

С. И. ГОЛУБ

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 8 IV 1948)

При возбуждении близким ультрафиолетом монокристаллов  $\text{AgCl}$ , охлажденных до низких температур, они обнаруживают довольно интенсивную флуоресценцию голубого цвета (<sup>1</sup>). Кристаллы же  $\text{AgBr}$  обладают значительно менее интенсивной флуоресценцией желто-зеленого цвета.

Послесвечение в чистых кристаллах  $\text{AgCl}$  можно обнаружить лишь с помощью фосфороскопа (Беккереля); длительность его около 0,05 сек., цвет тот же, что и у флуоресценции, — голубой. На кристаллах  $\text{AgCl}$  с примесью  $\text{Mn}$  наблюдалось интенсивное красное послесвечение примерно той же длительности, как и у чистого  $\text{AgCl}$ , а также слабая желтая фосфоресценция продолжительностью до 1 мин. и поэтому легко наблюдаемая без фосфороскопа.

Послесвечения у чистых кристаллов  $\text{AgBr}$  не удалось обнаружить ни с помощью фосфороскопа Беккереля, ни с описанным ниже в пункте 3 фосфороскопом, имевшим разрешающую способность  $\tau \approx 10^{-3}$  сек. Очевидно, это процесс более кратковременный.

1. Спектры флуоресценции. Спектры излучения исследовались путем снятия спектрограмм\* и последующего фотометрирования их.

У образцов монокристаллов  $\text{AgBr}$  были обнаружены две полосы с максимумами на  $\lambda = 450$   $\mu\text{m}$  и  $\lambda = 720$   $\mu\text{m}$ .

Максимально чистые образцы монокристаллов  $\text{AgCl}$  обладают одной — голубой — полосой флуоресценции с максимумом около  $\lambda = 480$   $\mu\text{m}$  (рис. 1). У некоторых „чистых“ (в том смысле, что в них намеренно не вводились примеси) образцов обнаруживается, кроме того, вторая — красная — полоса с максимумом около  $\lambda = 646$   $\mu\text{m}$ . В этих случаях красная полоса значительно слабее голубой. Кристаллы  $\text{AgCl}$  с намеренно введенной примесью  $\text{MnCl}_2$  (от 0,03 до 0,08 мол.%) обладают обеими полосами флуоресценции, причем теперь интенсивность красной полосы намного возрастает, достигает и даже превосходит интенсивность голубой полосы (рис. 1); максимум же красной полосы находится в среднем в том же месте спектра, что и у „чистых“ образцов.

Эти результаты позволяют утверждать, что голубая полоса  $\text{AgCl}$  обязана своим происхождением избыточному серебру, атомы которого сами могут служить активатором (подобно тому, как это имеет место у  $\text{ZnS}$ -фосфоров (<sup>2</sup>)). Красная же полоса обусловлена примесью  $\text{Mn}$ , как это предполагал Рендалл (<sup>1</sup>).

\* При малой ширине полос люминесценции неодинаковая спектральная чувствительность фотоматериала мало искажает положение максимума каждой из полос, интенсивности же их сравнивались между собой относительно.

Из сравнения интенсивностей голубой и красной полос при возбуждении в различных местах кристалла можно заключить, что на поверхности кристалла (по которой он соприкасается с расплавом в момент вынимания) концентрация избыточных атомов серебра больше, чем внутри кристалла.

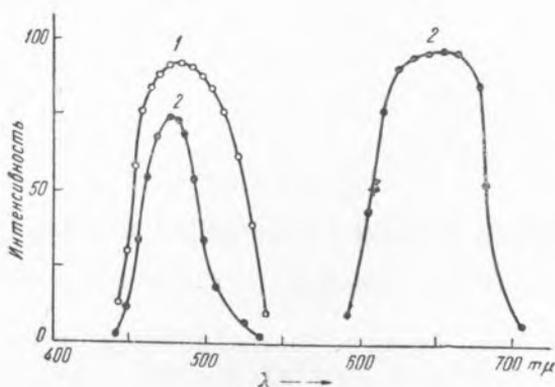


Рис. 1. 1— спектр излучения чистого AgCl, 2—спектр излучения AgCl с примесью Mn

Температура опыта влияет на соотношение интенсивностей красной и голубой полос: в пределах от  $-50$  до  $-100^{\circ}\text{C}$  имеется только красная полоса, от  $-100$  до  $-150^{\circ}\text{C}$  преобладает голубая, а от  $-150$  до  $-183^{\circ}\text{C}$  преобладает красная.

