

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
В РАСТВОРАХ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ТЕЛЛУРА

М. У. Белый, И. Я. Кушниренко и А. Б. Леонтьев

В температурном интервале $77\text{--}160^\circ\text{K}$ изучен квантовый выход люминесценции водных растворов HCl и LiCl с примесью ионов Te^{4+} . Установлено, что при понижении температуры выход излучения плавно возрастает, причем в пределах одной электронно-колебательной полосы поглощения он не зависит от длины волны возбуждающего света, а при возбуждении в разных полосах абсорбции — существенно различен. На основании полученных экспериментальных результатов определены некоторые параметры, характеризующие центры эмиссии в таких системах: энергию активации безызлучательных переходов, постоянную тушения люминесценции, начало и конец теплового тушения и др. Показано, что тепловое тушение осуществляется в основном за счет безызлучательных переходов через активационный барьер.

К настоящему времени довольно полно исследовано температурное тушение люминесценции в щелочно-галогидных кристаллофосфорах, активированных ртутеподобными ионами тяжелых элементов $[1\text{--}6]$, но для аналогичных по составу растворов это явление изучено еще недостаточно. Лишь для некоторых растворов таллия и свинца в работах $[7, 8]$ была изучена зависимость квантового выхода излучения в температурном интервале $77\text{--}370^\circ\text{K}$, что позволило определить ряд важных параметров и сделать некоторые новые выводы о структуре центров люминесценции и механизме безызлучательных переходов в таких системах. В настоящей работе мы продолжили подобные исследования, распространив их на стеклообразные растворы HCl и LiCl , активированные ионами Te^{4+} (концентрация HCl и LiCl составляла $7,6$ моль/л, а ионов Te^{4+} — $1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л).

Растворы $\text{HCl}\text{--}\text{Te}^{4+}$ и $\text{LiCl}\text{--}\text{Te}^{4+}$ характеризуются значительным тепловым тушением и поэтому при комнатной температуре не люминесцируют, но при низких температурах ($97\text{--}77^\circ\text{K}$) они способны интенсивно излучать $[9]$. Спектры их являются структурными и при 77°K состоят из нескольких сильно перекрывающихся между собой компонент: $14\,250$, $15\,100$, $15\,900$, $16\,550$, $17\,100$ и $17\,700\text{ см}^{-1}$, соотношение интенсивностей между которыми существенно зависит от частоты возбуждающего света (рис. 1, а). Спектры поглощения этих систем также являются сложными и при 77°K состоят из ряда отчетливо выраженных полос с $\nu_{\text{max}} = 26\,600$, $33\,100$ и $40\,800\text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

При исследовании спектров возбуждения было установлено, что три длинноволновые компоненты излучения ($14\,250$, $15\,100$ и $15\,900\text{ см}^{-1}$) возбуждаются преимущественно в длинноволновой полосе абсорбции $[10]$ с $\nu_{\text{max}} = 26\,600\text{ см}^{-1}$ и частично в области коротковолновой полосы с $\nu_{\text{max}} = 33\,100\text{ см}^{-1}$, что объясняется частичным перекрытием соответствующих полос поглощения. Коротковолновые же полосы эмиссии ($16\,550$, $17\,100$ и $17\,700\text{ см}^{-1}$) возбуждаются в основном в полосе абсорбции с $\nu_{\text{max}} = 33\,100\text{ см}^{-1}$ и частично в области полосы с $\nu_{\text{max}} = 26\,600\text{ см}^{-1}$. Причем соответствующие полосы поглощения в спектрах возбуждения оказываются расщепленными на три компоненты $[10, 11]$ (рис. 2).

В работах $[9\text{--}14]$ доказано, что люминесценция растворов галогидных солей с примесью ионов тяжелых элементов является внутрицентральной.

