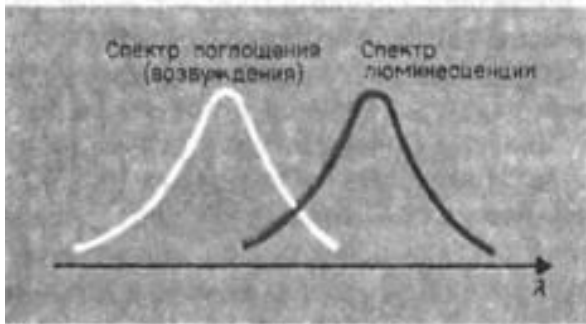


Люминесценция

Люминесценция — неравновесное излучение, избыточное при данной температуре над тепловым излучением тела и имеющее длительность, большую периода световых колебаний. Первая часть этого определения приводит к выводу, что люминесценция не является тепловым излучением, поскольку любое тело при температуре выше 0 К излучает электромагнитные волны, а такое излучение является тепловым. Вторая часть показывает, что люминесценция не является таким видом свечения, как отражение и рассеяние света, тормозное излучение заряженных частиц и т. д. Период световых колебаний составляет примерно 10^{-15} с, поэтому длительность, по которой свечение можно отнести к люминесценции, больше—примерно 10^{-10} с. Признак длительности свечения дает возможность отличить люминесценцию от других неравновесных процессов. В зависимости от способов возбуждения различают: **фотолюминесценцию** (под действием света), **рентгенолюминесценцию** (под действием рентгеновского излучения), **катодолюминесценцию** (под действием электронов), **электролюминесценцию** (под действием электрического поля), **радиолюминесценцию** (при возбуждении ядерным излучением, например α -излучением, нейтронами, протонами), **хемилюминесценцию** (при химических превращениях), **триболюминесценцию** (при растирании и раскалывании некоторых кристаллов, например сахара). По длительности свечения условно различают: **флуоресценцию** (10^{-8} с) и **фосфоресценцию** — свечение, продолжающееся заметный промежуток времени после прекращения возбуждения.

Стокс и Вавилов

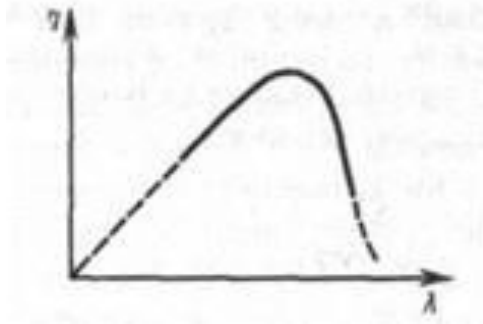


Первое количественное исследование люминесценции проведено более ста лет назад Дж. Стоксом (Дж. Стокс (1819—1903) — английский физик и математик), сформулировавшим в 1852 г. следующее правило: длина волны люминесцентного излучения всегда больше длины волны света, возбудившего его (рис.).

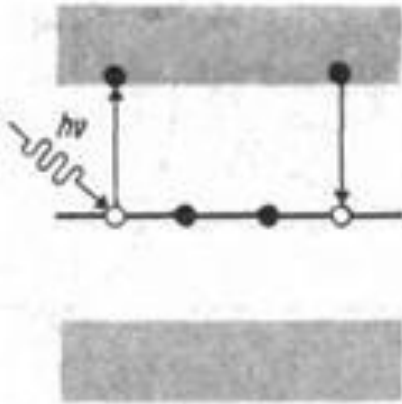
С квантовой точки зрения правило Стокса означает, что энергия падающего фотона частично расходуется на какие-то неоптические процессы, т. е.

$$h\nu = h\nu_{\text{люм}} + \Delta E, \quad \text{откуда} \quad \nu_{\text{люм}} < \nu \quad \text{или} \quad \lambda_{\text{люм}} > \lambda, \quad \text{что и следует из сформулированного правила.}$$

Основной энергетической характеристикой люминесценции является **энергетический выход**, введенный С. И. Вавиловым в 1924 г.— отношение энергии, излученной люминофором при полном высвечивании, к энергии, поглощенной им. Типичная для органических люминофоров зависимость энергетического выхода η от длины волны λ , возбуждающего света представлена на рис. Из рисунка следует, что η вначале растет пропорционально λ , а затем, достигая максимального значения, быстро спадает до нуля при дальнейшем увеличении λ (**закон Вавилова**). Величина энергетического выхода для различных люминофоров колеблется в довольно широких пределах, максимальное ее значение может достигать примерно 80 %.



