

В. А. АРХАНГЕЛЬСКАЯ и П. П. ФЕОФИЛОВ

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЕРЕБРЯНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 VI 1953)

Люминесценция галоидных солей серебра, наблюдаемая при низких температурах, неоднократно служила предметом исследования (¹⁻⁵). Интерес к ее исследованию определялся, в основном, связью этого явления с процессами образования скрытого фотографического изображения. Объектами исследования служили как монокристаллы, так и порошки, расплавы и сублимированные слои этих солей, а также эмульсионные фотографические слои. Спектр излучения данной соли, как установлено в этих работах может быть различен в зависимости от условий приготовления люминофора. Тем не менее, повидимому, во всех случаях можно считать, что свечение обязано своим происхождением не случайным примесям, а сверхстехиометрическим атомам серебра.

Если вопрос о природе центров свечения серебряно-галоидных солей в настоящее время можно считать решенным *, то по вопросу о механизме их свечения не существует единой точки зрения. Как известно, наиболее прямым методом исследования механизма свечения является изучение кинетики люминесценции. Кинетика люминесценции серебряно-галоидных солей исследовалась в работах (^{3, 5}). Голуб на основании изучения закона затухания свечения монокристаллов AgCl пришел к выводу о бимолекулярности процесса люминесценции. Следует, однако, заметить, что автор производил свои измерения для относительно далеких стадий затухания ($t > 5 \cdot 10^{-3}$ сек.) и в чрезвычайно ограниченном интервале изменения яркости свечения (в опытах Голуба яркость свечения изменялась в изучаемой части процесса затухания не более, чем в 2 раза). Согласно флуориметрическим измерениям Шалимовой и Беликовой, длительность возбужденного состояния серебряно-галоидных фосфоров имеет величину порядка 10^{-9} сек. Полученный результат позволил авторам утверждать, что это кратковременное свечение связано с переходами внутри атома-активатора (в данном случае Ag). Противоположные точки зрения, высказанные в этих работах, не являются, впрочем, взаимоисключающими: мыслимы случаи, когда наряду со свечением, связанным с чисто атомными переходами, присутствует свечение, в котором акты поглощения и излучения разделены во времени полупроводниковыми процессами. Специфика методик, применявшихся авторами (фосфороскоп и флуорометр), не позволила, однако, установить такое сосуществование процессов. При фосфороскопическом исследовании «мгновенные» скачки интенсивности после прекращения возбуждения могли остаться незамеченными; при измерении на

* В том смысле, что излучение определяется сверхстехиометрическим избытком серебра. Вопрос о состоянии и местоположении избыточных атомов продолжает оставаться неясным.

флуорометре могли ускользнуть процессы фосфороскопической длительности.

Нами была применена методика тауметра (6), позволяющая наблюдать одновременно весь ход процессов нарастания и спадания свечения. С помощью этой методики исследовалась кинетика люминесценции «чистых» солей AgCl, AgBr и AgJ в различных состояниях (монокристаллы, полученные из расплава*, порошки, полученные осаждением из растворов, расплавы этих порошков, эмульсионные слои, слои, сублимированные в вакууме). Люминесценция наблюдалась в большинстве случаев при температуре жидкого воздуха.

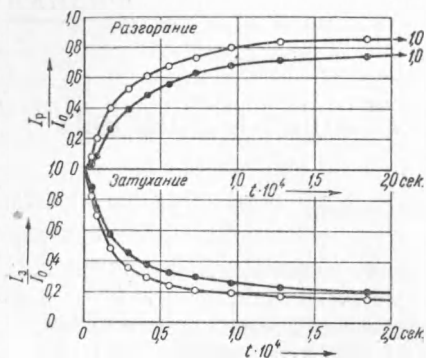


Рис. 1. AgCl (сублимат). Зеленое свечение. Температура жидкого воздуха

Во всех указанных состояниях люминесценция была весьма интенсивна у AgCl и AgBr и несколько более слаба у AgJ. Цвет свечения (голубой, зелено-голубой и оранжево-красный** у AgCl, зеленый и оранжевый у AgBr и фиолетовый и красный у AgJ) соответствовал литературным указаниям.

Исследования кинетики свечения AgCl и AgBr показали, что процессы нарастания и спадания яркости свечения у всех образцов протекают, в основном, в интервале от 10^{-5} до 10^{-3} сек. Ни в одном случае мы не обнаружили «мгновенных» скачков в свечении, которые свидетельствовали бы

о наличии процессов с длительностью короче 10^{-6} сек. Кривые разгорания и затухания оказывались несимметричными и, в общем случае, неэкспоненциальными (об экспоненциальном «вырождении» кривых затухания будет сказано ниже). Кривые разгорания и затухания оказались зависящими от интенсивности возбуждающего света ($E_{\text{возб}}$).

На рис. 1 в качестве примера приведены нормированные кривые разгорания и затухания зелено-голубого свечения сублимат-фосфора AgCl при температуре жидкого воздуха для двух $E_{\text{возб}}$, отличающихся в 3,3 раза. Аналогичные кривые были получены нами для всех исследованных образцов, равно как и для различных полос в спектре излучения данного образца.

Анализ кривых затухания с помощью графика «мгновенных времен релаксации» (6) показал, что кривые затухания при температуре жидкого воздуха могут быть аппроксимированы гиперболической формулой.

$$I_3 = \frac{I_0}{(1 + at)^\alpha},$$

где, α в частном примере, приведенном на рис. 2, равна 0,8. При повышении температуры от температуры жидкого воздуха наблюдается ускорение процессов разгорания и в особенности затухания. Одновременно с ускорением процессов наблюдается падение выхода свечения. При этом α в формуле (1) возрастает, что соответствует приближению процесса затухания к экспоненциальному. В области сильного температурного тушения кривые затухания свечения, действительно, становятся близкими к экспо-

* Авторы благодарят С. Г. Гренишину, предоставившего для исследования выращенные им крупные монокристаллы AgCl.

**В некоторых работах (1, 3) оранжево-красное свечение AgCl приписывается марганцу. Сопоставление кинетики свечения ряда фосфоров, активированных Mn, с кинетикой красной полосы AgCl привело нас к убеждению, что наличие этой полосы не всегда связано с загрязнением образцов марганцем.

ненициальным, о чем можно судить по возможности спрямления кривых на экране осциллографа.

На рис. 3 а и б приведены осциллограммы разгорания и затухания свечения такого потушенного образца (монокристалл AgCl) в экспоненциальной развертке с двумя различными постоянными времени ($5,4 \cdot 10^{-5}$ (а) и $8,4 \cdot 10^{-4}$ сек. (б)). Рис. 3 а иллюстрирует возможность спрямления кривой затухания, т. е. ее экспоненциальный характер. Гораздо более медленный процесс разгорания в быстрой развертке не успевает сколько-нибудь заметно развиться. Ход кривой разгорания можно проследить в более медленной развертке (рис. 3 б).

На рис. 4 приведены кривые разгорания и затухания свечения, построенные по данным осциллограмм рис. 3. Кривая разгорания обнаруживает в начале отчетливо выраженный перегиб. Принято считать, что такой перегиб свидетельствует о бимолекулярном характере процесса свечения (7).

Стационарная яркость свечения AgCl в области температур, соответствующих тушению, возрастает с ростом интенсивности возбуждающего света заметно быстрее, чем пропорционально. Подобный ход зависимости I_0 ($E_{\text{возб}}$) характерен для кристаллофосфоров в области температурного тушения (8). Кинетика свечения AgJ имеет более сложный характер. Процессы свечения складываются, видимо, из двух частей — процесса с длительностью порядка 10^{-6} —

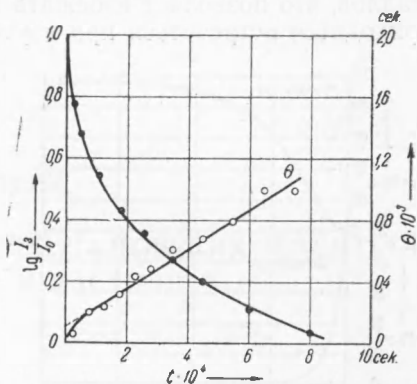


Рис. 2. AgBr (сублимат). Оранжевое свечение. Температура жидкого воздуха. $\alpha \cong 0,8$

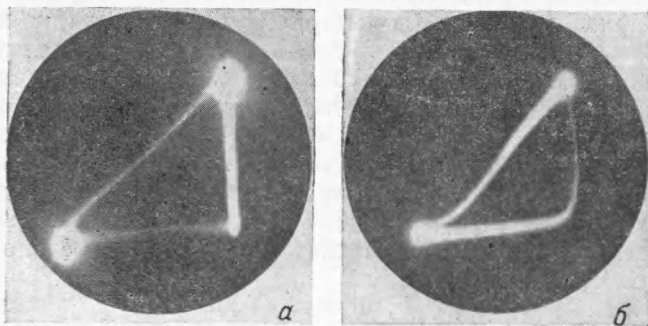


Рис. 3

10^{-5} сек. и более медленного процесса длительностью $\sim 10^{-4}$ сек. Параметры законов, определяющих кинетику свечения AgHal, могут изменяться в довольно широких пределах в зависимости от состояния образца и условий его изготовления и наблюдения, однако сам характер закономерностей не изменяется.

Совокупность полученных результатов с несомненностью свидетельствует о рекомбинационном характере механизма свечения серебряно-галлоидных солей. Следует обратить особое внимание на то, что все приведенные выше закономерности и особенности температурного поведения кинетики свечения солей AgHal совершенно аналогичны закономерностям, установленным для кратковременного свечения фосфоров ZnS — Cu в работе (9). Все это позволяет рассматривать люминесценцию серебряно-

галоидных солей как типичный пример люминесценции кристаллофосфоров.

Серебряно-галоидные фосфоры могут оказаться чрезвычайно благоприятным объектом для исследования закономерностей фосфоресценции, так как они могут быть получены в виде крупных прозрачных монокристаллов, что позволяет избежать многочисленных трудностей, с которыми приходится встречаться при изучении обычных порошкообразных фосфоров

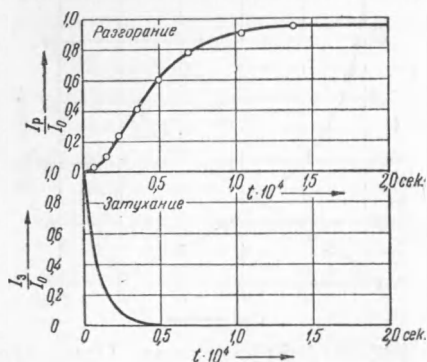


Рис. 4. AgCl (монокристалл). Голубое свечение. $t \approx -100^\circ$ $I_a = I_0 e^{-t/\tau}$, $\tau = 10^{-5}$ сек.

разделены в этих люминофорах промежуточными процессами полупроводникового характера, локализация вторичные «прилипания»), имеющими гораздо большую длительность.

Следует заметить, кроме того, что, исследуя кинетику свечения некоторых других люминофоров, содержащих в качестве активатора также серебро, мы обнаружили в ряде случаев (AgCNS , $\text{NaCl} - \text{Ag}$ и др.) типичный мономолекулярный механизм (симметрия кривых разгорания и затухания, их экспоненциальность и независимость от $E_{\text{возб}}$ и температуры в области отсутствия температурного тушения). Постоянная времени экспонент τ имела во всех случаях величину порядка 10^{-4} сек., а не 10^{-5} сек., как следовало бы ожидать, если бы свечение можно было сопоставить с разрешенными переходами в атоме серебра. Истолковать природу этого аномально большая длительность может быть понята на основе предположений развитых в работе Б. И. Степанова ⁽¹⁰⁾ применительно к свечению ураниловых солей.

Поступило
10 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. T. Randall, Nature, **142**, 113 (1938); Proc. Roy. Soc., **170**, 272 (1939). ² W. Meidinger, Phys. Z., **40**, 517 (1939); Fortschr. d. Photogr., **3**, 1 (1943). ³ С. И. Голуб, ДАН, **60**, 1153 (1948); Тр. Одесск. гос. ун-та, **13**, 41, 55, 59 (1951). ⁴ G. C. Farnell, P. S. Burton, Fund. Mech. of Photogr. Sens., London, 1951, p. 61. ⁵ К. В. Шалимова и др., ЖЭТФ, **21**, 326 (1951); Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 678 (1951); ДАН, **82**, 575, 713 (1952). ⁶ Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, УФН, **41**, 44 (1950). ⁷ В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых тел, 1951, стр. 308. ⁸ Ф. И. Вергунас, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 122 (1949). ⁹ В. А. Архангельская, А. М. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой, там же, **15**, 695 (1951). ¹⁰ Б. И. Степанов, ЖЭТФ, **21**, 1153 (1951).