

Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Орловская Н. А.

Научно-исследовательский институт физики при Одесском государственном университете им. И. И. Мечникова

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Установлено, что возникающие при фотохимическом разложении галогенидов серебра AgBr и AgBr(I) молекулы галоида определяют появление новых полос люминесценции. Люминесценция молекул I_2^0 , Br_2^0 и $(\text{BrI})^0$ может возбуждаться как при поглощении света галогенидом серебра, так и непосредственно молекулой. Установлено различие температурного тушения люминесценции молекул при указанных видах возбуждения. Поскольку возникновение молекул I_2^0 , Br_2^0 и $(\text{BrI})^0$ при облучении галогенида серебра светом обуславливает появление новых каналов излучательной рекомбинации, то поэтому возникновение этих молекул сопровождается эффектом "усталости" люминесценции в других полосах свечения.

Галогениды серебра отличаются высоким квантовым выходом фотохимического разложения на серебро и галоид. Механизм этого процесса был предложен Герни и Моттом и состоит из нескольких стадий. При поглощении света галоидным серебром происходит возникновение электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Созданный светом свободный электрон захватывается некоторым дефектом и заряжает его отрицательно. Нейтрализация отрицательного заряда подвижным межузельным или поверхностным ионом серебра приводит к появлению атома серебра. Повторение этого двухстадийного процесса на одном и том же дефекте сопровождается возникновением частички серебра.

В дальнейшем, однако, выяснилось, что возникающие на начальных стадиях фотолиза галогенидов серебра серебряные центры атомно-молекулярной дисперсности, не являются ловушками для электронов, и поэтому для реализации двухстадийного электрон-ионного механизма необходимо, чтобы вначале серебряный центр "объединился" с подвижным ионом серебра, а только потом захватил электрон.

При фотохимическом разложении галогенидов серебра одновременно с процессом образования серебряных центров происходит также процесс миграции дырок (атомов галоида). Атомы галоида могут объединяться в молекулы. Как атомы, так и молекулы галоида могут выделяться из образца и в случае микрокристаллов фотографических эмульсий локализоваться поверхностным слоем адсорбированной на микрокристаллах желатины.

Некоторые из продуктов фотохимического разложения галогенидов серебра могут при низкой температуре являться центрами люминесценции

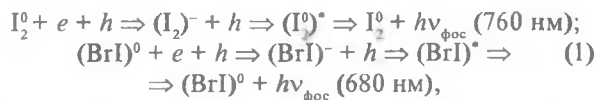
или влиять на люминесцентные свойства галогенидов серебра. Поэтому для изучения фотохимического разложения галогенидов серебра может быть использован люминесцентный метод [1].

§1. Люминесценция некоторых продуктов фотохимического разложения галогенидов серебра

Низкотемпературная люминесценция галогенидов серебра наблюдается в широком диапазоне длин волн. При этом свечение в одном и том же участке спектра может быть обусловлено центрами люминесценции различной природы. Появление тех или иных полос люминесценции зависит от температуры и частоты излучения, которое используются для возбуждения свечения. Поэтому для выяснения природы центров люминесценции чрезвычайно важно изучение спектров возбуждения люминесценции и температурных зависимостей. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что те выводы о природе центров люминесценции, которые сделаны на основании результатов, полученных при сверхнизких температурах (2.0—4.2 К), нельзя распространять на случай относительно высоких ($T = 77$ К) температур, ибо при 77 К люминесценция в данном участке спектра может определяться совершенно другими центрами.

В работах [1, 2] было установлено, что возникающие под действием света в AgBr и AgBr(I) молекулы $(\text{BrI})^0$ и I_2^0 определяют появление полос фосфоресценции, соответственно, с $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм и 760 нм (индекс сверху в формулах молекул означает заряд в единицах заряда электрона). В спектре возбуждения фосфоресценции I_2^0 и $(\text{BrI})^0$ имеются характерные полосы с $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм в случае I_2^0 и с $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм в случае $(\text{BrI})^0$. Кроме того, указан-

ная фосфоресценция может быть возбуждена и при поглощении света галогенидом серебра, когда в галогениде серебра возникают свободные электроны (e) и дырки (h). Появление фосфоресценции в этом случае описывается следующей схемой [1, 2]:



где $(I_2)^*$ и $(BrI)^*$ — возбужденные состояния молекул.

