БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

кафедра ЭТТ

РЕФЕРАТ

на тему:

«ЛЮМИНИСЦЕНЦИЯ»

МИНСК, 2008

1. Люминисценция

Явление, при котором вещество, либо по­глощая энергию света ионизирующего или другого излучения, либо под действием различных химических реакций переходит в возбужденное состояние, а за­тем, возвращаясь в исходное состояние, излучает по­лученную энергию в виде света, называют люминес­ценцией. Кратковременное люминесцентное излучение, прекращающееся почти сразу с окончанием возбуждения, это флюоресценция, а длительное, продолжающееся и после окончания возбуждения, - фосфоресценция. Явления люминесценции делятся на несколько видов, в зависимости от способа возбуждения (табл. 1).

Фотолюминесценция - свечение вещества при об­лучении светом. Фотолюминесцентные материалы это возбуждаемые ультрафиолетовым излучением со­единения Y2O3:Eu3+ (красное свечение) и CaWO4:Pb (сине-зеленое свечение), рабочие тела лазеров, такие, как рубин (Al2O3: Сг3+), неодимовое стекло, органи­ческие красители, подобные родамину 6Ж, и многие другие.

Катодная люминесценция - свечение вещества при облучении пучком электронов. Пример материалов для катодной люминесценции - ZnS:Cu, Al (зеленое свечение), Y2O3S:Eu4 и модификации ZnO (красное свечение). Существуют также материалы, светящиеся при бомбардировке низкоскоростными электронами: ZnO:Zn (зеленое свечение), ZnS:Ag + In2O3 (сине-зеленое свечение) и им подобные.

Электролюминесценция - свечение вещества под действием электрического поля. При этом свечение под действием сильного поля, увеличивающего кине­тическую энергию носителей заряда в веществе, на­зывают предпробной электролюминесценцией, а излучение света, возбуждаемое инжектированными носителями за счет разности их потенциальных энер­гий, созданной в твердом теле, называют инжекционной люминесценцией. Пример материалов для предпробойной электролюминесценции - ZnS:Cu, XnS:Mn, а для инжекционной - GaP:N, GAP:Zn, GaAs1-xPx, Alx Ga1-xAs

Свечение, сопровождающее химические реакции, проходящие в веществах, называют хемолюминесцен­цией. Пример такого явления - свечение синего цве­та, возникающее при окислении желтого фосфора. Возбуждение химического лазера производится с по­мощью, например, реакции между фтором и водо­родом.

Чаще всего энергия (частота) возбуждающего из­лучения выше энергии (частоты) свечения, и тогда люминесценцию называют стоксовой. В противопо­ложном случае говорят об антистоксовой люминес­ценции.

Таблица 1. Виды, механизмы, материалы и применение люминесценции



**2.Вынужденное излучение и усиление света**

Все атомы и молекулы, все твердые тела и жидкости могут излучать свет с характерным для каждого из них набором длин волн. Причина в том, что энергия электронов в атоме, колебательная и вра­щательная энергия молекул, энергия электронных уровней в твердом теле может принимать только определенные дискретные наборы значений, харак­терные для каждого конкретного вида атомов, молекул и твердых тел. И когда электрон с энергией E2 переходит на уровень с энергией Е1 испускается квант света с длиной волны λ, обратно пропорцио­нальной разности этих энергий (E2 - Е1 = *hv*, где h - постоянная Планка, v = 1/ λ).

Излучение света может происходить двумя спосо­бами. Первый способ показан на рис. 2а. Когда элек­троны в атоме, находившиеся на энергетическом уров­не E2, без постороннего влияния переходят на более низкий энергетический уровень E1, испустив световой квант, это спонтанное излучение. Если рядом нахо­дится атом, способный излучать свет с длиной волны, равной λ, или очень близкой к ней, то при поглощении этим атомом света с указанной длиной волны элек­трон переходит с уровня E1 на уровень E2. Такое явление называют резонансным поглощением (рис. 2б). Второй способ: электроны находятся на уровне E2 и атом подвергается воздействию света с длиной вол­ны, соответствующей резонансному поглощению. В этом случае атом испускает свет, по длине волны и фазе полностью соответствующий воздействию (рис. 2в). Такое явление называют вынужденным (индуцированным) излучением.

