

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВОЗБУЖДЕНИЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $KJ\text{-Ag}$, K_2AgJ_3 И AgJ

И. В. Недзвецкая

Исследованы спектры возбуждения поликристаллического AgJ , спектры поглощения и возбуждения комплексного соединения K_2AgJ_3 и фосфора $KJ\text{-Ag}$ в зависимости от условий изготовления. Измерения проводились при температуре $77^\circ K$ в области длин волн $200 \div 430$ нм. Сопоставление спектров поглощения и возбуждения показало, что наблюдаемые полосы люминесценции фосфора $KJ\text{-Ag}$, по-видимому, не могут быть приписаны отдельным ионам серебра, замещающим ионы калия в регулярных узлах решетки KJ . Возникновение люминесценции в фосфоре $KJ\text{-Ag}$ связано, вероятно, с процессом формирования в кристалле комплексного соединения.

В наших предыдущих работах [1, 2] сообщалось о спектрах излучения фосфора $KJ\text{-Ag}$ и обсуждалась зависимость люминесценции этого фосфора от условий изготовления. Было высказано предположение, что люминесценция фосфора $KJ\text{-Ag}$ связана с включением фазы люминесцирующего соединения K_2AgJ_3 и микродефектов, предшествующих ее образованию.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров поглощения и возбуждения люминесценции фосфора $KJ\text{-Ag}$, двойной соли K_2AgJ_3 и AgJ , поскольку не исключено, что фаза AgJ также может присутствовать в фосфоре. Измерения проводились при температуре $77^\circ K$ в области длин волн $200 \div 430$ нм.

Поглощение AgJ подробно описано в литературе. В длинноволновой области спектра поглощения наблюдаются два экситонных пика вблизи 430 и 330 нм, расстояние между которыми соответствует спин-орбитальному расщеплению валентной зоны. Для кубической и гексагональной кристаллических модификаций AgJ положение пиков несколько различно. В более коротковолновой области наблюдаются полосы поглощения с максимумами 240 и 190 нм [3].

В спектре люминесценции AgJ при низких температурах наблюдаются узкие полосы на краю поглощения в области 430 нм, приписанные экситонам, и ряд широких более длинноволновых полос [4].

Данные о спектрах возбуждения AgJ в литературе отсутствуют. Нами измерены спектры возбуждения экситонной люминесценции и полосы 450 нм подистого серебра, полученного осаждением из раствора. Образцы обладали несколько различной люминесценцией, так как, по-видимому, представляли собой смесь кубической и гексагональной модификаций в различном соотношении [5]. Как видно из рис. 1, а, спектр возбуждения люминесценции AgJ содержит полосы 195 и 240 нм, близкие к коротковолновым полосам поглощения [3]. Вблизи полосы поглощения 330 нм никакой структуры в спектре возбуждения не наблюдается. На некоторых образцах для полосы люминесценции 426 нм нам удавалось измерить узкие полосы возбуждения с максимумами 418 и 421 нм, непосредственно примыкающие к экситонной люминесценции (рис. 1, б).

Спектры поглощения и возбуждения люминесценции двойной соли K_2AgJ_3 ранее не исследовались. Спектр люминесценции приведен в работе [1]. В настоящей работе поглощение K_2AgJ_3 исследовалось на кристал-

лах, полученных при медленном охлаждении раствора, насыщенного по КJ и AgJ. Для контроля состава образцов проводился количественный анализ. Прозрачные в толстом слое желтоватые кристаллы двойной соли частично разлагаются под действием влаги, а также в результате продолжительного и интенсивного облучения ультрафиолетовым и видимым светом. При этом на поверхности образцов появляется пленка AgJ. Поэтому все измерения проводились на свежeverащенных кристаллах, и во время съемок спектров поглощения образец помещался за выходной щелью моно-

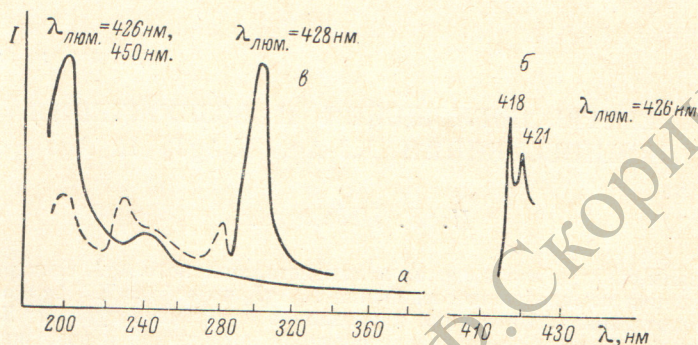


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции AgJ (а, б) и K_2AgJ_3 (с) при 77° К.