Элементарный процесс



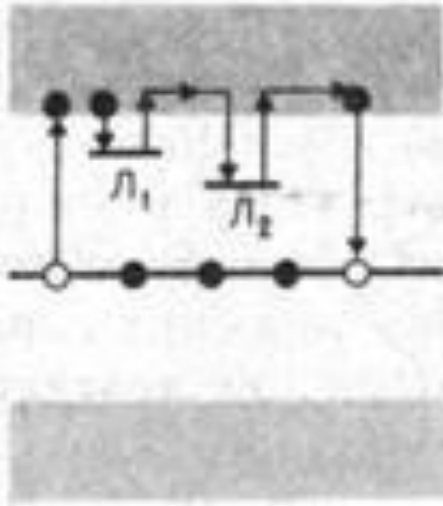
Твердые тела, представляющие собой эффективно люминесцирующие искусственно приготовленные кристаллы с чужеродными примесями, получили название **кристаллофосфоров**.

На примере кристаллофосфоров рассмотрим механизмы возникновения люминесценции с точки зрения зонной теории твердых тел. Между валентной зоной и зоной проводимости кристаллофосфора располагаются примесные уровни активатора (рис.).

При поглощении атомом активатора фотона с энергией электрон с примесного уровня переводится в зону проводимости, свободно перемещается по кристаллу до тех пор, пока не встретится с ионом активатора и не рекомбинирует с ним, перейдя вновь на примесный уровень. Этот процесс называется –рекомбинация.

Рекомбинация сопровождается излучением кванта люминесцентного свечения.

Время высвечивания люминофора определяется временем жизни возбужденного состояния атомов активатора, которое обычно не превышает миллиардных долей секунды. Поэтому свечение является кратковременным и исчезает почти вслед за прекращением облучения.



Для возникновения длительного свечения (фосфоресценции) кристаллофосфор должен содержать также **центры захвата**, или **ловушки** для электронов, представляющие собой незаполненные локальные уровни (например, L_1 и L_2), лежащие вблизи дна зоны проводимости (рис.)

Они могут быть образованы атомами примесей, атомами в междоузлиях и т. д. Под действием света атомы активатора возбуждаются, т. е. электроны с примесного уровня переходят в зону проводимости и становятся свободными. Однако они захватываются ловушками, в результате чего теряют свою подвижность, а следовательно, и способность рекомбинировать с ионом активатора. Освобождение электрона из ловушки требует затраты определенной энергии, которую электроны могут получить, например, от тепловых колебаний решетки. Освобожденный из ловушки электрон попадает в зону проводимости и движется по кристаллу до тех пор, пока или не будет снова захвачен ловушкой, или не рекомбинирует с ионом активатора. **В последнем случае возникает квант люминесцентного излучения.**
Длительность этого процесса определяется временем пребывания электронов в ловушках.

Механизм и свойства люминесценции

При возбуждении Л. атом (молекула), поглощая энергию, переходит с основного уровня энергии 1 (рис. 1) на возбуждённый уровень 3 .

В атомных парах (Hg, Na, Cd и др.), некоторых простых молекулах и в примесных атомах Л. может происходить непосредственно при переходе $3 \rightarrow 1$

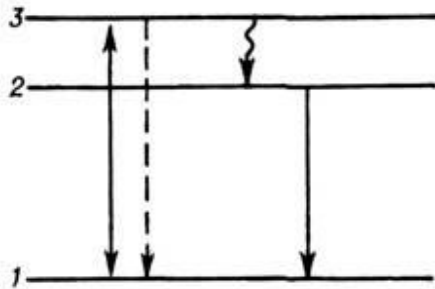


Схема квантовых переходов при элементарном процессе люминесценции:

- 1 - основной уровень энергии;
- 2 - уровень испускания;
- 3 - уровень возбуждения.

Пунктирной линией обозначен переход, соответствующий резонансной люминесценции, волнистой - безызлучательный переход

В этом случае частоты Л. и возбуждающего света совпадают, а Л. наз. *резонансной*. При взаимодействии с окружающими атомами возбуждённый атом может передать им часть энергии и перейти на уровень 2, при излучательном переходе с которого и происходит Л., наз. *спонтанной*. Как правило, уровень испускания 2 лежит ниже уровня 3, часть энергии при возбуждении теряется на тепло, а длина волны испущенного света больше, чем поглощённого (стоксова люминесценция). Возможны и процессы, когда излучающий атом получает дополнительную энергию от др. атомов; тогда испущенный квант может иметь меньшую длину волны (антистоксова Л.). Эта добавочная энергия может быть как энергией теплового движения атомов, так и результатом суммирования энергии возбуждения - передачи энергии, поглощённой несколькими атомами, одному излучающему атому

В некоторых случаях атом (молекула), прежде чем перейти на уровень испускания 2 (рис. 2), оказывается на промежуточном метастабильном уровне 4 и для перехода на уровень 2 ему необходимо сообщить дополнительную энергию, например энергию теплового движения или света. Л., возникающая при таких процессах, называется *метастабильной (вынужденной или стимулированной)*.