Сделанные выводы подтверждаются также экспериментальными результатами, которые приведены ниже. В качестве объектов исследования были выбраны образцы химически несенсибилизированных $AgBr$ и $AgBr(I)$ эмульсий, в которые дополнительно был введен двухлористый N,N' -дигептил-4,4'-дипиридил. Известно, что адсорбция двухлористого N,N' -дигептил-4,4'-дипиридила на поверхности микрокристаллов создает эффективные ловушки для электронов. Облучение образцов ультрафиолетовым светом приводит к появлению описанных выше характерных полос фосфоресценции, причем, как и следовало ожидать, при наличии двухлористого N,N' -дигептил-4,4'-дипиридила эффективность возбуждения фосфоресценции резко уменьшается при поглощении света галогенидом серебра ($\lambda < 460 \text{ нм}$), и существенно не изменяется при поглощении света молекулами $(BrI)^0$ и I_2^0 (полосы с $\lambda_{\text{max}} = 520$ и 600 нм , рис. 1).

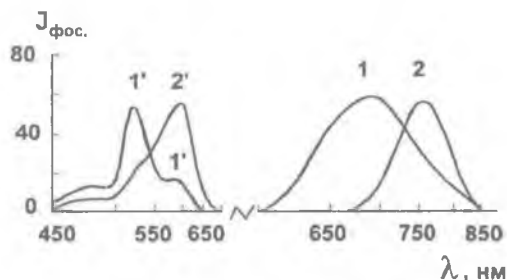


Рис. 1. Спектры фосфоресценции (1, 2) и возбуждения (1', 2') фосфоресценции $AgBr$ -эмульсии (1, 1') и $AgBr(I)$ -эмульсии (2, 2') содержащих дополнительно двухлористый N,N' -дигептил-4,4'-дипиридил после облучения образцов ультрафиолетовым светом при 77 K в течение 10 мин. Фосфоресценция возбуждалась светом с длиной волны 500 нм в случае $AgBr$ (кривая 1) и светом с длиной волны 600 нм в случае $AgBr(I)$ (кривая 2). Температура измерения спектров $T = 77 \text{ K}$

Полоса фосфоресценции молекул йода с $\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ нм}$ возникает не только при фотохимическом разложении $AgBr(I)$ (иногда эта полоса наблюдается и при фотохимическом разложении $AgBr$, ибо в бромистом серебре всегда имеется неконтролируемая примесь йода), но и при адсорбции молекул йода из газовой фазы на поверхности $AgBr$ или $AgBr(I)$ [1, 2]. В связи с этим интересно обратить внимание на следующее. В некоторых случаях при прогреве монокристаллов $AgBr$ в па-

рах брома ($T = 400 \text{ C}$, давление паров брома $\sim 20 \text{ атм}$) наблюдается полоса низкотемпературной люминесценции в области $640\text{--}650 \text{ нм}$, и такая же полоса ($\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ нм}$) с характерным максимумом в спектре возбуждения при $\lambda = 550 \text{ нм}$ регистрируется у фотохимически окрашенных кристаллов $AgBr$ (измерения люминесценции кристаллов $AgBr$ были выполнены при $4,2 \text{ K}$). Возможно, указанное свечение определяется молекулами брома (Br_2^0).

Полоса с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$ в спектре возбуждения фосфоресценции I_2^0 и с $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$ в спектре возбуждения фосфоресценции Br_2^0 связана с синглет-триплетным переходом в указанных молекулах (условно Hal_2):



Известно, что переход молекулы из возбужденного состояния $^3\Pi(O_u^+)$ в основное может сопровождаться либо появлением фосфоресценции, либо диссоциацией молекулы на один атом в нормальном состоянии ($^2P_{3/2}$) и один атом в возбужденном состоянии ($^2P_{1/2}$):



Возникающий по схеме (3) возбужденный атом йода может излучать квант люминесценции в инфракрасной области спектра.

