

Б. У. БАРЩЕВСКИЙ, Г. М. САФРОНОВ

## О ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ПРИМЕСЯМИ В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 17 V 1974)

AgHal в виде мелкозернистых слоев и монокристаллов являются наиболее универсальными индикаторами и детекторами электромагнитных и корпускулярных излучений. Введение примесей некоторых металлов в кристаллы AgHal приводит к появлению дополнительных полос поглощения, фотоэффекта, люминесценции в видимой и красной частях спектра и в некоторых случаях улучшает их фотографические свойства (<sup>1</sup>). В AgHal были обнаружены при гелиевых температурах спектры поглощения, вызванные введением примесей как положительных ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), так и отрицательных ( $\text{J}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ионов. В (<sup>2</sup>) описывается поглощение света в кристаллах AgCl с примесью ионов меди при 4,2° К. Такое поглощение в очень широкой области было индуцировано фотонами с энергией  $h\nu$  меньшей ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Ион меди, введенный в AgCl (рис. 1), представляет, по мнению авторов (<sup>2</sup>), локализованную дырку, которая, оседая возле иона серебра решетки, превращается в ион, связанный в виде молекулярного комплекса  $(\text{AgCl}_6)^{4-}$ .

При повышении температуры до комнатной эти комплексы превращаются в  $(\text{CuCl}_6)^{4-}$ . К такому выводу авторы (<sup>2</sup>) пришли используя результаты работы (<sup>3</sup>), в которой методом э.п.р. было показано, что при введении в кристалл халькогенов (S, Se, Te) образуются  $\text{Ag}^{5+}$ -центры. Этим центрам соответствовала широкая полоса поглощения с максимумом около 1,1 эв ( $\lambda$  1,12 мкм).

Особенностью комплексов  $(\text{AgCl}_6)^{4-}$ , согласно (<sup>3</sup>), является также поглощение света, образующее полосу в пределах 2,5–0,6 эв, в частности, с максимумом 1,1–1,2 эв.

В (<sup>4</sup>) обнаружили в кристаллах AgCl, очищенных зонной плавкой при облучении светом  $\lambda$  325–400 нм, соответствующим основному и экситонному поглощению, широкую полосу поглощения, совпадающую с длинноволновой частью кривой на рис. 1. Введение ионов кадмия ( $\text{Cd}^{2+}$ ) в эти кристаллы также приводит к образованию полосы поглощения (<sup>4</sup>), мало отличающейся от длинноволновой полосы, индуцированной в чистом AgCl.

Сравнивая длинноволновые полосы поглощения, приведенные в работах (<sup>1–4</sup>), видим, что независимо от рода ионов, вводимых в кристалл, положение полос поглощения и их максимумов мало меняется на спектральных характеристиках.

Проводя подобное сравнение далее с экспериментальными данными и для кристаллов AgCl— $\text{Cu}^{2+}$ , видим, что широкой части индуцированной полосы поглощения в интервале 3,0–2,0 эв (410–620 нм) с максимумом 2,5 эв (496 нм) (рис. 1) соответствует полоса люминесценции, наблюдавшаяся в рафинированном чистом AgCl при 2° К (<sup>5</sup>).

Подобная полоса люминесценции в AgCl, до появления работы (<sup>5</sup>) наблюдалась Майдингером (<sup>6</sup>) при 90° К в чистом AgCl — желатиновом слое при возбуждающем излучении с энергией 3,38 эв (366 нм), авторами (<sup>7, 8</sup>) в отожженном кристалле AgCl.

На рис. 1 видно, что третья часть кривой индуцированного поглощения простирается от 2,9 эв до самого края собственной полосы (~3,3 эв). Наблюдалась полоса люминесценции, простирающаяся и в эту часть спектра.

Полагаем, что приведенные экспериментальные факты могут быть описаны закономерностями, свойственными тяжелым водородоподобным центрам.

Нами сообщалось (<sup>9, 10</sup>), что положение максимумов фотографической (фотохимической) чувствительности, фототока, поглощения света на краю собственного поглощения AgCl при комнатных температурах описывалось уравнением  $h\nu_n = E_g - R'hc/n^2$ , где  $h\nu_n$  — энергии фотонов, соответствующих указанным максимумам,  $R'hc/n^2$  — энергия связи экситона, соответствующая квантовому числу  $n$ .