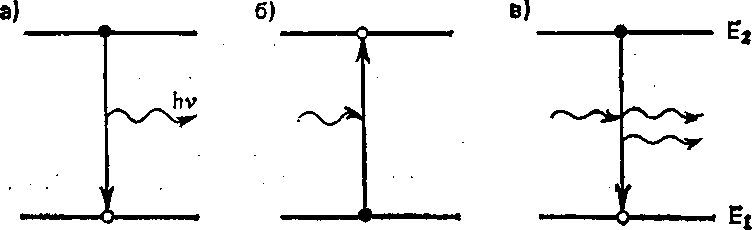


Рис. 2. Спонтанное излучение (а), резонансное поглощение (б)

и вынужденное излучение (в) света

Считают, что причины вынужденного излучения таковы. При отсутствии света волновая функция электрона (квадрат ее амплитуды выражает вероят­ность пребывания электрона на данном энергетиче­ском уровне) может быть либо функцией состояния E1 либо функцией состояния E2 (рис. 3а), причем обе эти волновые функции взаимно независимы. Под действием электромагнитного поля света распределе­ние вероятности изменяется. Возникает суперпозиция состояний, описываемая линейной комбинацией ука­занных выше волновых функций. Иначе говоря, возникает смещение зарядов вдоль вектора напряженно­сти электрического поля падающего света, причем заряды колеблются около положения равновесия с той же фазой и частотой, что и световая волна. Атом становится диполем, излучающим свет с частотой и фазой падающего света.

Если собрать N свободных атомов, то получим N электронов и 2N энергетических уровней. Когда эта система находится в тепловом равновесии, то число электронов n1 на уровнях с энергией E1 больше, чем число электронов n2 на уровнях с энергией E2. И хотя такая система в состоянии излучать свет с длиной волны λ, однако резонансное поглощение преобладает и спонтанное излучение прекратится. Но если каким-либо способом сделать n2 больше, чем n1 (такое рас­пределение электронов называют инверсным, и так как, по определению абсолютной температуры, это состояние возможно только при температуре ниже абсолютного нуля, его называют состоянием с отри­цательной температурой), то вынужденное излучение будет преобладать над резонансным поглощением (рис. 4). Таким образом, падающий свет может со­провождаться вынужденным излучением с той же фазой и длиной волны, но интенсивностью во много раз выше. Это и есть усиление света. Повышение ин­тенсивности на единицу длины рабочего тела, выраженное в процентах, называют коэффициентом уси­ления. Свет можно усиливать с помощью неодимового стекла и подобных ему материалов.

Лазерная генерация - это усиление вынужденного излучения с использованием оптического резонатора.

**3. Синхронное орбитальное излучение**

При искривлении траектории в магнитном поле ускорителей кольцевого типа, например синхро­трона, электроны излучают электромагнитные волны, называемые синхротронным орбитальным излучением В настоящее время часто используют термины синхротронное излучение и синхротронное свечение.

На рис. 7 приведена схема возникновения синхрон­ного излучения в устройстве кольцевого типа. Электроны, уже набравшие необходимую скорость в линейном ускорителе, влетают в кольцо с поворотными электромагнитами и движутся в нем. В тех местах, где магнитное поле искривляет траекторию электро­нов, ставятся выходные окна для излучения. Полученное излучение используют для различных целей. Такие сооружения есть в Японии: в Институте деления атомного ядра Токийского университета (0,4 ГэВ), в Институте деления и синтеза атомных ядер (0,6 ГэВ) и в институте физики высоких энергий (2,5 ГэВ).

Синхротронное излучение может занимать любую область в широком спектре длин волн - от инфракрасного, видимого и ультрафиолетового до рентгенов.

**4. Хромизм**

Хромизмом называют обратимые измене­ния цвета вещества под действием электрического поля, при облучении светом или пучком электронов. Если цвет изменяется под действием ультрафиолето­вых лучей и становится прежним под действием види­мого света – это фотохромизм. Если цвет изменяется при облучении пучком электронов – это катодный хромизм, а под действием электрического поля – электрохромизм.

Фотохромные материалы - это, например, хлори­ды щелочей (КС1 и др.), фториды типа СаF2 с присад­ками редкоземельных элементов или такие вещества, как SrTiO3, CaTiO3, TiO2, с присадками металлов переходных групп, а также некоторые органиче­ские вещества. Электрохромные материалы среди неорганики – хлориды щелочей, оксиды переходных металлов типа WO3 и MoO3, а среди органики – био­логические материалы и их производные, а также имидазол, дифталоцианины редкоземельных эле­ментов.