При этом отдельные полосы абсорбции, эмиссии и возбуждения сопоставляются с определенными переходами внутри свободного иона активатора. В случае растворов HCl-Te^{4+} и LiCl-Te^{4+} длинноволновая полоса поглощения с $\nu_{\text{max}}=26\ 600\ \text{см}^{-1}$ (ее сила осциллятора $f_a=0.012$) приписывается переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, а полоса с $\nu_{\text{max}}=33\ 400\ \text{см}^{-1}$ (сила осциллятора $f_b=0.187$) — переходу $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в ионе Te^{4+} [10]. Сопряженные же с ними полосы излучения приписываются обратным внутрицентровым переходам:

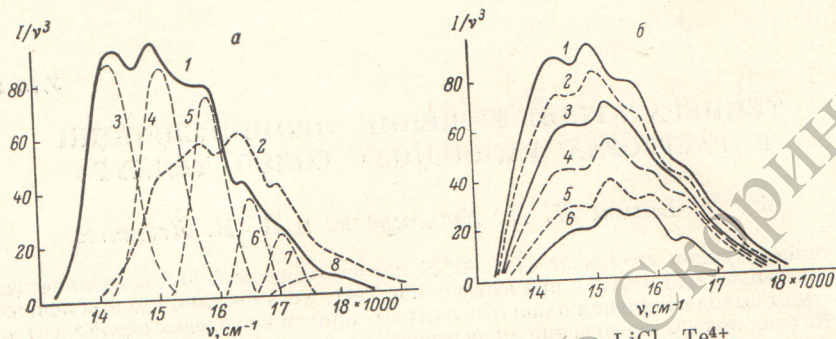


Рис. 1. Спектры люминесценции раствора LiCl-Te^{4+} . а — в зависимости от $\lambda_{\text{возб}}$ при 77°K : 1 — 366, 2 — 313 нм, кривые 3—8 — разложение кривой 1 с помощью гауссовой функции; б — в зависимости от температуры: 1 — 77, 2 — 83, 3 — 88, 4 — 95, 5 — 109, 6 — 118° К; $\lambda_{\text{возб}}=366$ нм.

три длинноволновые компоненты эмиссии ($14\ 250$, $15\ 100$ и $15\ 900\ \text{см}^{-1}$), сопоставляются с переходом $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$, а три коротковолновые ($16\ 550$, $17\ 100$ и $17\ 700\ \text{см}^{-1}$) — с переходом $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ в ионе Te^{4+} , энергетические термы которого 3P_1 и 1P_1 претерпели расщепление на три подуровня в поле стеклообразного раствора. Причины такого расщепления проанализированы в работах [10, 14].

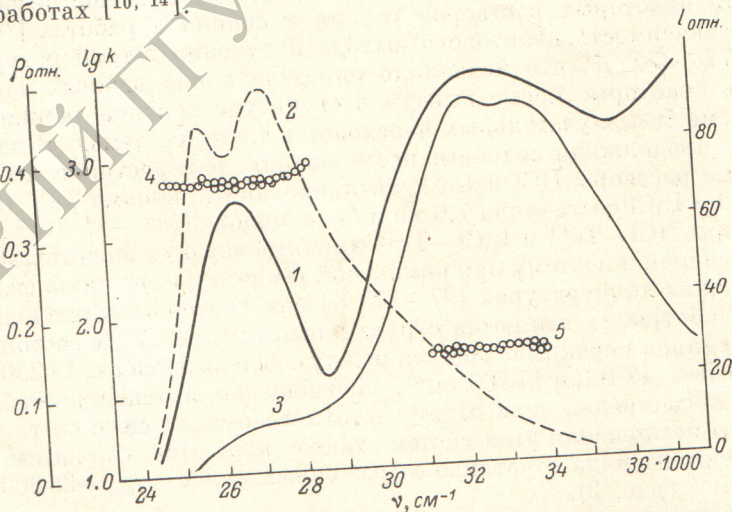


Рис. 2. Спектр поглощения (1), возбуждения длинноволновой (2), фильтр КС-17) и коротковолновой (3, фильтры ЖС-18+СЗС-8) полос люминесценции и зависимость ρ_1 (4) и ρ_2 (5) от частоты возбуждающего света раствора HCl-Te^{4+} при 77°K .

