

文章编号: 1008-1542(2005)02-0100-03

化学增感中心促进卤化银潜影形成的理论解释

李新政, 谢英明, 阎晨光, 马银峰

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050054)

摘要: 针对化学增感中心的特点, 采用经典近似, 从理论角度分析了硫加金化学增感中心的存在有利于卤化银感光材料潜影的形成, 并借助于理想模型, 通过简化因子计算了硫加金增感中心的有效电荷数 z (0.42)、光电子在增感中心上的停留时间 τ (1.4 ns) 及捕获中心的半径 R (0.59 nm) 和截面积 S ($1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$) 等相关参数。

关键词: 增感中心; 电子陷阱; 电荷; 捕获截面

中图分类号: O434 文献标识码: A

Theory of chemical sensitization center accelerating latent image formation in silver halide emulsion

LI Xin-zheng, XIE Ying-ming, YAN Chen-guang, MA Yin-feng

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050054, China)

Abstract: It was analyzed, on the basis of chemical sensitization center property by classical approximation, the sulfur plus gold sensitization center favour to the latent image formation during the exposure of sensitized photographic material. The related parameters of sulfur plus gold sensitization center, such as effective charge, the residence time of photoelectron trapped by chemical sensitization center, trapping radius and trapping cross-section were calculated based on some empirical expression.

Key words: sensitization center; electron trap; charge; trapping cross section

化学增感的引入极大地提高了卤化银的感光度, 它已成为现代感光材料制备工艺中不可缺少的技术环节, 其中最常用的增感方法是硫增感与硫加金联合增感^[1~3]。人们对硫加金化学增感已进行了深入的研究, 经研究发现: 卤化银乳剂经增感后会在晶体表面的位错或晶棱上形成硫加金增感中心, 硫加金增感中心的电子陷阱作用可以有效提高光电子的利用率, 并且金离子的加入还可以增大银簇的可显性, 进而提高潜影的生成效率。本文对硫加金化学增感中心促进潜影的形成进行了理论分析。

1 化学增感中心模型

TAIN 借助硫增感模型提出了硫加金增感中心模型^[4] (见图 1)。硫加金增感中心是由以固液型存在的硫化物离子二聚集体组成。为了补偿硫增感中心的电荷, 由 1 个一价金离子来取代硫增感中心的 2 个隙间银离子中的一个, 并预测硫增感中心的存在提高了金离子进入卤化银颗粒的几率。因硫加金增感中心中金离子体积比银离子体积大, 硫加金增感中心的隙间离子之间的距离大于硫增感中心的隙间离子之间的距离, 且又由于硫加金增感模型中的 2 个库仑轨道分裂的程度比硫增感的小, 所以它形成的电子陷阱深度要比单独

收稿日期: 2004-11-19; 修回日期: 2005-01-15; 责任编辑: 王士忠

作者简介: 李新政 (1976-), 男, 河北顺平人, 讲师, 主要从事感光材料方面的研究。

由硫增感形成的电子陷阱浅。HAMILTON^[5]和HARBISON在活化能的基础上估计硫加金增感中心的电子陷阱深度为 0.19 eV, 硫增感中心的电子陷阱深度为 0.33 eV, 这与 KELLOGG 和 HODES^[6]利用热力学模拟电流技术得到的陷阱深度一致。

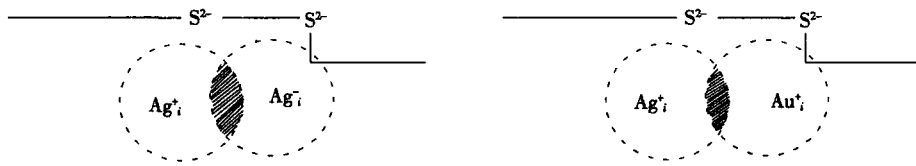


图 1 硫与硫加金增感中心理论模型

Fig 1 Model of sulfur sensitization center and sulfur-plus-gold sensitization center

