silver chloride *

Li Xiao-Wei[†] Zhang Ji-Xian Zhang Rong-Xiang Lai Wei-Dong

Li Li Dai Xiu-Hong Fu Guang-Sheng

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

(Received 13 November 2006 ; revised manuscript received 1 February 2007)

Abstract

Using spectral sensitizing technology ,silver halide microcrystals can be sensitized to the visible light region. The spectral sensitizing technology is important to the modern information recording and storage ,solar energy transfer and storage , and the photoelectronic devices. The photoelectron decay characteristic of silver chloride microcrystals ,which is adsorbed with green sensitizing cyanine dye ,is studied by microwave absorption and dielectric spectrum detection technology. The model of photoelectron decay is set up. Electron trap effect of the dye in the silver halide surface is analyzed based on the photoelectron decay model and the photoelectron decay characteristic. The results show that when the mono-molecular dye is adsorbed on the surface ,shallow electron traps are created ;when the J-aggregated dye is adsorbed on the surface ,deep electron traps are created. The critical dose of dye that separates the shallow electron trap and deep electron trap effects is 0.2 ml of dye (with concentration of 5.0 mg/ml) per 40 g AgCl emulsion.

Keywords : green sensitizing dye , silver chloride , photoelectron decay , electron trap effect

PACC : 0768 , 4270G , 7220J , 7850G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274017) and the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. 103097).

[†] E-mail : laser@mail.hbu.edu.cn