Интенсивность фосфоресценции молекул Br_2^0 , $(BrI)^0$ и I_2^0 зависит от энергии кванта возбуждающего света, используемого для возбуждения. На рис. 2 приведены спектры фосфоресценции слоев

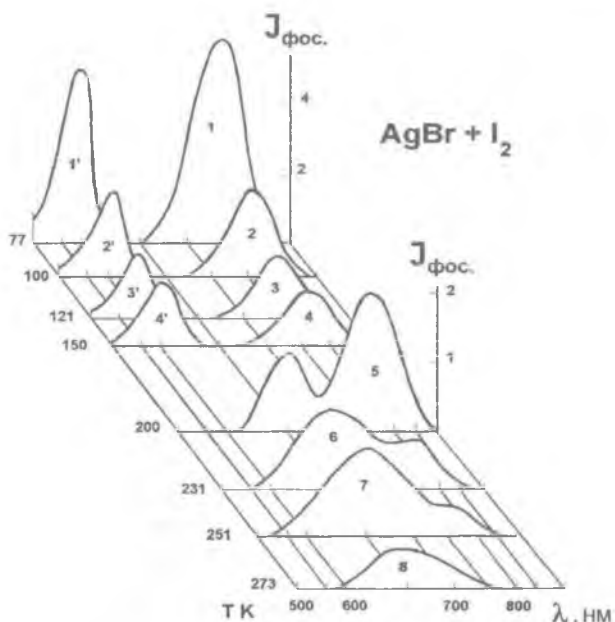


Рис. 2. Спектры фосфоресценции (1—8) и возбуждения (1'—4') фосфоресценции при различных температурах для слоя $AgBr$ -эмульсии с адсорбированными молекулами йода. Фосфоресценция возбуждалась светом с длиной волны 600 нм (во всем температурном диапазоне); спектры возбуждения регистрировались для полосы фосфоресценции с $\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ нм}$. Интенсивность фосфоресценции приведена в относительных единицах

бромосеребряной эмульсии с адсорбированными из газовой фазы молекулами йода при использовании для возбуждения фосфоресценции монохроматического света с $\lambda = 600$ нм. Фосфоресценция молекул регистрируется в широком температурном интервале. При $T > 150$ К наблюдается появление полосы с $\lambda_{\text{max}} = 640$ нм. Возможно, это свечение связано с диссоциацией молекул I_2 и участием продуктов диссоциации в образовании новых полос люминесценции (в том числе и с $\lambda_{\text{max}} = 640$ нм).

На рис. 3 приведены спектры фосфоресценции молекул $(BrI)^0$ при разных температурах. Результаты относятся к случаю, когда молекулы $(BrI)^0$ были созданы в результате засветки эмульсионных микрокристаллов AgBr. Если для возбуждения люминесценции используется монохроматический свет с $\lambda = 520$ нм, то фосфоресценция $(BrI)^0$ наблюдается в широком интервале температур (рис. 3). Однако в отличие от молекул I_2^0 возбуждение молекул $(BrI)^0$ в указанном температурном интервале не сопровождается их диссоциацией с возникновением новых центров люминесценции.

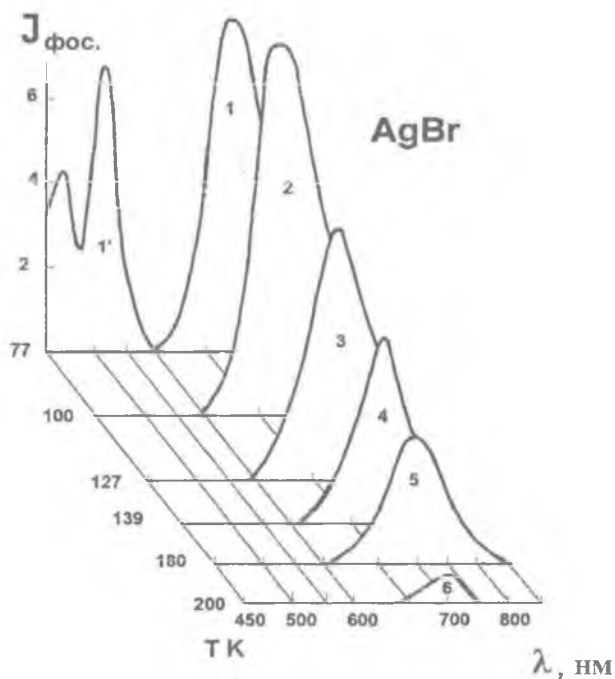


Рис. 3. Спектры фосфоресценции (1—6) и возбуждения фосфоресценции (1'), измеренные при разных температурах, для слоя AgBr-эмульсии после облучения этого слоя ультрафиолетовым светом в течение 10 мин при 77 К. Фосфоресценция возбуждалась светом с длиной волны 520 нм (во всем температурном диапазоне); спектры возбуждения регистрировались для полосы фосфоресценции с $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм. Интенсивность фосфоресценции приведена в относительных единицах