Для низких температур, применяем уравнения

$$h\nu_{in} = (E_g - iR'hc) - R'hc/n^2, \quad (1)$$

где  $i$  — число, характеризующее уровни энергии экситона,  $R'$  — постоянная Ридберга для экситона, нами была вычислена значительная часть наблюдавшихся линий люминесценции и поглощения (<sup>10, 11</sup>).

Для определения  $R' = 2\pi^2 m_e^4 / \epsilon^2 h^2$  нами использовались высокочастотные значения  $\epsilon = \bar{n}^2$ , что согласуется с результатами расчетов, приводимыми Ноксом (<sup>13</sup>).

Примеси тяжелых металлов в виде  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  и др. можно рассматривать как однозарядные примеси по отношению к решетке кристалла с  $Z=1$ .

При поглощении света в кристалле такие ионы могут превратиться в водородоподобные системы, для которых  $m_e^*$  несравненно меньше  $m_n^*$ . Приведенная масса такой системы  $\mu = m_e$ , а следовательно, постоянная Ридберга  $R'' = 2R'$ .

Для кристаллов AgCl  $R'hc = 0,4970$  эв ( $4010 \text{ см}^{-1}$ );  $R''hc = 0,994$  эв;  $E_g = 3,382$  эв ( $27280 \text{ см}^{-1}$ ) (<sup>10</sup>).

Приводим результаты расчетов для водородоподобных примесей в AgCl в эв и (нм).

В серии  $h\nu_n = E_g - R''hc/n^2 = 3,382 - 0,994/n^2$  получаются линии с  $h\nu_1 = 2,39$  (520),  $h\nu_2 = 3,13$  (396),  $h\nu_3 = 3,27$  (378),  $h\nu_4 = 3,32$  (373),  $h\nu_5 = 3,34$  (371),  $h\nu_6 = 3,35$  (370),  $h\nu_\infty = 3,382$  (366). Все вычисленные линии попадают в полосы поглощения на рис. 1, а линия  $h\nu_1$  попадает в полосы люминесценции, описанные в (<sup>6-8</sup>). Кроме того, они попадают в полосу поглощения AgCl: J (<sup>15</sup>).

В серии  $h\nu_n = (E_g - R''hc) - R''hc/n^2 = 2,39 - 0,994/n^2$  получаются линии:  $h\nu_1 = 2,39 - 0,994 = 1,38$  (899),  $h\nu_2 = 2,14$  (580),  $h\nu_3 = 2,28$  (542),  $h\nu_4 = 2,33$  (531),  $h\nu_5 = 2,35$  (527),  $h\nu_6 = 2,36$  (524). Перечисленные линии попадают в полосы поглощения на рис. 1 и в полосы люминесценции в работах (<sup>5-9</sup>).

Для серии  $h\nu_n = (E_g - R''hc/2^2) - R''hc/n^2 = 3,13 - 0,994/n^2$  получаются линии:  $h\nu_1 = 2,14$  (580),  $h\nu_2 = 2,88$  (430),  $h\nu_3 = 3,02$  (412),  $h\nu_4 = 3,07$  (410),  $h\nu_5 = 3,09$  (408),  $h\nu_6 = 3,10$  (406), попадающие в полосу поглощения на рис. 1 и полосу люминесценции, описанную в работе (<sup>6</sup>).

Для серии  $h\nu_n = (E_g - R''hc/3^2) - R''hc/n^2$  получаются линии  $h\nu_1 = 3,27 - 0,994 = 2,28$  (542),  $h\nu_2 = 3,02$  (411),  $h\nu_3 = 3,16$  (391),  $h\nu_4 = 3,21$  (386),  $h\nu_5 = 3,23$  (385),  $h\nu_6 = 3,24$  (382). Эти линии попадают в области поглощения,

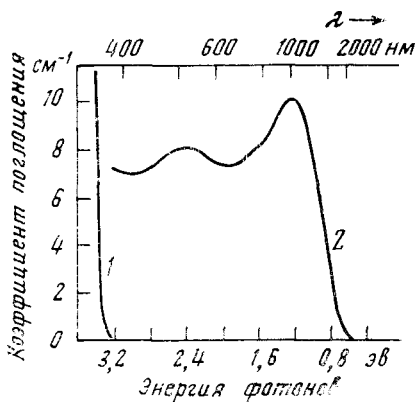


Рис. 1. Индуцированное поглощение в кристалле  $\text{AgCl}-\text{Cu}^{2+}$ . Облучение и измерение при  $4,2^\circ \text{K}$ . 1 — поглощение света в чистом AgCl, 2 — поглощение в  $\text{AgCl}-\text{Cu}^{2+}$  после 10-минутного освещения светом из области 400–500 нм. концентрация  $\text{Cu}^{2+}$   $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , толщина кристалла 3 мм (<sup>2</sup>)