Рассмотрим для примера механизм фотохромного изменения окраски в кристалле СаF2:Sm, Eu. Как показано на рис. 5, атомы Sm и Eu имеют уровни возбуждения, различные по энергии ионизации. Когда кристалл находится в состоянии теплового равновесия, уровни Sm2+ и Eu3++ поглощают свет и в белом свете образец приобретает зеленую окраску. Если кристалл подвергнуть ультрафиолетовому облу­чению, имеющему энергию hw1 электроны с уровней Sm2+ переходят в зону проводимости и ион Sm2+ пре­вращается в Sm3+. Перешедший в зону проводимости электрон посредством тепловой релаксации опускает­ся до уровня Eu3+, и получается ион Eu2+. В резуль­тате пропадает окраска кристалла - он становится бесцветным. Но если теперь осветить этот же кри­сталл видимым светом с энергией hw2, соответствую­щей разности между энергиями уровня Eu2+ и зоны проводимости, переход электронов произойдет в об­ратном направлении и кристалл снова приобретет зеленую окраску.

Применение электрохромизма на примере ячейки с рабочим веществом WO3. Если приложить минус поля к электроду подложки, ячейка приобретет внутреннюю окраску с интенсивностью, пропорциональной прошедшему заряду. При пропу­скании тока в обратном направлении окраска пропа­дает. Механизм изменения окраски следующий. Под действием электрического поля разлагается материал катода.

Электроны инжектируются полем в слой WO3, примыкающий к электролиту, и восстанавливают ионы Н+, образующие на этом слое соединение HxWO3. На рис. 7 показана электрохромная ячейка на основе биологического вещества. Изменение цвета происходит из-за резонанса радикалов органических соединений (неспаренных электронов), возникающих в результате обратимых электрохимических реакций.

Явление фотохромизма используют для изготов­ления солнечных очков, меняющих густоту окраски в зависимости от силы солнечного света, при лазер­ной записи в оптическую память, в указателях на фотохромных пленках и в цветных дисплеях.

**5. Фотопроводимость**

Увеличение электропроводности полупро­водника или изолятора под действием света называют фотопроводимостью или внутренним фото­эффектом. Причина увеличения электропроводно­сти - возбуждение светом носителей в валентной зоне и зоне проводимости. По механизму возбужде­ния носителей различают собственную фотопроводи­мость и несобственную фотопроводимость.

**6. Классификация процессов люминесценции и их протекание**

1 Люминесценцией называется излучение света телами, избыточное над тепловым при той же тем­пературе и имеющее длительность, значительно превышаю­щую периоды излучений в оптическом диапазоне спектра. Это излучение может быть вызвано бомбардировкой веще­ства электронами и другими заряженными частицами, пропусканием через вещество электрического тока (не-тепловое действие), освещением вещества видимым све­том, рентгеновскими и гамма лучами, а также некоторыми химическими реакциями в веществе.

2 В отличие от равновесного теплового излучения, люминесцентное излучение не имеет равновесного характера. Оно вызывается сравнительно небольшим числом атомов, молекул или ионов. Под действием источ­ника люминесценции они переходят в возбужденное со­стояние, и их последующее возвращение в нормальное или менее возбужденное состояние сопровождается испус­канием люминесцентного излучения. Длительность све­чения обусловлена длительностью возбужденного со­стояния, которое, помимо свойств люминесцирующего вещества, зависит от окружающей среды. Если возбуж­денное состояние метастабильно, то время пребывания в нем частицы может достигать 10"4 сек, что соответственно увеличивает и длительность люминесценции.

3 Люминесценция, сразу прекращающаяся после окон­чания действия возбудителя свечения, называется флуоресценцией. Люминесценция, сохраняющаяся длительное время после прекращения действия возбудителя свечения, называется фосфоресценцией.

Флуоресценция обусловлена переходами атомов, молекул или ионов из возбужденного состояния в нормальное. Фосфоресценция обусловлена наличием метастабильных возбужденных состояний атомов и молекул, переход из которых в нормальное состояние затруднен по тем или иным причинам. Переход из метастабильного состояния в нормальное возможен лишь в результате дополнительного возбуждения, например теплового. Раз­граничение на флуоресценцию и фосфоресценцию является достаточно условным. Люминесценция под действием света называется фотолюминесценцией, под действием бомбардировки электронами - катодолюминесценцией, под действием электрического поля - электролюминесценцией, под действием химических превращений - хемилюминесценцией. Люминесцирующие вещества называются люминофорами.