При поглощении света галогенидом серебра фосфоресценция $(BrI)^0$ и I_2^0 возникает в результате рекомбинационных процессов, описываемых схемой (1). В этом случае температурное тушение фос-

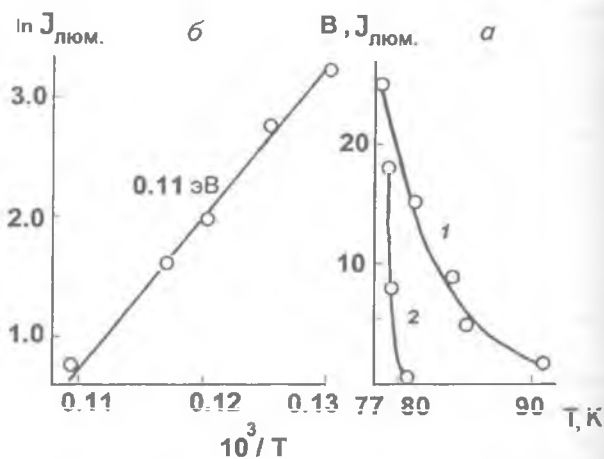
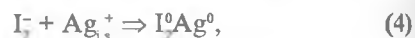


Рис. 4: а — зависимость интенсивности фосфоресценции полосы с $\lambda_{\text{max}} = 760$ нм (кривая 1) и величины V (см. текст, кривая 2) от температуры для слоя AgBr(I)-эмульсии. Для возбуждения свечения использовался монохроматический свет с длиной волны 500 нм, который поглощается галогенидом серебра. Интенсивность фосфоресценции приведена в относительных единицах; б — зависимость $\ln J_{\text{люм.}}$ от $1/T$

форесценции наблюдается только при низких температурах (рис. 4) и происходит с энергией активации 0,11 эВ, совпадающей с энергией активации миграции поверхностного или межузельного иона серебра (Ag_s^+). В работах [1, 2] было показано, что в этом случае тушение связано с нейтрализацией локализованного электрона подвижным ионом серебра, — такая нейтрализация происходит раньше, чем с этим электроном прорекомбинирует дырка (ионный механизм тушения [1, 2]). Указанный механизм тушения описывается схемой:



где Ag_s^+ — подвижный поверхностный или межузельный ион серебра. Энергия активации указанного процесса равна 0,11 эВ, что совпадает с энергией активации перемещения иона Ag_s^+ [4, 5].

Реакция (4) соответствует классической схеме фотолиза, предложенной Герни и Моттом, только в отличие от указанного Герни и Моттом механизма ловушка электрона в данном случае связана не с серебряным центром, а обусловлена молекулой галоида.

§2. Влияние продуктов фотохимического разложения на кинетику люминесценции: механизм “усталости люминесценции”

При изучении кинетики разгорания люминесценции эмульсионных МК AgBr(I) было обнаружено явление, которое получило название всплывающего разгорания люминесценции или “усталости люминесценции”. Это явление состоит в том, что при непрерывном возбуждении люминесценции светом, который поглощается галогенидом серебра, происходит уменьшение интенсивности свечения до некоторого стационарного значения

J . Для характеристики эффекта можно ввести величину $B = J_0 - J/J_0$, или $V = J_1 - J_2/J_1\Delta t$, где J_0 — интенсивность свечения в начальный момент возбуждения ($J_0 > J$), J — интенсивность стационарного свечения, J_1 и J_2 — интенсивности люминесценции на стадии уменьшения свечения, измеренные через некоторый временной интервал Δt (рис. 5, кривая 1). Если явление усталости не наблюдается, то $V = 0$.