При повышении температуры от 77 до 170°K отдельные компоненты эмиссии, незначительно смещаясь в коротковолновую область, существенно уменьшаются по интенсивности [10]. Последнее можно видеть из рис. 1, б, где представлены спектры люминесценции LiCl-Te^{4+} при нескольких температурах. По таким спектрам при помощи методики, описанной в работе [15], и были рассчитаны квантовые выходы эмиссии растворов HCl-Te^{4+} и LiCl-Te^{4+} .

Так как излучение рассматриваемых систем происходит из двух возбужденных уровней (3P_1 и 1P_1), то интересно было изучить зависимости $\rho = f(T)$ при возбуждении в различных электронно-колебательных полосах поглощения. Соответствующие результаты измерений представлены на рис. 3, а и 4, а. (Относительная ошибка измерений при этом не превышала

15% от определяемой величины). Анализ этих результатов показывает, что при возбуждении в длинноволновой полосе абсорбции ($\lambda_{\text{возб.}} = 366$ нм) выход всегда несколько больше, чем при возбуждении в коротковолновой полосе ($\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм), кроме того, в первом случае полное тушение люминесценции наблюдается при более высоких температурах, чем во втором.

Следует отметить, что квантовый выход эмиссии рассматриваемых рас-

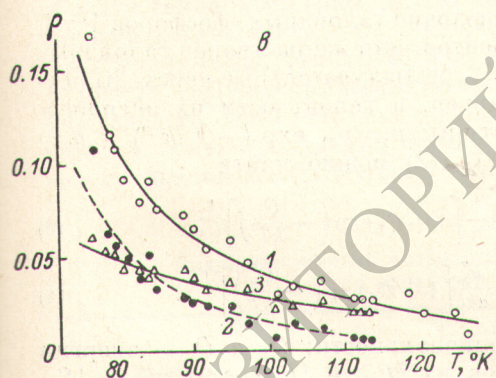
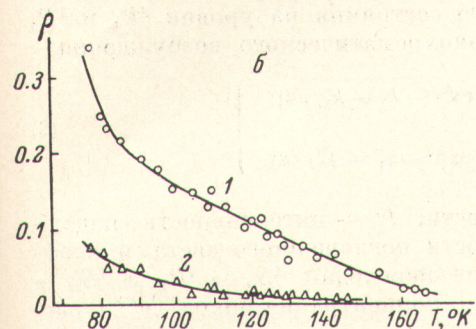
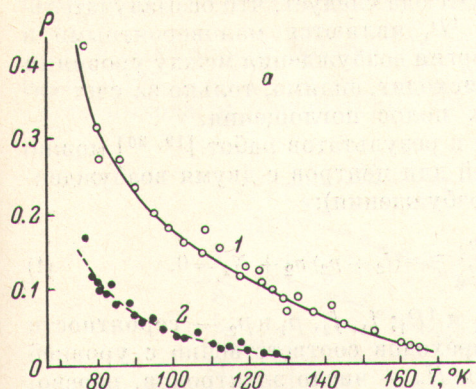


Рис. 3. Зависимость суммарного (а) и соответствующих отдельным переходам (б, в) квантовых выходов излучения раствора $\text{HCl}-\text{Te}^{4+}$ от температуры.

а — 1 — $\lambda_{\text{возб.}} = 366$ нм, 2 — $\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм;
б — $\lambda_{\text{возб.}} = 366$ нм, 1 — ρ_1 , 2 — ρ_2 ; в —
 $\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм, 1 — ρ , 2 — ρ_1 , 3 — ρ_2 .