хроматора. В спектре поглощения K_2AgJ_3 (рис. 2, а) наблюдаются две ступеньки или размытые полосы с максимумами вблизи 310 и 420 нм, расстояние между которыми соответствует спин-орбитальному расщеплению иона иода.

В спектре возбуждения узких полос люминесценции (420 ÷ 428 нм) свежeverащенных кристаллов K_2AgJ_3 наблюдалась одна полоса с максимумом 300 нм (рис. 1, в). У некоторых кристаллов в спектре возбуждения присутствуют также более коротковолновые максимумы (штриховая кривая на рис. 1, в). Эти полосы возникают у всех образцов в результате длительного хранения или облучения, при этом полоса 300 нм уменьшается, либо совсем исчезает. Первоначальный вид спектра восстанавливается, и полоса 300 нм резко возрастает по интенсивности, если обмыть кристалл раствором КJ, удаляющим пленку AgJ. Поэтому полосы в области 220 ÷ 280 нм следует отнести к продуктам распада K_2AgJ_3 , т. е. иодистому серебру и иодистому

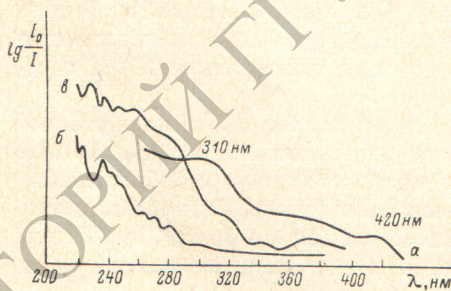


Рис. 2. Спектры поглощения K_2AgJ_3 (а) и монокристаллов КJ — 0.01 М% AgJ (б) и КJ — 0.2 М% AgJ (с), хранившихся около двух лет (77° К).

калию, люминесценция которых расположена в области люминесценции двойной соли. Спектры поглощения и люминесценции двойной соли и AgJ похожи, но их спектры возбуждения оказались различными. Это дает возможность однозначно решить, проявляется ли в спектре образца люминесценция комплексной соли или AgJ.

Спектр поглощения фосфора КJ-Ag исследовался в работах [6-9], результаты которых несколько различаются. Так, авторы работы [6] наблюдали при 8.5° К полосы 225, 238, 250 и 258 нм, которые приписали по аналогии с другими щелочно-галогидными кристаллами, активированными серебром, переходам $4d^{10} - 4d^9 5s$ в ионе Ag^+ (т. е. так называемым основным центрам). Кроме того, они наблюдали полосу 272 нм, которую отнесли к парным центрам $(Ag^+)_2$. Авторы работы [9] обнаружили пики

225.4 и 245 нм. На основании исследования температурной зависимости спектров поглощения они заключили, что эти полосы связаны с переносом электрона к иону Ag^+ от соседнего иона J^- . В работе [7] наблюдался ряд длинноволновых максимумов 244, 263 и 283 нм, а в работе [8] максимумы 240 и 260 нм.

В работе [1] было показано, что люминесценция KJ-Ag , наблюдаемая при низких температурах, сложно зависит от условий изготовления в соответствии со сложностью фазовой диаграммы системы KJ-AgJ [10]. Сразу после высокотемпературного отжига образцы с малыми концентрациями не люминесцируют. Согласно [1], смеси порошков KJ и AgJ нужно прогреть при температуре выше 300°C , а затем быстро охладить, чтобы избежать распада полученного твердого раствора. Кроме того, для возникновения люминесценции образцы необходимо выдерживать на воздухе при температурах, лежащих в области стабильности люминесцирующего соединения K_2AgJ_3 (ниже 130°C). Если выдерживать образцы при комнатной температуре в спектре люминесценции с малыми концентрациями серебра, появляется одна полоса люминесценции 414 нм с колебательной структурой [2]. С ростом концентрации активатора полоса 414 нм постепенно исчезает, появляются узкие полосы фазы соединения K_2AgJ_3 420 ÷ 430 нм и более длинноволновые широкие полосы. Прогрев образцов при $60\text{--}130^\circ\text{C}$ усиливает полосы K_2AgJ_3 . На монокристаллах наблюдаются аналогичные явления, но все процессы происходят медленнее. В настоящей работе было проведено исследование влияния условий обработки фосфора KJ-Ag на спектры поглощения и возбуждения люминесценции.

Мы исследовали спектры поглощения монокристаллов с концентрацией серебра 0.001—0.2 М% в расплаве, имеющих различную термическую предысторию. Выяснилось, что на спектры поглощения сильно влияют содержание серебра и время хранения образца. Спектры поглощения монокристаллов с малыми концентрациями серебра, измеренные сразу после медленного охлаждения кристалла от температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$, близки к данным [6]. В спектре наблюдаются полосы серебра, приписываемые основным центрам. Такие образцы не люминесцируют. После длительного хранения образцов, кроме полос в области $200\text{--}272$ нм, в спектре появляются слабые более длинноволновые максимумы 282 и 305 нм (рис. 2, б). С ростом концентрации активатора в кристалле поглощение в длинноволновой части спектра усиливается и появляются новые полосы 325 и 380 нм (рис. 2, в). Сопоставляя спектр поглощения таких фосфоров со спектром поглощения K_2AgJ_3 (рис. 2, а), можно предположить, что рост поглощения в длинноволновой части связан с процессом формирования в кристалле фазы этой соли. После длительного хранения у кристаллов с большой концентрацией активатора наблюдается слабая бесструктурная полоса люминесценции в области $400\text{--}410$ нм, о которой сообщалось в работе [2]. После повторного прогрева таких кристаллов при температуре около 300°C и хранения их на воздухе в спектре люминесценции появляется обычная полоса 414 нм с колебательной структурой. Спектр поглощения при этом существенно не меняется: положение максимумов остается прежним, лишь несколько возрастает поглощение в области $250\text{--}380$ нм.

Спектры возбуждения люминесценции фосфора KJ-Ag в литературе подробно не описаны. В работе [11] указаны максимумы возбуждения для полосы люминесценции 410 нм, но они не согласуются со спектром активаторного поглощения. Мы исследовали спектры возбуждения в основном на порошках, так как на порошках особенно отчетливо проявлялась зависимость спектров люминесценции от условий изготовления фосфора. Спектры возбуждения оказались столь же чувствительными к условиям изготовления, как и спектры люминесценции. На рис. 3 представлены полоса люминесценции 414 нм (б) и соответствующий ей спектр возбуждения (а) для образца с концентрацией серебра 0.1 М%, прогретого при 320°C и хранившегося больше года. Спектральная область возбуждения полосы 414 нм простирается от 220 до 400 нм. Люминесценция эффективно возбуждается в области слабых длинноволновых полос поглощения. В спектре воз-

буждения четко выделяются максимумы 250, 320 и 380 нм. Соотношение интенсивностей компонент тонкой структуры полосы 414 нм не зависит от длины волны возбуждающего света. Спектр возбуждения бесструктурной коротковолновой полосы люминесценции 400–410 нм, измеренный для монокристалла (рис. 3, в), в основных чертах совпадает со спектром возбуждения полосы 414 нм, что, вероятно, объясняется сходством природы центров свечения. На рис. 4 представлены спектр возбуждения (а) и люминесценции (б) фосфора КJ—0.1 М% AgJ, ранее прогретого при 320°С (и имевшего спектры, изображенные на рис. 3а, б), а затем дополнительно прогретого при температуре 130°С и выдержанного на воздухе при комнатной температуре. При этом в спектре люминесценции пропадает полоса 414 нм и появляются полосы в области 430 нм, близкие к полосам люминесценции AgJ и K₂AgJ₃. Как видно из рис. 4, в спектре возбуждения образца

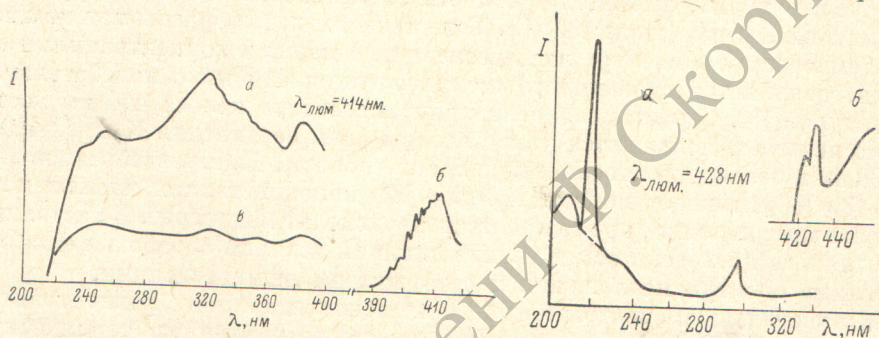


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) фосфора КJ — 0.1 М% AgJ, прогретого при 320°С и спектр возбуждения (в) монокристалла КJ — 0.2 М% AgJ, хранившегося около двух лет (77° К).

Рис. 4. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) того же образца (при 77° К), спектры которого приведены на рис. 3, а, б, но после дополнительной обработки (прогрев при 130°С).