4 В зависимости от характера элементарных процессов, приводящих к люминесцентному излучению, различают спонтанные, вынужденные и рекомбинационные процессы люминесценции, а также резонансную флуоресценцию. Резонансная флуоресценция наблюдается в парах атомов и состоит в спонтанном высвечивании с того же энергетического уровня, на котором оказался излучающий атом при поглощении энергии от источника люминесценции. При возбуждении резонансной флуо­ресценции светом имеет место резонансное излучение, переходящее в резонансное рассеяние при увеличении плотности паров. Спонтанная люминесценция состоит в том, что под действием источника люминесценции вна­чале происходит возбуждение атомов (молекул или ионов) на промежуточные возбужденные энергетические уровни. Далее с этих уровней происходят излучательные, а чаще безизлучательные переходы на уровни, с которых излучается люминесцентное свечение. Такой вид люминесценции наблюдается у сложных молекул в парах и растворах, у примесных центров в твердых телах. Наблюдается также при переходах из экситонных состояний.

Вынужденная (метастабилъная) люминесценция ха­рактерна тем, что под действием источника люминесценции происходит переход на метастабильный уровень, а затем следует переход на уровень люминесцентного излучения. Примером является фосфоресценция органических ве­ществ. Рекомбинационная люминесценция представляет собой рекомбинационное излучение, которое возникает при воссоединении тех частиц, которые были разделены при поглощении энергии от источника люминесценции (в газах - радикалы или ионы, в кристаллах - электроны и дырки).

Рекомбинационная люминесценция может происходить на дефектных или примесных центрах (центры люми­несценции), когда дырки захватываются на основной уровень центра, а электроны - на его возбужденный уровень.

5 При электронном возбуждении люминесценции энергия бомбардирующих электронов передается электронам атомов (или молекул, ионов) и переводит их в воз­бужденное состояние. Передача энергии возможна лишь при условии, что кинетическая энергия бомбардирующего электрона

где Ея и Еъ - полная энергия атома (молекулы, иона) соответственно в нормальном и ближайшем к нему возбужденном состояниях. Атом (молекула, ион) возвращается из возбужденного состояния в нормальное, испустив квант света (фотон) частоты v:



При достаточных энергиях возбуждения возвращение атома (молекулы, иона) из возбужденного в нормальное состояние может происходить в несколько этапов через всё менее возбужденные состояния. Этому соот­ветствует испускание нескольких фотонов различных частот, причем суммарная их энергия равна энергии на­чального возбуждения.

6 Фотолюминесценция возбуждается светом видимой или ультрафиолетовой области спектра. Для сложных люминесцирующих веществ (сложные молекулы, конденсированные среды) спектральный состав фотолю­минесценции не зависит от длины волны света, вызыва­ющего люминесценцию, и подчиняется правилу Стокса.

Наблюдаются линейчатые, полосатые и сплошные спектры фотолюминесценции. Ее характер существенно зависит от агрегатного состояния вещества. У ряда кристаллофосфоров с увеличением частоты возбуждающего света квантовый выход растет при условии , где - ширина запрещенной зоны (размножение фотонов при фотолюминесценции).



7 Электролюминесценция в газах вызывается электрическим разрядом, в котором энергия возбуждения сооб­щается молекулам газа механизмом электронного или ионного удара. Возбужденное состояние при электролюминесценции всегда вызывается прохожде­нием какого-либо тока и, таким образом, связано с нали­чием электрического поля. Электролюминесценция в твердых телах наблюдается, в частности, на p-n переходе в полупроводниках.

8° Хемилюминесценция сопровождает некоторые экзотермические химические реакции. Химические превращения в веществе сопровождаются перестройкой внеш­них электронных оболочек атомов. Излучение света при­водит к образованию химического соединения с более устойчивой в данном окружении и при данных условиях электронной конфигурацией. Хемилюминесценция часто сопровождает процессы окисления с обра­зованием более устойчивых продуктов сгорания.

Свечение при хемилюминесценции вызывается молекулами (атомами, ионами) продуктов реакции в возбужденных электронных, колебательных и вращательных состояниях. Примерами хемилюминесценции являются свечение высокотемпературных и низкотемпературных пламен, свечение при рекомбинации перекисных радикалов в цепном окислении жидких углеводородов.