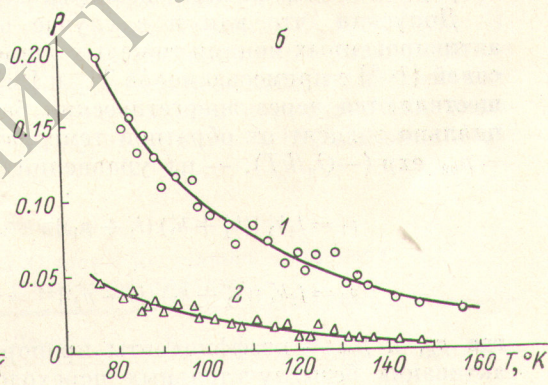
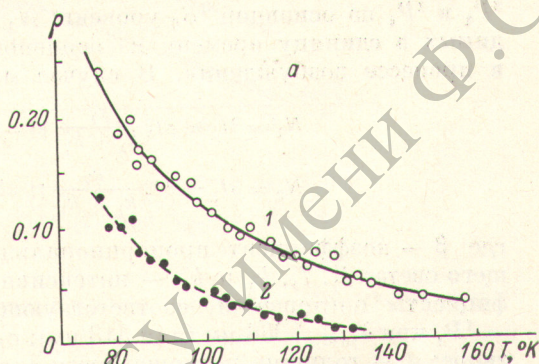


Рис. 4. Зависимость суммарного (а) и соответствующих отдельным переходам (б) квантовых выходов люминесценции раствора $\text{LiCl}-\text{Te}^{4+}$ от температуры.

а — 1 — $\lambda_{\text{возб.}} = 366$ нм, 2 — $\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм,
б — $\lambda_{\text{возб.}} = 366$ нм, 1 — ρ_1 , 2 — ρ_2 .

творов практически не зависит от частоты возбуждающего света в пределах каждой электронно-колебательной полосы поглощения. Последнее установлено нами на примере раствора $\text{HCl}-\text{Te}^{4+}$ как при 77, так и при 93° К (рис. 2; зависимость квантового выхода от $\lambda_{\text{возб.}}$ измерялась согласно методике, описанной в работах [16, 17]). Такая зависимость показывает, что за время жизни центра в возбужденном состоянии успевает установиться равновесное распределение центров люминесценции по запасам колебательной энергии системы, и этот процесс не сопровождается безызлучатель-

ными переходами [1-4, 18]. Но за это же время термодинамическое равновесие между возбужденными уровнями 3P_1 и 1P_1 не успевает установиться, об этом свидетельствуют следующие экспериментальные факты: а) спектры излучения зависят от частоты возбуждающего света (рис. 1); б) полосы эмиссии, соответствующие переходам ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ и ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$, имеют различные спектры возбуждения (рис. 2). Отсюда следует, что безызлучательные переходы между уровнями 3P_1 и 1P_1 являются маловероятными и ими можно пренебречь. Передача же энергии возбуждения между уровнями 3P_1 и 1P_1 (при $\lambda_{\text{возб.}} = 366$ и 313 нм) происходит, видимо, только за счет частичного перекрытия соответствующих полос поглощения.

На основании этих закономерностей и результатов работ [19, 20] можно записать следующую систему уравнений для центров с двумя возбужденными уровнями (при стационарном возбуждении):

$$\frac{dn_1}{dt} = -(f_1 + p_1)n_1 + N_1 = 0, \quad \frac{dn_2}{dt} = -(f_2 + p_2)n_2 + N_2 = 0, \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — населенности уровней 3P_1 и 1P_1 ; f_1, f_2, p_1 и p_2 — вероятности излучательных и безызлучательных переходов соответственно с уровней 3P_1 и 1P_1 на основной 1S_0 -уровень; N_1 и N_2 — число электронов, переводимых в единицу времени из основного состояния на уровни 3P_1 и 1P_1 в процессе возбуждения. В случае монохроматического возбуждения

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \beta I'_\lambda = \beta I_\lambda^0 \frac{k'_\lambda}{k'_\lambda + k''_\lambda} [1 - \exp(-k'_\lambda - k''_\lambda) cd]; \\ N_2 &= \beta I''_\lambda = \beta I_\lambda^0 \frac{k''_\lambda}{k'_\lambda + k''_\lambda} [1 - \exp(-k'_\lambda - k''_\lambda) cd], \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где β — коэффициент пропорциональности; I_λ^0 — интенсивность падающего света; $I'_\lambda, I''_\lambda, k'_\lambda$ и k''_λ — интенсивности поглощенного света и коэффициенты поглощения, соответствующие переходам ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ и ${}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ при $\lambda_{\text{возб.}} = 366$ нм (или 313 нм); c — концентрация ионов Te^{4+} в растворе; d — толщина поглощающего слоя.

