

[К. В. ШАЛИМОВА и Н. С. МЕНДАКОВ

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУБЛИМАТ-ФОСФОРА ИОДИСТОГО СЕРЕБРА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 13 XII 1951)

В настоящее время существуют две точки зрения о природе свечения галогидных солей серебра. По мнению одних исследователей (1), фиолетовое излучение кристаллов AgJ обязано свечению самой соли, т. е. оно появляется в результате рекомбинации возбужденных электронов с положительными «дырками» в основной зоне. Механизм возникновения красной полосы излучения, приписываемого избыточному атому серебра (1), не обсуждается. Следует указать, что у кристаллов AgJ наблюдается, кроме того, слабое зеленое свечение, которое было отнесено к примесям (1).

Одним из авторов настоящей работы (2) на основе исследования фотолюминесценции сублимиат-фосфоров хлористого и бромистого серебра было высказано другое представление о механизме свечения галогенидов серебра. Как показали опыты (2), чистые серебряно-галогидные соли, не содержащие активатора, не дают свечения. Люминесценция у галогенидов серебра появляется только при наличии в фосфоре избыточных атомов серебра, которые выполняют роль активатора. Поглощение избыточных атомов серебра в решетках AgCl и AgBr расположено на длинноволновом спаде собственного поглощения вещества фосфора в области длин волн от 2500 до 4000 Å. В полосе поглощения активатора имеется два максимума: длинноволновый и коротковолновый, которые были сопоставлены с соответствующими переходами электронов между энергетическими уровнями в активаторе — в измененном электрическом поле кристаллической решетки атома серебра — $1s \ ^2S_{1/2} - 2p \ ^2P_{1/2, 3/2}$ и $1s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{1/2, 3/2}$. Переход электронов с уровня $2p \ ^2P_{1/2, 3/2}$ на основной $1s \ ^2S_{1/2}$ дает полосу излучения, лежащую в зеленой части спектра. Увеличение концентрации активатора — избыточных атомов серебра — приводит к усложнению спектров поглощения и излучения. Это усложнение спектров было приписано дублетному расщеплению энергетических уровней $^2P_{1/2}$ избыточного атома серебра под воздействием электрического поля решетки фосфора, симметрия которого нарушена вследствие введения в последнюю большого количества активатора.

Настоящее исследование подтверждает справедливость второго утверждения о механизме свечения галогенидов серебра. В связи с этим исследования спектров поглощения и излучения были проведены на пленках иодистого серебра. Соль AgJ и сублимиат-фосфоры AgJ — Ag готовились в темноте по методике, описанной в (2). В качестве источника сплошного ультрафиолетового света использовалась криптоновая лампа.

Сублимат-фосфоры, приготовленные нами, во время возбуждения их светом λ 3650 Å давали фиолетовое свечение, которое с ростом температуры быстро загасало, переходя в красное, более медленно загасающее при дальнейшем повышении температуры. В результате облучения сублимат-фосфора ультрафиолетовым светом интенсивность фиолетовой люминесценции оказалась сильно уменьшенной, а красное свечение увеличенным. Дальнейшее воздействие ультрафиолетового света приводило к исчезновению красного свечения и появлению окраски у сублимат-фосфора, свидетельствующей о возникновении в нем коллоидных частиц. Можно изготовить и такие пленки, которые имеют только красное свечение. Отдельные пленки обнаруживали фиолетовое с зеленым оттенком или сине-зеленое свечение.

Нами был проведен следующей опыт. Люминесцирующая пленка иодистого серебра была просублимирована в атмосфере иода. Такая пленка не обнаруживала свечения, а максимум полосы ее поглощения расположен в области короче 3000 Å (спектрограмма А рис. 1, см. вклейку).

Затем нелюминесцирующая пленка иодистого серебра, находящаяся в вакууме, была подогрета. В зависимости от температуры нагрева, приводящего к удалению иода из пленки и обогащению последней избыточным серебром⁽³⁾, получались сублимат-фосфоры AgJ—Ag, которые давали интенсивное зеленое свечение, или фиолетовое с зеленым оттенком, переходящее с повышением температуры в красное (слабое), или фиолетовое, переходящее в красное, или только одно красное. Все эти пленки при облучении их ультрафиолетовым светом меняли цвет свечения на красный. При этом зеленое свечение пленок последовательно переходило в фиолетовое, а затем в красное. При дальнейшем воздействии света свечение исчезало.

На спектрограммах Б и В рис. 1 представлен спектр поглощения одной и той же люминесцирующей пленки иодистого серебра, снятый при экспозициях $1/25$ и 5 сек. Для пленки Б ($1/25$ сек.) время фотографирования оказалось малым, а поэтому на спектрограмме выявилось только начало длинноволнового спада поглощения. Этот спектр напоминает спектр кристаллов AgJ⁽¹⁾. На спектрограмме В четко видна узкая полоса поглощения, приходящаяся на 4350 Å.

На спектрограмме Г дан спектр поглощения люминесцирующей пленки разной толщины. Верхняя часть получена для толстой части пленки, нижняя — для более тонкой. И в этом случае резко проявляется полоса поглощения 4350 Å, которая отсутствует у нелюминесцирующей пленки AgJ, т. е. не содержащей избыточных против стехиометрического состава атомов серебра.

На спектрограммах Д и Е рис. 1 представлен спектр поглощения пленки с зеленым свечением при комнатной температуре (Д) и при температуре жидкого воздуха (Е). На этих снимках видны две полосы поглощения пленки AgJ—Ag: длинноволновая с максимумом при 4350 Å и коротковолновая с максимумом 3400 Å. Особенно хорошо коротковолновый максимум проявляется при температуре жидкого воздуха.

Кроме того, эти спектрограммы иллюстрируют влияние температуры на спектры поглощения активатора: понижение температуры приводит к уменьшению полуширины полосы и к смещению ее максимума в сторону коротких длин волн, примерно на 50 Å. Повышение температуры, как показали наши опыты, сопровождается обратными эффектами.

На спектрограмме Ж представлен спектр поглощения сублимат-фосфора AgJ—Ag с фиолетовым свечением, переходящим с повышением температуры в красное. У этой пленки вместо одного длинноволнового максимума поглощения имеется два — при 4330 и 4295 Å. Спектр излу-

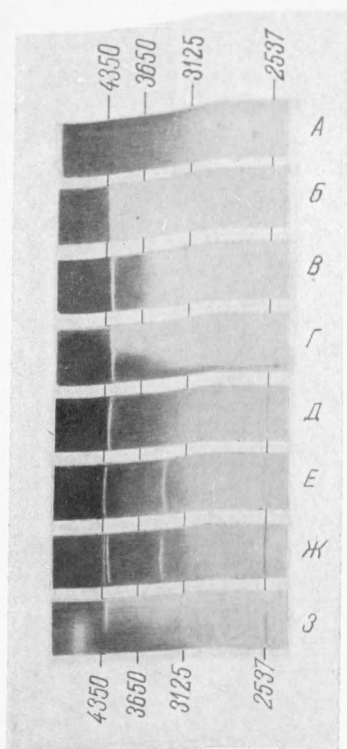


Рис. 1. Спектрограммы спектров поглощения и излучения сублиматфосфора иодистого серебра. А — поглощение нелюминесцирующей пленки; Б — поглощение люминесцирующей пленки, экспозиция $\frac{1}{25}$ сек.; В — то же, экспозиция 5 сек.; Г — поглощение люминесцирующей пленки разной толщины; Д — поглощение пленки с зеленым свечением при $+20^\circ$; Е — то же при -183° ; Ж — поглощение пленки с фиолетовым свечением, переходящим с повышением температуры в красное; З — поглощение пленки с коллоидными частицами

Ввиду неясного воспроизведения спектрограмм в статье К. В. Шалимовой „Фотолуминесценция сублимат-фосфоров сульфида и селенида цинка“, помещенной в ДАН, том LXXX, стр. 587, 1951, спектрограммы печатаются здесь повторно

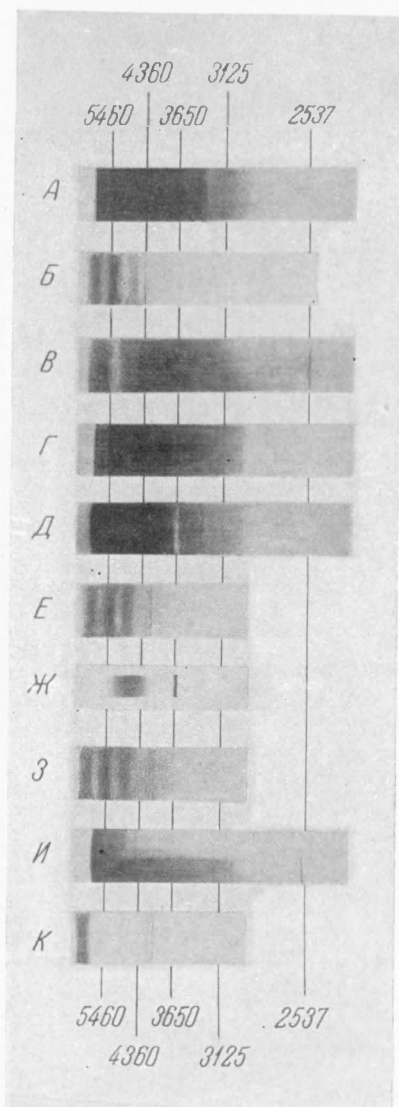


Рис. 1. Спектрограммы спектров поглощения и излучения $ZnS-Zn$ и $ZnSe-Zn$ -фосфоров. А — поглощение пленки ZnS с желто-оранжевым свечением; Б — излучение пленки ZnS с желто-оранжевым свечением; В — поглощение пленки ZnS с коллоидными частицами; Г — поглощение нелюминесцирующей пленки ZnS ; Д — поглощение пленки ZnS , прогретой в атмосфере кислорода; Е — излучение пленки ZnS с зеленым свечением; Ж — излучение $ZnS-Zn$ -фосфора; З — излучение пленки ZnS с зелено-голубым свечением; И — поглощение пленки $ZnSe$; К — излучение пленки $ZnSe$