**7. Закономерности люминесценции**

1 ° Правило Стокса: длина волны фотолюминесценции, как правило, больше, чем длина волны возбуждающего света. В более общей формулировке: максимум спектра люминесценции смещен в длинноволновую сторону от максимума спектра поглощения. С квантовой точки зрения правило Стокса означает, что энергия Ну кванта воз­буждающего света частично расходуется на неоптические процессы:

т.е. или



где W - энергия, затраченная на различные процессы, кроме фотолюминесценции.

2° В некоторых случаях фотолюминесцентное излу­чение имеет в своем спектре длины волн, меньшие длины волны возбуждающего света (антистоксово излучение). Это явление объясняется тем, что к энергии возбуждаю­щего фотона добавляется энергия теплового движения атомов, молекул или ионов люминофора:



где а - коэффициент, зависящий от природы люминофора, к - постоянная Больцмана, Т - абсолютная темпе­ратура люминофора. Антистоксово излучение проявляет­ся все отчетливее по мере повышения температуры люми­нофора.

3° Отношение энергии люминесценции к энергии, поглощенной в стационарных условиях люминофором от источника, возбуждающего люминесценцию, называется энергетическим выходом люминесценции.

Квантовым выходом фотолюминесценции называется отношение числа фотонов люминесцентного излучения к числу поглощенных фотонов возбуждающего света при фиксированной энергии последнего. Энергетический выход фотолюминесценции возрастает прямо пропорцио­нально длине волны λ поглощаемого излучения, а затем, достигая в некотором интервале при λ ~ λмакс максимального значения, быстро спадает до нуля при дальнейшем увеличении λ (закон Вавилова). С увеличением длины волны возбуждающего света растет число фотонов с энергией hv, содержащихся в данной энергии первич­ного излучения. Поскольку каждый фотон может вызы­вать появление кванта hvлюм, то с увеличением длины волны происходит возрастание энергетического выхода фотолюминесценции. Резкое уменьшение энергетического выхода при λ > λмакс объясняется тем, что энергия погло­щаемых фотонов становится недостаточной для возбуж­дения частиц люминофора.

Согласно закону Вавилова квантовый выход фотолю­минесценции не зависит от длины волны возбуждающего света в стоксовой области (vвозб > vлюм) и Резко падает в области антистоксова излучения (vвозб < vлюм).

Величины квантового и энергетического выходов силь­но зависят от природы люминофора и внешних условий. Это связано с возможностью без излучательных переходов частиц из возбужденного в нормальное состояние (туше­ние люминесценции). Основную роль в процессах тушения играют столкновения второго рода, в результате ко­торых энергия возбуждения переходит во внутреннюю энергию теплового движения без излучения. Имеет место также резкое уменьшение интенсивности флуоресцен­ции при чрезмерно большой концентрации молекул люминесцирующего вещества (концентрационное тушение). В этом случае из-за сильной связи между частицами невозможно образование центров люминес­ценции.

4° Интенсивность свечения для спонтанной и метастабильной люминесценции изменяется с течением времени по экспоненциальному закону:



где It – интенсивность свечения в момент времени t, I0 - интенсивность свечения в момент прекращения воз­буждения люминесценции, r - средняя продолжитель­ность возбужденного состояния атомов или молекул люминофора. Величина r имеет обычно порядок 10-9 – 10-8 сек. В отсутствие тушащих процессов r слабо за­висит от условий и определяется в основном внутри­молекулярными процессами.

5° Интенсивность рекомбинационного люминесцентного свечения изменяется с течением времени по гиперболическому закону:



где а и n - постоянные;

величина а лежит в пределах от долей сек-1 до многих тысяч сек-1; , где I0 - интенсивность рекомбинационной люминесценции в мо­мент ее возбуждения; n заключено в пределах от 1 до 2.



**ЛИТЕРАТУРА**

1. Мирошников М.М. Теоретические основы оптико-электронных приборов: учебное пособие для приборостроительных вузов. -- 2-е издание, перераб. и доп. -Спб.: Машиностроение,2003 -- 696 с.
2. Порфирьев Л.Ф. Теория оптико-электронных приборов и систем: учебное пособие. - Спб.: Машиностроение,2003 -- 272 с.
3. Кноль М., Эйхмейер И. Техническая электроника, т. 1. Физические основы электроники. Вакуумная техника. -М.: Энергия, 2001.