Допуская, что как и в случае щелочно-галоидных фосфоров [1-4], активированных ионами тяжелых элементов, или же растворов галоидных солей [7, 8] с примесью ионов Tl^+ и Pb^{2+} , безызлучательные переходы осуществляются через энергетический барьер, а вероятности их экспоненциально зависят от обратной температуры: $p_1 = p_{01} \exp(-Q_1/kT)$ и $p_2 = p_{02} \exp(-Q_2/kT)$, — из уравнений (1), (2) можно найти

$$p_1 = f_1 k'_\lambda [(k'_\lambda + k''_\lambda) (f_1 + p_1)]^{-1} = \frac{1}{\alpha} \left[1 + C_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{kT}\right) \right]^{-1}; \quad (3)$$

$$p_2 = f_2 k''_\lambda [(k'_\lambda + k''_\lambda) (f_2 + p_2)]^{-1} = \frac{k''_\lambda}{\alpha k'_\lambda} \left[1 + C_2 \exp\left(-\frac{Q_2}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (4)$$

где p_{01} и p_{02} — коэффициенты пропорциональности; Q_1 и Q_2 — энергии активации безызлучательных переходов из 3P_1 - и 1P_1 -состояний в 1S_0 ; k — постоянная Больцмана; $\alpha = k'_\lambda + k''_\lambda / k'_\lambda$ — постоянная, которую находят по спектрам поглощения; $C = p_{01}/f_1$ и $C_2 = p_{02}/f_2$ — постоянные тушения люминесценции; ρ_1 и ρ_2 — выход эмиссии, соответствующий излучательным переходам ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ и ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$. При этом суммарный выход равен $\rho = \rho_1 + \rho_2$.

Зная экспериментальные зависимости $\rho_1 = f(T)$ и $\rho_2 = f(T)$, можно проверить справедливость формул (3), (4) и определить некоторые параметры (Q_1, Q_2, C_1, C_2 и др.) центров люминесценции. Для этого с помощью гауссовой функции в спектрах эмиссии выделяли компоненты, что соответствуют переходам ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ и ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$, находили отношение площадей под ними и по отношению к зависимости $\rho = f(T)$ определяли значения выходов для каждого излучательного перехода. (Так как термы 3P_1 и 1P_1 в поле стеклообразного раствора расщеплены на три подуровня, то величины ρ_1 и ρ_2 характеризуют общее число излученных квантов из этих подуровней). Результат такого разделения для одного из спектров эмиссии $\text{LiCl}-\text{Te}^{4+}$

приведен на рис. 1, а, а соответствующие зависимости $\rho_1=f(T)$ и $\rho_2=f(T)$ — на рис. 3, б, в и 4, б. Из рис. 3, 4 видно, что при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения ($\lambda_{\text{возб.}}=366$ нм) ρ_1 всегда больше и возрастает с понижением температуры быстрее, чем ρ_2 . При возбуждении же в коротковолновой полосе абсорбции ($\lambda_{\text{возб.}}=313$ нм) ρ_1 несколько меньше ρ_2 в области высоких температур, но больше его в области $77 \div 85^\circ \text{K}$.