появляется полоса 300 нм, характерная для спектра возбуждения соли K₂AgJ₃.¹ Сопоставляя спектры рис. 4 со спектрами возбуждения чистого AgJ и соли K₂AgJ₃ (рис. 1, а и б) можно заключить, что люминесценция 428 нм принадлежит фазе соли K₂AgJ₃, выпавшей в фосфоре при этих условиях. Пик 220 нм близок к максимуму экситонной полосы поглощения чистого КJ, но при возбуждении в полосе 220 нм в спектре люминесценции присутствует не только полоса чистого КJ, лежащая в исследуемой области, но также и узкие полосы фосфора. Возможно, что фосфор возбуждается в результате реабсорбции излучения КJ. На рис. 3, а, б и 4, а, б приведены два крайних случая спектров фосфора КJ—Ag. Обычно спектр имеет более сложный вид; в люминесценции наблюдаются как полоса 414 нм, так и полосы в области люминесценции фазы 430 нм, что соответственно приводит к усложнению спектров возбуждения. Анализ влияния условий изготовления на спектры возбуждения и люминесценции AgJ, K₂AgJ₃ и КJ—Ag показывает, что в фосфоре КJ—Ag легко происходит перераспределение активатора, что, вероятно, связано с большим коэффициентом диффузии ионов серебра в КJ и с хорошей способностью КJ и AgJ к комплексообразованию.

Имеющиеся в литературе данные о фосфоре КJ—Ag относятся в основном к спектрам поглощения отожженных кристаллов с малыми концентрациями. Поглощение в таких кристаллах приписывается отдельным ионам Ag⁺, замещающим ионы К⁺ в регулярных узлах решетки [6], т. е. основным центрам. Согласно нашим наблюдениям, образцы, имеющие только полосы поглощения основных центров, не люминесцируют. Наиболее коротковолновые полосы люминесценции КJ—Ag (в области 400–414 нм) не

¹ О появлении полосы 300 нм в электролитически окрашенном кристалле КJ—Ag сообщается в работе [8].

могут быть приписаны основным центрам. Люминесценция у фосфора по-
является одновременно с появлением длинноволновых полос поглощения
и имеет основные максимумы возбуждения в области этих полос. В отличие
от хорошо изученных фосфоров $KCl-Ag$ и $NaCl-Ag$ и др., для которых по-
казано, что ионы активатора, замещающие катионы основания, являются
центрами люминесценции, за люминесценцию в фосфоре $KJ-Ag$ ответ-
ственны, вероятно, только так называемые дополнительные центры. Воз-
можно, что в этом фосфоре они представляют собой междоузельные ионы
 Ag^+ . Ион серебра, расположенный в междоузлии решетки иодистого ка-
лия, имеет тетраэдрическое анионное окружение, причем размеры такого
тетраэдра совпадают с размерами тетраэдров AgJ_4 , образующих анионные
цепи двойных солей. Агрегаты таких дефектов будут представлять собой
уже микровключения соли K_2AgJ_3 . Это естественно объясняет наблюдае-
мую зависимость люминесцентных свойств фосфора от условий изготовле-
ния, соответствующих условиям образования и распада двойных солей,
существующих в системе $KJ-AgJ$.

В заключение автор приносит глубокую благодарность Н. И. Ивановой
за руководство работой.

Литература

- [1] Н. И. Иванова, И. В. Недзвецкая. *Опт. и спектр.*, 25, 776, 1968.
- [2] Н. И. Иванова, И. В. Недзвецкая. *Опт. и спектр.*, 28, 1175, 1970.
- [3] M. Cardona. *Phys. Rev.*, 129, 69, 1963.
- [4] В. А. Архангельская, П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, 2, 107,
1957; К. Ф. Лидер, Б. В. Новиков. *Вестн. ЛГУ*, 10, вып. 2, 1963.
- [5] C. R. Berry. *Phys. Rev.*, 161, 848, 1967.
- [6] K. Füssgaenger, W. Martienssen, H. Bilz. *Phys. Stat. Sol.*,
12, 383, 1962.
- [7] Р. И. Гиндина. *Тр. ИФА АН ЭССР*, 8, 68, 1958.
- [8] V. Tora, M. Votéz. *Phys. Stat. Sol.*, 9, K123, 1965.
- [9] K. Kojima, M. Sakura, T. Kojima. *J. Phys. Soc. Japan*, 24, 815,
1968.
- [10] J. N. Bradley, P. D. Greene. *Trans. Farad. Soc.*, 62, 2069, 1966.
- [11] Б. Д. Лобанов. *Изв. ВУЗ'ов*, 9, 132, 1069.

Поступило в Редакцию 3 февраля 1972 г.