2 促进潜影形成理论解释

根据 Gurney-Mott 理论的成核与生长理论, 增强潜影形成的有效方法就是充分利用光电子与隙间银离子使之生成可显影的银簇^[7]。有效形成潜影中心的初始, 电子俘获中心带部分电荷(且最好是 + 1/2 电荷)^[8], 这是因为中心俘获电子之后所带电荷变为 - 1/2 电荷, 在中心俘获电子之后是离子过程(银离子的吸附), 使中心带 + 1/2 电荷, 接着中心开始另一个电子俘获过程。带部分电荷的电子陷阱的概念导致在潜影形成的每一步的电荷信号是交替变化的, 因此在潜影形成过程中推动电子俘获和银离子的吸附过程, 减少了光电子与光空穴的复合。在卤化银晶体表面形成的增感中心起电子陷阱作用时, 它应带有部分正电荷, 只对光电子有捕获作用。在电子陷阱捕获光电子时考虑的是电子陷阱对单电子的作用, 为简化实际情况可以把增感中心看成类氢离子, 且当光电子被电子陷阱束缚时可以类比为电子束缚在类氢离子的基态。电子从导带到束缚于电子陷阱中时, 电子能量的变化为^[9]

$$E_{\infty} - E_1 = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_0} = \Delta E, \quad (1)$$

式中: z 为有效电荷数; e 为单位电荷; a_0 为氢离子第 1 波尔半径; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ 为卤化银的相对介电常数(约为 13); ΔE 为增感中心势阱深度(硫加金增感中心取为 0.19 eV)。根据式(1)可以得出硫加金增感中心所带的有效电荷数 z 约为 0.42, 这与有效形成潜影中心的初始电子俘获中心带 + 1/2 电荷相符。

增感中心的势阱深度有利于电子俘获和潜影形成, 这是因为增感中心捕获光电子后, 银离子到达增感中心的附近与光电子结合形成银原子需要一定的时间。如果增感中心的势阱深度很浅, 光电子会很快逃逸出增感中心的束缚, 就不会在其附近形成潜影中心, 增感中心起不到促进潜影形成的作用; 硫加金增感中心的陷阱深度为 0.19 eV, 增感中心束缚光电子的时间可以很好满足银离子变为银原子所需的时间, 因此增感中心可以很好地起到浅电子陷阱作用。根据公式^[10]可以求出光电子滞留在增感中心上的时间 τ :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

式中: τ_0 为 10^{-12} s; ΔE 为增感中心势阱深度; k 为玻尔兹曼常数; T 为开氏温度(室温为 300 K)。根据式(2)可以求得电子束缚在硫加金增感中心的时间 τ 为 1.4 ns, 这段时间足够银离子在束缚光电子逃逸之前到达增感中心的位置附近与光电子结合成为银原子。

根据得到的硫加金增感中心有效电荷数, 应用公式^[11]可以求出增感中心的捕获半径 R :

$$R = \frac{q_e q_i}{4\pi\epsilon_0 \epsilon E} \quad (3)$$

式中: q_e 为增感中心的单位电荷; q_i 为增感中心所带的有效电荷; E 为能量(为 $\frac{3}{2} kT$); ϵ_0 为真空介电常数; ϵ 为卤化银的相对介电常数(约为 13)。根据式(3)可以求得硫加金增感中心的捕获半径 R 约为 0.59 nm。

利用面积公式:

$$S_e = \pi R^2, \quad (4)$$

可以求出硫加金增感中心的捕获截面面积 S_e 为 1.1×10^{-14} cm²。

3 小结

从理论上对硫加金化学增感中心的电子陷阱^[12]作用对促进卤化银潜影形成进行了分析,通过理论计算获得了硫加金增感中心的一些参数,增感中心参数的确定为以后在讨论硫与硫加金化学增感时提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 彭必先,崔卫东. 增感中心形成、本质及功能的研究进展[J]. 中国科学院研究生院学报, 1997, 14(2): 133-149.
- [2] 杨维德. T颗粒在增感染料存在下的化学增感[J]. 感光科学与光化学, 1995, 13(3): 277-285.
- [3] M ERCHETTI A P. Surface dependence of sulfur, gold and sulfur-plus-gold chemical sensitization[J]. Photographic Science English, 1984, 28(4): 146-149.
- [4] TAIN T, YOSHIDA Y. Comprehensive model for sulfur sensitization : Sulfur-plus-gold sensitization[J]. Journal of Imaging Science , 2000, 44(3): 242-249.
- [5] HAMILTON J F, HAILSTON R K. Determination of the minimum size of the latent image[J]. Journal of Imaging Science, 1985, 32: 17.
- [6] KELLOGG L M, HODES J. The Measurement of Electron Trap Depths for Sulfur and Sulfur-plus-gold Centers in AgBr Emulsions Using Thermally Stimulated Current Techniques [M]. SPSE: Rochester, NY, 1987.
- [7] HAMILTON J F. The silver halide photographic process[J]. Advances in Physics, 1988, 27: 359.
- [8] 谷忠昭. 照相感光度——理论和机理[M]. 石家庄: 河北教育出版社, 2002. 199.
- [9] 韩汝琦. 固体物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 336.
- [10] KANEDA T. A new approach to estimation of depth of electron traps in AgBr emulsion grains on the basis on the gurney-mott model [J]. Journal of Imaging Science, 1989, 33(4): 115-118.
- [11] BERRY C R, FELLOW. The electron and hole traps in AgBr[J]. Journal of Photographic Science, 1973, 21: 202.
- [12] 郝剑红, 闫发旺, 李有成. 双抛量子阱中的类似“ δ^+ ”势结构[J]. 河北科技大学学报, 1998, 19(2): 43-46.

(上接第99页)

- [9] LEHMANN H. On the properties of propagation functions and renormalization constants of quantized fields [J]. Nuovo Cimento, 1954, 11: 342-357.
- [10] COLLINS J C. Renormalization [M]. New York: Cambridge University Press, 1984.
- [11] DRUKAREV E G, LEVIN E M. The QCD sum rules and nuclear matter [J]. JETP Lett, 1988, 48: 338-342.
- [12] DRUKAREV E G, LEVIN E M. The QCD sum rules and nuclear matter[J]. Nucl Phys, 1990, A511: 679-700.
- [13] DRUKAREV E G, LEVIN E M. Calculation of the renormalization of the axial coupling constant in nuclear matter by the QCD sum rules method [J]. Nucl Phys, 1991, A532: 695-707.
- [14] DRUKAREV E G, LEVIN E M. Structure of nuclear matter and QCD sum rules [J]. Prog Part Nucl Phys, 1991, 27: 134.
- [15] JIN X, COHEN T D, FURNSTAHL R J, et al. QCD sum rules for nucleons in nuclear matter[J]. Phys Rev, 1993, C47: 2 882-2 900.
- [16] JIN X, NIELSEN M, COHEN T D, et al. QCD sum rules for nucleons in nuclear matter[J]. Phys Rev, 1994, C49: 464-477.
- [17] COHEN T D, FURNSTAHL R J, GRIEGEL D K, et al. QCD sum rules and applications to nuclear physics [J]. Prog Part Nucl Phys, 1995, 35: 221-298.
- [18] COHEN T D, BRONIOWSKI W B. Vanishing condensates and anomalously light goldstone modes in medium [J]. Phys Lett, 1995, B342: 25-31.
- [19] HATSUDA T, LEE S H. QCD sum rules for vector mesons in nuclear medium [J]. Phys Rev, 1992, C46: 34-38.
- [20] ASAKAWA M, KO C M. QCD sum rules for a ρ meson in dense matter [J]. Nucl Phys, 1993, A560: 399-410.
- [21] ASAKAWA M, KO C M. Medium effects on the ρ meson [J]. Phys Rev, 1993, C48: 526.
- [22] ZONG H S, PING J L, YANG H T, et al. The calculation of vacuum properties from the global color symmetry model [J]. Phys Rev, 2003, D67: 74 004.
- [23] HERRMANN M, FRIMAN B L, NOERENBERG W. ρ mesons in dense nuclear matter [J]. Nucl Phys, 1992, A545: 267e-269e.
- [24] HERRMANN M, FRIMAN B L, NOERENBERG W. Properties of ρ mesons in nuclear matter [J]. Nucl Phys, 1993, A560: 411-436.
- [25] 张凤华, 张波. AGB星S-过程核合成: 中子辐照量渐近分布[J]. 河北科技大学学报, 2004, 25(4): 11-14.