О применимости формул (3), (4) для описания экспериментальных зависимостей $\rho_1=f(T)$ и $\rho_2=f(T)$ свидетельствует прямолинейная зависимость выхода от температуры, представленная в координатах $\ln[(1/\rho_1) - \alpha]$

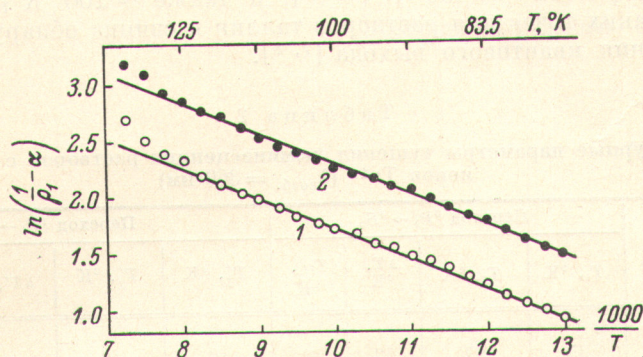


Рис. 5. Зависимость $\ln\left(\frac{1}{\rho_1} - \alpha\right)$ от T^{-1} растворов HCl-Te^{4+} (1) и LiCl-Te^{4+} (2) при $\lambda_{\text{возб.}}=366$ нм.

и $\ln\left[\left(1/\rho_2\right) - \frac{k'_\lambda}{k''_\lambda} \alpha\right]$ от T^{-1} . Такие зависимости действительно имеют место для рассматриваемых растворов практически во всей исследуемой области температур (рис. 5). По наклону этих прямых можно определить энергии активации Q_1 и Q_2 , а также постоянные тушения C_1 и C_2 (табл. 1). Интересно, что параметры Q_1 и Q_2 для обоих растворов при одних и тех же условиях возбуждения практически совпадают и не зависят от частоты возбуждающего света. Но для разных излучательных переходов эти величины несколько различны, причем для переходов ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ значения энергии активации всегда больше, чем для ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$.

Таблица 1

Значения энергии активации Q (эв) и постоянной тушения C для растворов с примесью теллура

Раствор	$\lambda_{\text{возб.}}, \text{нм}$	Переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$		Переход ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$	
		Q_1	C_1	Q_2	C_2
HCl-Te^{4+}	366	0.024	65	0.012	43
	313	0.034	28	0.017	220
	253.7	—	—	0.015	480
LiCl-Te^{4+}	366	0.024	164	0.010	140
	313	0.031	46	0.014	320
	253.7	—	—	0.016	760

Результаты, представленные в табл. 1, убедительно показывают, что центры люминесценции в растворах галоидных солей теллура характеризуются малой стабильностью. Вследствие этого их спектры излучения сильно деформируются как при изменении температуры, так и других внешних условий.

Зная величины Q_1 и Q_2 , C_1 и C_2 , можно определить начало T_1 и конец T_2 температурного тушения, величину интервала этого тушения $\Delta T = T_2 - T_1$ и температуру полуспада $T_{1/2} = 1/2 (T_1 + T_2)$ для обоих излучательных переходов [1-4]. Соответствующие величины для растворов HCl — Te^{4+} и LiCl — Te^{4+} приведены в табл. 2. Анализ этих результатов показывает, что растворы галоидных солей и кислот с примесью ионов Te^{4+} характеризуются значительным температурным тушением, причем это явление сильнее выражено для коротковолновых полос излучения, чем для длинноволновых [10]. Рассматриваемые системы, к сожалению, практически не люминесцируют в температурной области, где находятся структурные точки растворителя ($\sim 150^\circ \text{K}$ [21, 22], а также $\sim 200^\circ \text{K}$ [12]). А ведь в области таких точек для растворов таллия и свинца обнаружены сложные изменения квантового выхода [7, 8].