ние положительных ионов в кристаллы AgNaI ведет к тому, что образованные излучением  $h\nu < E_g$  экситоны диссоциируют в поле примесного положительного иона, что приводит к образованию водородоподобной системы электрон-локализованный положительный ион. При поглощении излучения с  $h\nu < E_g$  введенными изоэлектронными примесями в виде  $J^-$ ,  $Cl^-$ , и др. также образуются водородоподобные системы, отличающиеся от первой отсутствием свободной дырки.

Следовательно, спектры краевого поглощения и люминесценции, индуцированные фотонами разных энергий, включают серии линий, которые описываются уравнением (1) как для кристаллов с примесными центрами, так и для чистых кристаллов, когда в них образуется излучение, вызванное, главным образом, аннигиляцией экситонов (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>). В этом случае используется  $R'$ .

Можно добавить, что анализ уравнения (1) для  $i=4$  для кристаллов AgNaI показывает возможность образования и водородоподобных центров с  $Z=2$ , для которых первое состояние отсутствует, а линии для фотонов с  $h\nu_2, \dots, h\nu_\infty$  попадают в видимую и фиолетовую область спектра. Наиболее вероятным представляется появление таких дополнительных спектров в микрокристаллических слоях (тонкие порошки, фотографические материалы), в которых облучение активным излучением приводит к относительно большому фотохимическому разложению веществ. Опыт не противоречит такому предположению, так как спектры люминесценции тонких пленок и порошков более размыты, чем спектры монокристаллов. Следует отметить, что одним из нас описано возникновение широкой полосы поглощения в интервале 365–900 нм в тонких мелкокристаллических и монокристаллических пленках AgBr и AgCl, индуцированной светом с  $h\nu < E_g$ , при комнатных температурах. В области 600–900 нм в кристаллах AgNaI центрами поглощения света и фотоэффекта являются также коллоидные частицы серебра.

Выражаем глубокую благодарность М. В. Фоку за критику.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Мис, Т. Джеймс, Теория фотографического процесса, Л., 1973, гл. 1, 5.  
<sup>2</sup> F. Moser, Van Heyningen, S. Lyu, Solid St. Commun., v. 7, 1609 (1969). <sup>3</sup> M. Höhne, M. Stasiw, Phys. Stat. Solidi, v. 28, 247 (1968). <sup>4</sup> H. Kanzaki, S. Sakuragi, Solid St. Commun., v. 9, 1667 (1974). <sup>5</sup> H. Kanzaki, S. Sakuragi, K. Sakamoto, Solid St. Commun., v. 9, 999 (1974). <sup>6</sup> В. Мейдинггер, В сборн. Химия фотограф. процессов, ИИЛ, 1951, стр. 58. <sup>7</sup> С. И. Голуб, Усп. научн. фотогр., т. 1, 205 (1951). <sup>8</sup> В. М. Белоус, С. И. Голуб, Изв. высш. учебн. завед. Физ., 1, 89 (1963). <sup>9</sup> Б. У. Барцевский, ДАН, т. 197, № 5, 1100 (1971). <sup>10</sup> Б. У. Барцевский, В. Н. Барог, Г. М. Сафронов, Неорганические материалы, № 12, 10, 1872 (1971); ДАН, т. 208, № 3, 627 (1973). <sup>11</sup> Б. У. Барцевский, М. Ф. Фок и др., ДАН, т. 213, № 3, 614 (1973). <sup>12</sup> Е. Б. Козырева, Оптика и спектроскоп., т. 25, 4, 526 (1969). <sup>13</sup> Р. Нокс, Теория экситонов, 1966, стр. 58. <sup>14</sup> С. И. Голуб, Н. А. Орловская, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 25, № 388 (1961). <sup>15</sup> H. Kanzaki, S. Sakuragi, J. Phys. Soc. Japan, v. 27, № 1, 109 (1969); v. 29, № 4, 924, 936 (1970).