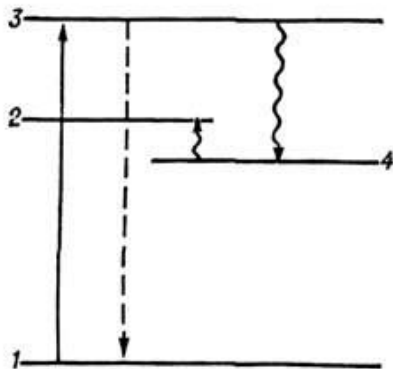


Схема квантовых переходов при метастабильной (стимулированной) люминесценции: 1, 2, 3 - то же, что на рис. 1; 4 - метастабильный уровень.

Уровень испускания может принадлежать как тому же атому (молекуле), который поглотил энергию возбуждения (такие переходы называются внутрицентровыми), так и другой частице. Передача энергии др. атомам и молекулам осуществляется электронами при электронно-ионных ударах, при процессах ионизации и рекомбинации, индуктивно-резонансным или обменным путём, при непосредственном столкновении возбуждённого атома с невозбуждённым. Из-за малой концентрации атомов в разреженных газах процессы резонансной и обменной передачи энергии в них играют малую роль.

Они становятся существенными в конденсированных средах, где энергия возбуждения может передаваться также с помощью колебаний ядер. И, наконец, в кристаллах определяющей становится передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар (экситонов). Если заключительным актом передачи энергии является рекомбинация (например, электронов и ионов или электронов и дырок), то сопровождающая этот процесс Л. наз. *рекомбинационной*.

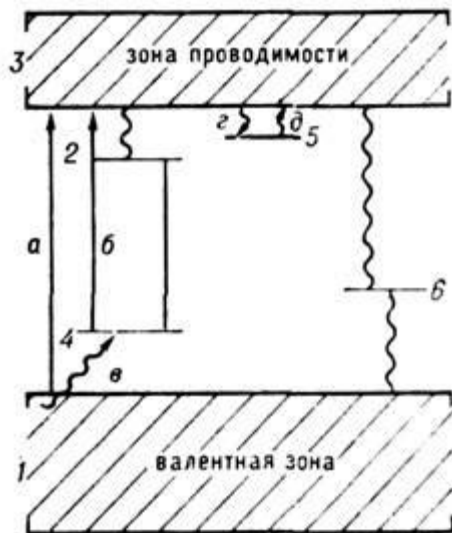


Схема переходов при люминесценции кристаллофосфоров: 1 - валентная зона; 2 и 4 - уровни центра люминесценции; 3 - зона проводимости; 5 - ловушки электронов; 6 - уровень безызлучательной рекомбинации.

Переходы *a* и *б* соответствуют возбуждению люминесценции, *в* - ионизация центра дыркой, *г* и *д* - оседание электронов на ловушках и их освобождение.

В реальных кристаллах необходимо учитывать происходящие в них промежуточные процессы. Упрощённая схема переходов в кристаллофосфорах представлена на рис. . Между энергетическими зонами-валентной (1) и проводимости (3) расположены локальные уровни энергии, связанные с атомами примесей или дефектами решётки. Если переходы между уровнями локального центра сопровождаются излучением, то такие центры наз. центрами свечения или центрами Л. (уровни 2 и 4). Помимо центров свечения примеси и др. дефекты решётки могут создавать ловушки (5) электронов и центры безызлучательной рекомбинации (6) (центры тушения).

Поглощение света при фотолюминесценции или электронный удар при электролюминесценции переводит электроны из валентной зоны или центра Л. в зону проводимости (переходы *a* и *б* соответственно). При межзонном возбуждении дырка из валентной зоны может уйти на центр Л. (*в*). В зоне проводимости электроны диффундируют, оседая на т. н. мелких ловушках и затем термически высвобождаясь из них (переходы *г* и *д* соответственно). Далее они могут возвратиться на ионизованный центр Л. (2) и при рекомбинации испустить квант света. В некоторых кристаллах возможно наблюдение т. н. краевой Л., соответствующей непосредственной межзонной рекомбинации электронов и дырок. В процессе миграции электронов по зоне проводимости может возникать их безызлучательная рекомбинация с центрами тушения (6), захватившими дырки из валентной зоны.