

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОСФОРА KJ-Ag

Н. И. Иванова и И. В. Недзвецкая

Исследована тонкая структура полос люминесценции  $\lambda_m = 403$  и  $414$  нм фосфора KJ-Ag при  $77$  и  $4.2^\circ$  К. Приводятся доводы в пользу того, что тонкая структура имеет колебательную природу.

Как известно, спектры люминесценции щелочно-галогидных фосфоров, активированных тяжелыми металлами, даже при низких температурах представляют собой ряд сплошных, лишенных колебательной структуры полос. При исследовании фосфора KJ-Ag были обнаружены полосы люминесценции с отчетливо выраженной тонкой структурой [1]. В настоящем сообщении приводятся результаты более подробного исследования этих полос.

Для получения образцов, имеющих структурные полосы люминесценции, смеси порошков KJ и AgJ или готовые монокристаллы KJ-Ag прогревались при температуре  $250-300^\circ$  С, резко охлаждались и выдерживались при комнатной температуре от нескольких часов до нескольких месяцев. Структура наблюдается в коротковолновой части спектра люминесценции KJ-Ag (рис. 1). Она хорошо проявляется уже при  $77^\circ$  К и становится более четкой при  $4.2^\circ$  К; максимумы узких полос при этом заметно не смещаются. Положения максимумов в пределах точности измерений ( $1-3 \text{ \AA}$ ) совпадают для разных образцов. На рис. 2 приводятся разности частот между соседними узкими полосами. Как видно из рис. 2, все узкие полосы можно разделить на две серии. Коротковолновая серия ( $\Delta\nu = 165 \div 100 \text{ см}^{-1}$ ) образует последовательность, сходящуюся в длинноволновую сторону; полосы длинноволновой серии ( $\Delta\nu = 78 \div 64 \text{ см}^{-1}$ ) в пределах погрешности измерений эквидистантны. Эти две группы полос ведут себя по-разному в зависимости от концентрации серебра и времени выдерживания образца при комнатной температуре. Подбирая условия изготовления, можно получить образцы, в спектре которых преобладает либо первая серия с максимумом интенсивности при  $403$  нм, либо вторая, с максимумом при  $414$  нм (рис. 1, а и б). Возможно, что структурное излучение перекрыто сплошным, поскольку можно получить полосу  $403$  нм, лишенную струк-



Рис. 1. Микрофотограммы коротковолновой части спектров люминесценции KJ-AgJ, сфотографированных при  $4.2^\circ$  К с дисперсией  $8-10 \text{ \AA/мм}$ .

а — монокристалл KJ-Ag (содержание AgJ в расплаве  $0.1$  моль%); прогрев при  $280^\circ$  С, время выдерживания на воздухе пять месяцев; б — смесь порошков KJ и AgJ (концентрация AgJ в смеси  $0.01$  моль%); прогрев при  $280^\circ$  С, время выдерживания на воздухе десять дней. (Значения  $\lambda_{\text{max}}$  усреднены по результатам измерений четырнадцати различных образцов).



туры даже при  $4.2^\circ \text{K}$ . (Сплошная полоса  $403 \text{ нм}$  наблюдается у образцов, прогретых в вакууме и хранящихся в отпаянных пробирках, а также у образцов, приготовленных из раствора).

Тонкая структура спектров люминесценции фосфоров может быть обусловлена различными причинами. В частности, спектры, имеющие вид серий узких полос, сходящихся в длинноволновую сторону, наблюдаются, если излучение принадлежит донорно-акцепторным парам. В таком случае следует ожидать сильной зависимости распределения интенсивности полос внутри серии от концентрации примеси и термической обработки образцов. Мы не обнаружили заметного перераспределения интенсивности между отдельными членами коротковолновой (сходящейся) серии, хотя в наших опытах варьировались состав и условия изготовления образцов [1].

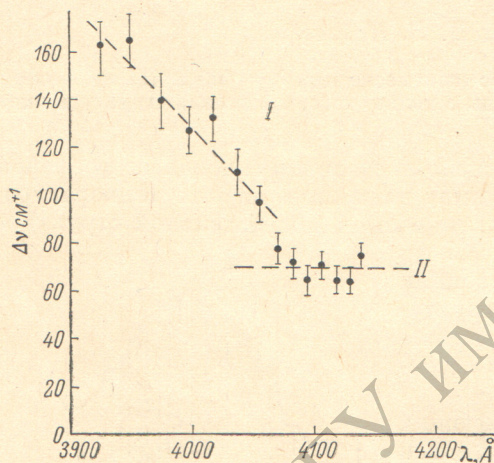


Рис. 2.