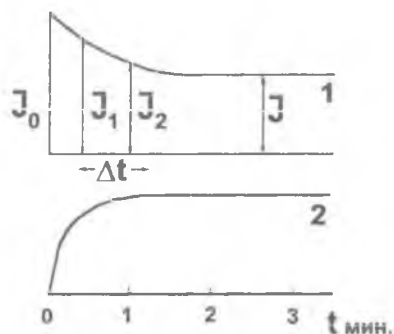


Рис. 5. Кинетика нарастания люминесценции AgBr(I)-эмульсии в полосах с $\lambda_{\max} = 570$ нм (кривая 1) и $\lambda_{\max} = 760$ нм (кривая 2). Для возбуждения свечения использовался монохроматический свет с длиной волны 450 нм (длинноволновая граница собственного поглощения AgBr(I) находится при $\lambda = 510$ нм, $T = 77$ К)

Все предложенные ранее механизмы усталости люминесценции основываются на том, что в результате облучения AgHal даже при низкой температуре ($T = 77$ К) происходит медленное образование серебряных центров, которые способны локализовать дырки и создавать при этом конкурентный канал безызлучательной рекомбинации. В настоящей работе предлагается совершенно иной механизм “усталости люминесценции”. Действительно, при длительном возбуждении люминесценции происходит образование серебряных центров в результате протекающих в микрокристаллах электронно-ионных процессов. Однако, следует иметь в виду, что расходование электронов на создание под действием света серебряных центров приводит к накоплению в AgHal дырок, и, как следствие, к возникновению молекул I_2^0 и $(BrI)^0$, которые являются ловушками для электронов (в случае AgCl это могут быть молекулы Cl_2^0 , $(ClBr)^0$, $(ClI)^0$ или $(BrI)^0$, ибо в AgCl всегда имеется неконтролируемая примесь брома и йода (см., например, [3])). Рекомбинация дырок с I_2^- и $(BrI)^-$ (случай AgBr и AgBr(I)) определяет появление нового канала рекомбинации для носителей заряда, что обуславливает уменьшение интенсивности свечения в полосах, которые определяются иными рекомбинационными каналами. Предлагаемое объяснение подтверждается следующими экспериментальными результатами:

1. Наблюдаемое при облучении ультрафиолетовым светом уменьшение интенсивности зеленой

люминесценции МК AgBr(I) коррелирует с возрастанием интенсивности фосфоресценции молекул йода (полоса с $\lambda_{\max} = 760$ нм), которая возникает по схеме $I_2 + h \Rightarrow (I_2^*)^* \Rightarrow I_2^0 + h\nu_{\text{фос}}$ (рис. 5).

2. Адсорбция на поверхности МК AgBr(I) веществ, которые связывают ионы серебра (1-фенил-5-меркаптотетразол) или дырки (семикарбазонацетон), уменьшает эффект “усталости люминесценции”. Это обусловлено тем, что указанные вещества либо препятствуют образованию серебряных центров и накоплению дырок в МК, либо связывают дырки, что влияет на возникновение молекул I_2^0 , Br_2^0 или $(BrI)^0$.

3. Уменьшение величины $B = J_0 - J/J_0$ с повышением температуры (T) происходит в том температурном интервале, в котором регистрируется и падение интенсивности фосфоресценции молекул йода при возбуждении свечения светом, поглощаемым галогенидом серебра (рис. 4). Если учесть, что в данном случае температурное тушение фосфоресценции определяется ионным механизмом: $I_2^- + Ag_{i,s}^+ \Rightarrow I_2^0 Ag^0$ (схема 4), в результате которого локализованный молекулой йода электрон нейтрализуется подвижным катионом, то аналогичный вид зависимостей $B = f(T)$ и $J = f(T)$ полностью соответствует предлагаемому механизму.

4. Если для возбуждения люминесценции использовать прерывистые импульсы света продолжительностью Δt , которые разделены темновыми промежутками длительностью Δt , то явление “усталости люминесценции” зависит от Δt и наблюдается только при таких Δt , которые меньше некоторого критического значения Δt_k ($\Delta t < \Delta t_k$). Указанный результат объясняется тем, что для протекания реакции, описываемой схемой 4, необходимо некоторое время Δt , и если $\Delta t_k > \Delta t$, то явление усталости наблюдаться не будет. Кроме того, установлено, что явление усталости люминесценции зависит от величины $H = E\Delta t$, где E — интенсивность используемого для возбуждения люминесценции прерывистого света, а Δt — продолжительность импульса. Очевидно именно величина $H = E\Delta t$ определяет накопление молекул I_2^0 при облучении эмульсионных МК AgBr(I).

Явление усталости зеленой люминесценции эмульсионных AgBr(I)-микрокристаллов может наблюдаться не только при поглощении света AgBr, но и в случае поглощения света некоторыми адсорбированными на AgBr(I) красителями (в наших опытах этот эффект зафиксирован при поглощении света в перекрывающихся полосах J-агрегатов следующих красителей: 3,3',9-триэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианинхлорид и пиридиновая соль 3,3'-ди-γ-сульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-дибензотиакарбоцианинбетаина). Поскольку длина волны поглощенного света больше, чем длина волны в максимуме полосы люминесценции, то, значит, в данном случае наблюдается усталость антистоксовой люминесценции AgBr(I) (рис. 6 и 7). Возник-

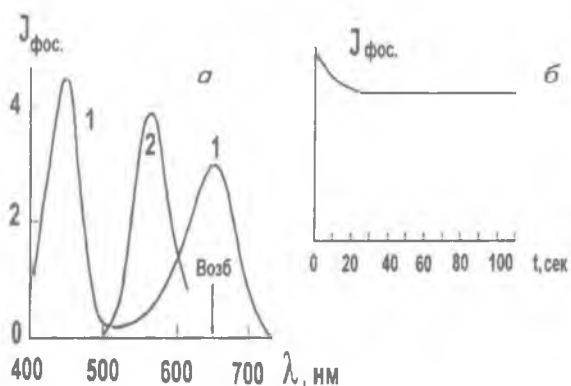


Рис. 6: а — спектр флуоресценции, измеренный в интервале от 10^{-3} сек до $5 \cdot 10^{-3}$ сек после прекращения возбуждения (кривая 2), и спектр возбуждения (кривая 1) этой флуоресценции ($\lambda = 550$ нм) эмульсионных микрокристаллов AgBr(I) с адсорбированным красителем 3,3',9-триэтил-5,5'-дихлор-тиакарбодиазинхлоридом. Полоса в спектре возбуждения при $\lambda > 600$ нм обусловлена поглощением света адсорбированным красителем, а полоса в области $\lambda < 450$ нм — поглощением света галогенидом серебра; б — кинетика разгорания зеленой флуоресценции микрокристаллов AgBr(I) с адсорбированным красителем при поглощении света ($\lambda = 650$ нм, эта длина волны указана на рис. а стрелкой) красителем (эффект "усталости" антистоксовой флуоресценции)

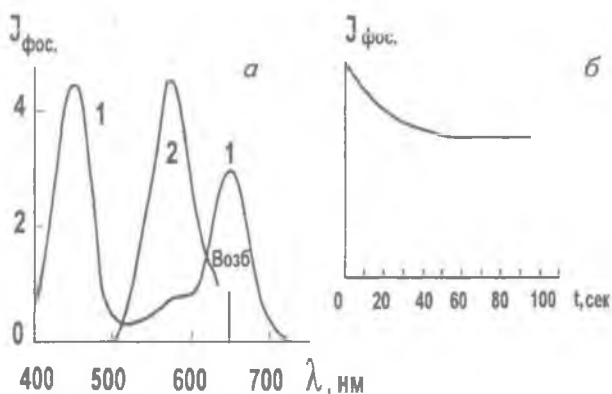


Рис. 7: а и б — то же, что и на рис. 6, а и б, б, но для случая адсорбированного на микрокристаллах AgBr(I) красителя — пиридиновой соли 3,3'-ди-γ-сульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-дибензотиакарбодиазин бетаина

новение эффекта усталости антистоксовой люминесценции явно свидетельствует о том, что поглощение света различными адсорбированными J-агрегатами красителя, полосы поглощения которых перекрываются, сопровождается как появлением электронов в зоне проводимости, так и дырок в валентной зоне AgBr (см., например, [4]).

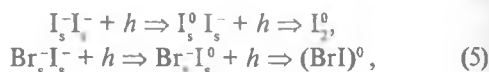
При химической сенсibilизации фотографических эмульсий в результате взаимодействия сенсibilизатора (обычно $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) с галогенидом серебра на поверхности AgHal микрокристаллов возникают примесные центры. Примесными цент-

рами являются кластеры $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ (см., например, [1, 2, 5]), которые в зависимости от размера создают ловушки либо дырок, либо электронов. Образование этих центров должно влиять на накопление молекул галоида при облучении AgHal микрокристаллов светом, а значит и на эффект усталости люминесценции. Сделанный вывод полностью подтверждается экспериментально. В наших опытах сернистая сенсibilизация осуществлялась путем введения в эмульсию тиосульфата, концентрация которого была подобрана так, чтобы была достигнута оптимальная сенсibilизация фотографической чувствительности (параметры синтеза: $\text{pAg} = 8.7$, $\text{pH} = 6.0$, $T = 47^\circ\text{C}$). Оказалось, что при увеличении продолжительности (t_2) сернистой сенсibilизации и возрастании светочувствительности эмульсии (S), величина B , характеризующая эффект усталости люминесценции, проходит через минимум. Очевидно, это связано с тем, что на начальной стадии сенсibilизации возникают не только примесные центры, которые являются ловушками электронов, но также и $(\text{Ag}_2\text{S})_n$ -кластеры, которые, как было установлено ранее [1, 2, 5], являются ловушками дырок, что уменьшает эффективность протекания реакции (1), ответственной за усталость зеленой люминесценции.

Введение в сернистосенсibilизированную эмульсию раствора HAuCl_4 повышает светочувствительность (сернисто-золотая сенсibilизация) и полностью устраняет эффект усталости люминесценции. Очевидно в этом случае возникают центры (как установлено ранее кластеры $[(\text{AgAu})\text{S}]\text{Ag}^+$ или $(\text{Au}_2\text{S})_n\text{Ag}^+$), у которых сечение захвата электрона значительно больше, чем сечение захвата электрона молекулами I_2^0 , Br_2^0 , или $(\text{BrI})^0$, и поэтому эффективность рекомбинационного процесса по схеме (1) резко уменьшается. Полученный результат имеет важное значение для понимания механизма формирования чувствительности при сернистозолотой сенсibilизации по сравнению с сернистой сенсibilизацией.

Закключение

Как следует из приведенных экспериментальных результатов фотохимическое разложение AgBr и AgBr(I) приводит к появлению примесных центров не только серебряной природы, но также и к возникновению молекул I_2^0 , Br_2^0 или $(\text{BrI})^0$. Эти молекулы определяют появление дополнительных полос люминесценции и влияют на рекомбинационные процессы, обуславливающие появление других полос свечения. Возникновение указанных молекул происходит либо в результате миграции дырок, либо при локализации двух дырок на одном центре I_2^-I_2^- или $\text{Br}_2^-\text{I}_2^-$. Последний процесс описывается следующими схемами:



— созданная при поглощении света галоген-серебра дырка, а $I_2^-I_2^-$ и $Br_2^-I_2^-$ — находящиеся на поверхности микрокристалла анионы. Важно подчеркнуть, что протекание реакции (1) при облучении может приводить к эффектам, как люминесценции, так и ряда фотоэлектрических явлений (в частности, проводимости).

Усталость люминесценции наблюдается только у галогенидов серебра, но также и у галогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Интересно отметить, что усталость люминесценции ХСП связана с возникновением под действием света новых рекомбинационных центров, которые появляются при преобразовании некоторых дефектов (так называемых D-центров) в центры локализации ими дырок. Приведенные данные указывают на очень интересную аналогичность процессов, определяющих появление усталости люминесценции галогенидов серебра и ХСП.

Авторы благодарят В. М. Белоуса за обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Belous V. M. // J. Imag. Sci. Technol. — 1997. — 41. — No 2, 85.
2. Белоус В. М., Ахмеров А. Ю., Жуков С. А., Орловская Н. А., Свиридова О. И., Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. — 1996. — 41. — No 6, 3.
3. Белоус В. М. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. — 1990. — 35, 304.
4. Belous V. M., Akhmerov A. Yu., Zhukov A. Yu., Sviridova O. I. Luminescence of Silver Halide Emulsion Microcrystals with Adsorbed Dye: The Study of Electron-Hole Transfer Reactions, Proc. Intern. Symp. on Silver Halide Imaging, Vancouver, Canada, October. — 1997. — P. 220—224.
5. Белоус В. М. Успехи научной фотографии, 25, 5-43 (1989); Журнал прикладной спектроскопии, 62, 42 (1995).