чения этой пленки фотографировался в таких условиях, при которых температура пленки изменялась от -180 до -50° . Это позволило нам сфотографировать все полосы излучения. Оказалось, что спектр состоит из нескольких полос с максимумами при 4420, 4720, 5210, 5900 и 6400 Å.

Нами было установлено, что изменение концентрации избыточных атомов серебра сопровождается изменением спектра поглощения пленки $\text{AgJ} - \text{Ag}$. У люминесцирующей пленки, где не все избыточные атомы серебра прокоагулировали (спектрограмма З, вверх) имеется как полоса поглощения активатора (4350 Å), правда малоинтенсивная, так и полоса поглощения коллоидных частиц металла (5400 Å). У пленки с коллоидными частицами, которая не показывает свечения, полоса поглощения активатора отсутствует (низ спектрограммы З).

Таким образом, из результатов нашего исследования, в противовес соображениям, высказанным в (1), следует, что чистая соль иодистого серебра не обнаруживает свечения. Максимум собственного поглощения соли расположен в ультрафиолетовой области спектра короче 3000 Å. Способность к люминесценции у иодистого серебра появляется только в том случае, если в решетке фосфора имеются избыточные против стехиометрического состава атомы серебра. Избыточные атомы могут быть получены за счет облучения соли ультрафиолетовым светом или при сублимировании соли в вакууме. В спектре поглощения избыточного серебра в решетке AgJ , так же как и в решетках AgCl и AgBr , имеются длинноволновый и коротковолновый максимумы, расположенные на длинноволновом спаде собственного поглощения. Различие этих фосфоров проявляется в том, что в решетках AgCl и AgBr полосы поглощения и излучения активатора значительно шире, чем в решетке AgJ . В решетке AgJ как полосы поглощения, так и полосы излучения очень узкие.

Наличие полос абсорбции активатора, резко отделенных от собственного поглощения решетки, свидетельствует о том, что процессы поглощения протекают в самом активаторе, т. е. в избыточном атоме серебра, находящемся в электрическом поле решетки фосфора. Следовательно, для $\text{AgJ} - \text{Ag}$ полосы поглощения, а также излучения, можно сопоставить с соответствующими переходами электронов в избыточном атоме серебра, как это было сделано для $\text{AgCl} - \text{Ag}$ и $\text{AgBr} - \text{Ag}$ (2).

Наши опыты показали, что цвет свечения пленок $\text{AgJ} - \text{Ag}$ зависит от содержания активатора в фосфоре. Малая концентрация активатора дает единичные полосы поглощения и зеленое свечение. Увеличение концентрации активатора приводит к усложнению спектров: вместо полосы с одним максимумом появляется полоса, имеющая несколько максимумов. Это усложнение может быть вызвано расщеплением энергетических уровней активатора под воздействием поля решетки фосфора.

Для выяснения влияния структуры кристаллической решетки фосфора на положение полос поглощения активатора нами была приготовлена соль иодистого серебра при медленном осаждении. Такой способ изготовления обеспечивает в основном гексагональную решетку (1). Затем соль сублимировалась при разных температурах на горячую и холодную подложку. Величина кристаллов сублимата, а вероянее всего, и их структура, зависит от температуры, при которой находится подложка (4). Оказалось, что в зависимости от температуры подложки положение максимумов полос поглощения активатора изменялось. У пленок, которые показывали темнофиолетовое свечение, длинноволновый максимум поглощения активатора был расположен около 4200 Å. Сублиматы, дающие светлофиолетовое свечение, имели максимум при 4350 Å.

По данным (1), темнофиолетовое свечение наблюдается у гексагональных кристаллов иодистого серебра, а светлофиолетовое свечение — у образцов с кубической решеткой.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР и

Сибирский физико-технический институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
12 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. C. Farnell, R. Gallama and P. C. Burton, *Nature*, **64**, 146 (1949).
² К. В. Шалимова и А. В. Белкина, *ЖЭГФ*, **21**, 326 (1951). ³ Е. К. Пудейко и П. В. Мейклар, *ЖЭГФ*, **21**, 311 (1951). ⁴ Ф. Д. Клемент, *ЖФТ*, **41**, 563 (1947).