Мы остановились на предположении, что структура полос  $403$  и  $414 \text{ нм}$  колебательная, т. е. обусловлена взаимодействием электронного перехода либо с фононами основания, либо с локальными колебаниями. Такое предположение, как нам кажется, подтверждается близостью частотных интервалов между отдельными компонентами структуры к собственным частотам колебаний КJ, а также, возможно, к частотам колебаний самих сложных центров, ответственных за люминесценцию КJ-Ag<sup>1</sup>.

Действительно, почти все частотные интервалы между узкими полосами люминесценции КJ-Ag, кроме самых больших ( $\Delta\nu \approx 160 \text{ см}^{-1}$ ), попадают в область фононного спектра КJ [2]. В частности, разность частот эквидистантных полос (в среднем  $70 \text{ см}^{-1}$ ) близка к максимальной частоте продольных акустических колебаний КJ ( $\sim 69 \text{ см}^{-1}$ ), лежащих на границе щели между акустическими и оптическими колебаниями.

Можно привести некоторые доводы в пользу того, что частоты колебаний центров люминесценции КJ-Ag (или тех агрегатов, частью которых эти центры являются) также близки к разностям частот между компонентами структурных полос. В спектре поглощения монокристаллов КJ-Ag в инфракрасной области найдена полоса с максимумом вблизи  $78 \text{ см}^{-1}$  [3]. (Частота  $78 \text{ см}^{-1}$  попадает в пределы частотных интервалов, проявляющихся в спектре люминесценции КJ-Ag). Эта полоса отсутствует в спектре свежизготовленных кристаллов и формируется при выдерживании кристаллов при комнатной температуре [3]. Для появления в спектре люминесценции КJ-Ag структурных полос  $403$  и  $414 \text{ нм}$ , необходимы такие же условия [1]. Можно думать, что изменения в спектре инфракрасного поглощения обязаны тем же физико-химическим процессам, что и появление центров люминесценции. В работе [3] высказано предполо-

<sup>1</sup> Характер зависимости люминесценции фосфора КJ-Ag от условий изготовления позволяет думать, что центры даже самых коротковолновых полос излучения КJ-Ag представляют собой не отдельные ионы  $\text{Ag}^+$ , а более сложные образования [1].



жение, что полоса  $78 \text{ см}^{-1}$  принадлежит агрегатам AgJ. Однако, согласно диаграмме состояния системы KJ—AgJ, при температуре ниже  $130^\circ \text{C}$  иодистое серебро должно давать с иодистым калием комплексное соединение  $\text{K}_2\text{AgJ}_3$ , так что появляющиеся агрегаты скорее всего не будут иметь состава чистого AgJ. Комплексные соединения AgJ со щелочными подидами имеют анионные цепи, состоящие из тетраэдров  $\text{AgJ}_4$  [4]. Можно предполагать, что агрегаты, образующиеся в кристаллах KJ-Ag содержат группировки таких тетраэдров. Поглощение в инфракрасной области спектра солей состава  $\text{R}_2\text{AgJ}_3$  изоморфных соединению  $\text{K}_2\text{AgJ}_3$  и солей состава  $\text{R}\text{Ag}_2\text{J}_3$  исследовалось в работе [5]. Комплексным анионам приписывается группа полос в области  $50\text{--}150 \text{ см}^{-1}$ . Положение их максимумов почти не зависит от катиона соли и несколько меняется с изменением расположения тетраэдров  $\text{AgJ}_4$  в цепях. Частотные интервалы между узкими полосами в спектре люминесценции KJ-Ag близки к частотам колебаний комплексных анионов, приведенных в работе [5].

Мы не имеем достаточных оснований для того, чтобы делать более конкретные предположения о природе тонкой структуры полос люминесценции KJ-Ag.

#### Литература

- [1] Н. И. Иванова, И. В. Недзвецкая. *Опт. и спектр.*, 25, 776, 1968.
- [2] G. Dolling, R. A. Cowley, D. S. Schittenhelm, I. M. Thorson. *Phys. Rev.*, 147, 577, 1966.
- [3] R. D. Kirby, I. G. Nolt, R. W. Alexander Jr., A. J. Sievers. *Phys. Rev.*, 168, 1057, 1968.
- [4] C. Brink, H. A. Kroesk. *Acta cryst.*, 5, 433, 1952.
- [5] G. L. Bottger, A. L. Geddes. *Spectrochim. Acta*, 23A, 1551, 1967.

Поступило в Редакцию 2 июля 1969 г.