С другой стороны, температура влияет на положение в спектре максимума голубой полосы: понижение температуры от  $-130$  до  $-178^{\circ}\text{C}$  дает смещение максимума в сторону коротких волн от  $\lambda = 480 \text{ m}\mu$

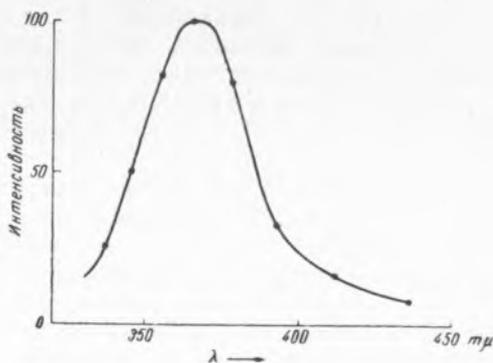


Рис. 2. Спектр возбуждения AgCl

до  $\lambda = 470 \text{ m}\mu$ . Одновременно с этим смещением максимума замечается несимметричное со стороны длинных волн сужение голубой полосы, каковое и является, повидимому, причиной смещения максимума\*. Температурного влияния на положение в спектре максимума красной полосы не удалось установить, хотя несистематические колебания этого положения у различных образцов и имели место.

2. Спектры возбуждения. Спектры возбуждения люминесценции изучались обычным методом: образец возбуждался через ординарный кварцевый монохроматор, а интенсивность люминесценции измерялась визуальным фотометром.

\* Подобные явления наблюдались и другими авторами на других веществах, например Тваровской (3) на органических красителях.

Результаты этих опытов сводятся к тому, что возбуждение  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  возможно сравнительно узкой областью спектра с максимумом на  $\lambda = 365 \text{ м}\mu$  (рис. 2).

3. Закон затухания. Для изучения закона затухания был применен фосфороскоп с вращающимся дьюаром (содержащим препарат в жидком воздухе) и источником сравнения, укрепленными на одном диске на несколько различных расстояниях от оси. Интенсивность люминесценции в различных местах ее временной развертки сравнивалась визуально с регулируемой по мере надобности интенсивностью рядом расположенного поля сравнения. Очень слабые интенсивности развертки требовали темновой адаптации глаза.

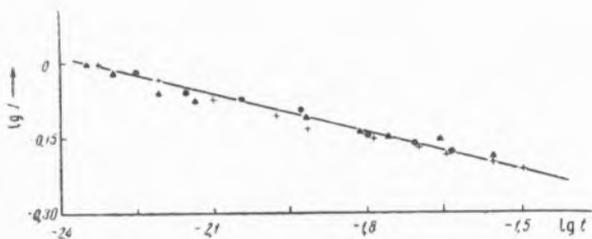


Рис. 3. Затухание люминесценции  $\text{AgCl}$  (три серии наблюдений)

На рис. 3 представлены результаты нескольких серий измерений для  $\text{AgCl}$ . Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, по наклону которой получается значение  $\alpha = 0,25$  показателя гиперболического закона затухания

$$I = At^{-\alpha}$$

который, таким образом, подтвержден и для этого случая фосфоров. Изучить закон затухания люминесценции  $\text{AgBr}$  описанным методом не удалось в связи с тем, что в нашем фосфороскопе послесвечения  $\text{AgBr}$  не наблюдается.

В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. Е. А. Кириллову за постоянный интерес к работе и ценные советы, а также А. С. Высочанскому за помощь при выполнении работы.

Научно-исследовательский институт физики  
Одесского государственного университета  
им. И. И. Мечникова

Поступило  
25 III 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. T. Randall, Nature, 142, 113 (1938); Proc. Roy. Soc., 170, 272 (1939).  
<sup>2</sup> В. А. Левшин, ДАН, 54, 127 (1946). <sup>3</sup> В. Twarowska, Acta Phys. Polon., 4, 355 (1935).