Таблица 2

Температурные параметры тушения люминесценции растворов с примесью ионов Te^{4+} ($\lambda_{\text{возб.}} = 366 \text{ нм}$)

Раствор	Переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$				Переход $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$			
	$T_1, ^\circ\text{K}$	$T_2, ^\circ\text{K}$	$\Delta T, ^\circ\text{K}$	$T_{1/2}, ^\circ\text{K}$	$T'_1, ^\circ\text{K}$	$T'_2, ^\circ\text{K}$	$\Delta T', ^\circ\text{K}$	$T'_{1/2}, ^\circ\text{K}$
HCl — Te^{4+}	35	87	52	61	16	47	31	31.5
LiCl — Te^{4+}	35	79	44	57	14	36	22	25

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать некоторые выводы и о механизме теплового тушения. Принимая во внимание, что $\rho_1(\nu_{\text{возб.}}) = \text{const}$ и $\rho_2(\nu_{\text{возб.}}) = \text{const}$ при 77 и 93°K в пределах одной электронно-колебательной полосы абсорбции, а также $Q_1(\nu_{\text{возб.}}) \approx \text{const}$ и $Q_2(\nu_{\text{возб.}}) \approx \text{const}$, можно утверждать, что как и в случае растворов таллия и свинца [7], туннельные безызлучательные переходы [23] для стеклообразных растворов галоидных солей теллура являются несущественными, а основную роль играют, по-видимому, лишь термически активированные («черезбарьерные») безызлучательные переходы. Оптическое тушение [24] для данных систем также маловероятно, так как при одних и тех же условиях возбуждения с понижением температуры выход излучения существенно возрастает, стремясь к единице.

Литература

- [1] К. К. Шварц. Тр. ИФА АН ЭССР, 7, 157, 1958.
- [2] К. К. Шварц. Сб. «Материалы VII Совещания по люминесценции», 40. Изд. АН ЭССР, Тарту, 1959.
- [3] И. И. Калинин, К. К. Шварц. Уч. записки Латвийского госуниверситета им. П. Стучки, 20, вып. 3, 195, 1958.
- [4] К. К. Шварц, Г. К. Вале, Б. Я. Зунде. Тр. ИФА АН ЭССР, 12, 77, 1960.
- [5] Л. А. Ребане. Тр. ИФА АН ЭССР, 15, 56, 1961.
- [6] Ч. Б. Луцик, Н. Е. Луцик, К. К. Шварц. Опт. и спектр., 9, 215, 1960.
- [7] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко, Г. П. Шеремет. Опт. и спектр., 27, 90, 1969.
- [8] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко, Г. П. Шеремет. Укр. физ. ж., 14, 1798, 1969.
- [9] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко. Тр. II Всесоюз. совещ. по физике щелочно-галоидных кристаллов. Сб. «Физика щелочно-галоидных кристаллов», 164. Рига, 1962.
- [10] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко. Укр. физ. ж., 9, 1248, 1964.
- [11] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко. Опт. и спектр., 20, 101, 1966.
- [12] М. У. Белый, Б. А. Охрименко. Укр. физ. ж., 9, 1059, 1964; 9, 1068, 1964.
- [13] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 661, 1963; 29, 387, 1965.
- [14] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко. Укр. физ. ж., 9, 1306, 1964.

- [15] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко. Вісн. Київ. універ., 4, сер. фіз. и хим., вып. 1, 9, 1961.
- [16] Ч. Б. Лушчик, Ф. Н. Зайтов. Тр. ИФА АН ЭССР, 4, 53, 1956.
- [17] Ф. Н. Зайтов. Опт. и спектр., 4, 102, 1958.
- [18] П. А. Суббота-Мельник, А. А. Шишовский. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 380, 1965.
- [19] Б. И. Степанов. Люминесценция сложных молекул. Изд. АН БССР, 1955.
- [20] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. Введение в теорию люминесценции, гл. 8. Изд. АН БССР, 1963.
- [21] J. E. Bertie, E. Whalley. J. Chem. Phys., 40, 1637, 1964; 40, 1646, 1964.
- [22] M. J. Taylor, E. Whalley. J. Chem. Phys., 40, 1660, 1964.
- [23] R. Kubo, B. Toyzawa. Progr. Theor. Phys., 13, 160, 1955.
- [24] C. Klick, D. Dexter, G. Russel. Phys. Rev., 100, 603, 1955.

Поступило в Редакцию 6 июля 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины