

Министерство образования
и науки Российской Федерации



В.А. Пустоваров

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Учебное пособие по дисциплинам «Физика твердого тела»
и «Физика конденсированного состояния»
для всех специальностей и направлений.

Подготовлено кафедрой экспериментальной физики

Екатеринбург
2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	7
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВИДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ	10
3. ЗОННАЯ МОДЕЛЬ	15
4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....	20
5. МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ.....	27
5.1. Модель потенциальных кривых и спектральные закономерности внутрицентральной люминесценции	27
5.2. Внутреннее тушение	32
6. РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ	34
6.1. Термостимулированная люминесценция. Определение параметров центров захвата	34
6.2. Оптически стимулированная люминесценция.....	44
7. МЕЖДУЗОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОЖЕ-ПРОЦЕССЫ.....	47
7.1. Рентгеновская флуоресценция	47
7.2. Эффект Оже	52
8. РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....	54
9. ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ	61
9.1. Общие вопросы спектроскопии редкоземельных ионов	61
9.2. Некоторые сведения из атомной физики и квантовой механики.....	62
9.3. Физика взаимодействия примесного иона с кристаллической решеткой ..	65
9.4. Формирование энергетических $4f^n$ уровней свободного иона. Внутриконфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходы	69
9.5. Формирование энергетических уровней смешанной $4f^n 5d$ -конфигурации РЗ иона в поле кубической симметрии. Межконфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^n 5d$ - переходы.....	77

10. АНТИСТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (ПРОЦЕССЫ <i>UP</i> -КОНВЕРСИИ)	82
11. КАСКАДНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (ПРОЦЕССЫ <i>DOWN</i> -КОНВЕРСИИ).....	91
12. СПЕКТРОСКОПИЯ РТУТЕПОДОБНЫХ ИОНОВ	95
13. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	110

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЛЭ – автолокализованный экситон.

АСЛ – антистоксовая люминесценция.

E_g – энергия ширины запрещенной зоны.

КЭФ – каскадная эмиссия фотонов.

ОСЛ – оптически-стимулированная люминесценция.

РЛ – рентгенолюминесценция.

РЗЭ – редкоземельные элементы.

РФА – рентгеновский флуоресцентный анализ.

СЛ – спектр люминесценции.

ТСЛ – термостимулированная люминесценция.

ФЛ – фотолюминесценция.

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель.

ЩГК – щелочно-галлоидные кристаллы.

ЩЗМ – щелочно-земельные металлы.

ЭВ – электронные возбуждения.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении оптических свойств твердых тел отдельной частью можно выделить явление люминесценции и связанные с ним вопросы. Это обусловлено тем, что люминесценция напрямую связана с зонной схемой твердого тела, отражает особенности релаксации электронных возбуждений – электронов, дырок, экситонов, создаваемых в твердом теле внешним облучением, позволяет установить энергетическую схему локальных примесных центров и дефектов кристаллической структуры. Кроме того, явление люминесценции получило широкое применение в науке и технике, является мощнейшим инструментом изучения физических процессов в конденсированных средах и используется в самых различных сферах человеческой деятельности.

Однако учебной литературы по рассмотрению явления люминесценции в настоящее время крайне недостаточно. В известных учебниках или учебных пособиях по физике твердого тела (например, [1–4]) это явление рассмотрено крайне поверхностно. Часть монографий, посвященных специально рассмотрению явления люминесценции [5–7], на сегодняшний день является библиографической редкостью и не содержит современных данных по люминесценции. Кроме того, в выпущенных ранее учебных пособиях и монографиях не рассмотрены актуальные на сегодняшний день вопросы люминесценции твердых тел и в особенности вопросы релаксации электронных возбуждений. Наиболее подходящими учебными пособиями, по мнению автора, являются имеющиеся в библиотеках монографии А.С. Марфунина [7] и А.М. Гурвича [8], а также учебные пособия издания Иркутского университета [9–10], где ясно и в доходчивой форме даются основные понятия и особенности явления люминесценции. Однако эти книги для студентов и аспирантов практически недоступны ввиду их малого тиража.

В 2003 году автором было подготовлено учебное пособие [11], в котором рассмотрены перечисленные выше вопросы. Однако весь тираж этого издания к

настоящему времени полностью «на руках», и это пособие стало библиографической редкостью. С другой стороны, успешное применение явления люминесценции в современных функциональных материалах требует его более подробного и широкого рассмотрения. В частности, это касается вопросов термостимулированной и оптически-стимулированной люминесценции, спектроскопии редкоземельных ионов.

В связи с этим целью настоящего учебного пособия является рассмотрение в доступной форме явления люминесценции в твердых кристаллических телах, особое внимание обращается на физические процессы, формирующие люминесценцию и процессы релаксации электронных возбуждений, воздаваемых в твердом теле при его облучении электромагнитным излучением разной энергии.

В учебном пособии излагаются основные характеристики и свойства люминесценции кристаллических твердых тел, дается классификация видов люминесценции. Для пояснения физических процессов привлекаются зонные схемы твердого тела и модель конфигурационных кривых. Приведены примеры люминесцентных характеристик некоторых функциональных диэлектрических материалов. С привлечением зонной схемы рассмотрена общая картина релаксации электронных возбуждений в кристаллах-диэлектриках, проанализированы их основные каналы релаксации.

Рассмотрены основы спектроскопии редкоземельных ионов, антистоксовая люминесценция (*up*-конверсия) и каскадная эмиссия (*down*-конверсия). Описываются техника и методы определения параметров люминесценции, а также области применения люминесцентных материалов.

Учебное пособие предназначено для студентов технических и физико-химических специальностей, изучающих курсы «Физика твердого тела», «Детекторы излучений», «Дозиметрия ионизирующих излучений» и др., а также аспирантов и магистрантов, специализирующихся в области физики конденсированного состояния.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Люминесценция как физическое явление широко известна, благодаря ее многочисленным и важным техническим применениям. Свечение экранов телевизоров и радиолокаторов, осциллографов и электронных микроскопов, рентгеновских экранов и люминесцентных ламп – все это различные примеры люминесценции. *Люминесценция* (от латинского *lumen* – свет и *escent* – суффикс, означающий слабое действие) – это неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний. Первая часть определения отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения и показывает, что понятие люминесценции применимо только к совокупности атомов (молекул), находящихся в неравновесном состоянии. Вторая часть определения (признак длительности) была введена С.И. Вавиловым [12], чтобы отделить люминесценцию от различных видов рассеяния света, отражения света, параметрического преобразования света (явлений нелинейной оптики), тормозного излучения и излучения Черенкова-Вавилова. От различных видов рассеяния люминесценция отличается тем, что при люминесценции между поглощением и испусканием происходят промежуточные процессы, длительность которых больше периода световой волны. В результате этого при люминесценции теряется корреляция между фазами колебаний поглощенного и излученного света, то есть излучение оказывается некогерентным.

Люминесценцию часто называют холодным свечением, чтобы подчеркнуть ее отличие от теплового излучения нагретых тел. Как известно, во всех случаях испускание кванта света (фотона) является результатом перехода электрона с одного энергетического уровня на другой, более низкий. Тепловое свечение представляет собой процесс, возникающий при равновесном распределении электронов по уровням энергии. В этом случае свечение достигает необходимой для наблюдения интенсивности только при

относительно высокой температуре, когда тепловая энергия достаточна для заброса значительного числа электронов на энергетические уровни, расположенные на высоте 1,6–3,1 эВ над основным уровнем, что отвечает энергии квантов видимой области спектра. Но свечение можно вызвать и при более низких температурах, если тем или иным способом увеличить количество электронов на верхних уровнях так, чтобы оно превысило равновесное количество, т. е. перевести систему в неравновесное возбужденное состояние. Это как раз и происходит при люминесценции, когда система возбуждается, например, под действием ультрафиолетового, катодного или рентгеновского излучения. Таким образом, в отличие от теплового излучения люминесценция представляет собой неравновесный процесс.

Способностью люминесцировать обладают не только твердые тела, но и жидкости, газы и пары металлов. Люминесцируют органические вещества преимущественно с цепями двойных сопряженных связей (бензол и его производные, ароматические соединения – антрацен, нафталин и др.) и некоторые группы красителей (флуоресцеин, родамин и др.). Люминесцентными свойствами обладают простые и комплексные оксиды, ураниловые и различные другие соли, щелочно-галлоидные кристаллы (ЩГК), соединения редких земель, их растворы и многие другие. Светятся и такие чистые кристаллы, как щелочно-галлоидные, щелочно-земельные, оксидные, кристаллы флюоритов, сульфидов и др. Твердые и жидкие вещества, способные эффективно люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называются *люминофорами*.

Из неорганических веществ особый интерес представляют и имеют важное значение для практики так называемые кристаллофосфоры – кристаллические вещества, включающие в себя небольшое количество примеси-активатора, ионы которого служат главной составной частью центров свечения. Кристаллофосфоры чаще всего готовят в виде порошков размером в микро-нанометровом диапазоне, но могут быть синтезированы и в виде тонких пленок, а также в виде больших кристаллов-монокристаллов.

В кристаллофосфорах атомы или ионы активатора являются «ядрами» центров люминесценции – микросистем, способных поглощать и испускать кванты света. По современным представлениям центры свечения даже в своем простейшем виде есть сложные образования, включающие в себя не только атомы или ионы примеси, но и близлежащие ионы кристаллической решетки, которые характеризуются определенной локальной симметрией.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВИДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Люминесценция классифицируется по типу возбуждения, временным характеристикам свечения, а также по механизму элементарных процессов. В зависимости от способов возбуждения люминесценцию делят на несколько видов. По способу возбуждения различают следующие разновидности люминесценции (рис. 2.1).

Фотолюминесценцией называется свечение, возникающее под действием световых лучей оптического диапазона частот – ультрафиолетовых и видимых.

Рентгенолюминесценция возникает в веществах, облучаемых рентгеновским излучением (тормозным или характеристическим рентгеновским излучением).

Катодолюминесценция – свечение, вызываемое облучением кристалла электронами, как правило, энергия таких электронов составляет 10^3 – 10^6 эВ.

Электролюминесценция – свечение, возникающее под действием приложенного к люминесцентному веществу электрического поля.

Радиолюминесценция – свечение люминесцентных веществ под действием быстрых частиц – продуктов радиоактивного распада (α -, β -, γ -лучей), ядерных частиц и осколков деления, а также космической радиации. Вспышки свечения, возникающие при воздействии отдельных частиц на люминесцентное вещество, называются *сцинтилляциями*. Фактически это та же люминесценция, но с достаточно коротким временем затухания в микро-наносекундном диапазоне.

Люминесценция некоторых веществ, возникающая при трении, называется *триболюминесценцией*, а наблюдаемая при раздавливании кристаллов – *кристаллолюминесценцией*.

Свечение продуктов химических реакций, возникающее в тех случаях, когда один из компонентов реакции оказывается в возбужденном состоянии, называется *хемилюминесценцией*, или *люлюминесценцией*. Одним из видов

этого свечения, возникающим у различных живых организмов, является *биоломинесценция*.

При прохождении ультразвуковых волн через некоторые вещества имеет место *сонолюминесценция*.

Люминесценция, возникающая при нагреве твердого тела, предварительно облученного ионизирующим излучением, называется *термостимулированной люминесценцией*.

Заключительным актом всех видов люминесценции является спонтанный (самопроизвольный) квантовый переход излучающей микросистемы из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией. Однако процессы передачи энергии центрам люминесценции, а также механизмы элементарных процессов, осуществляющихся после передачи энергии излучающей микросистеме, весьма разнообразны. Из всех описанных способов возбуждения наиболее простым является фотовозбуждение, когда энергия световых квантов передается непосредственно центрам люминесценции. В этом случае по механизмам элементарных процессов различают резонансную, спонтанную, метастабильную (вынужденную) и рекомбинационную люминесценцию. Условно схемы элементарных процессов люминесценции изображены на рис. 2.1.

Метастабильная люминесценция имеет место при переходе из возбужденного состояния 3 в метастабильное состояние 4 с последующим переходом в состояние 2, из которого осуществляется излучательный переход (рис. 2.1, в). Переход с метастабильного уровня на уровень излучения происходит, как правило, при передаче тепловой энергии кристаллической решетке, поэтому вероятность такого перехода зависит от температуры.

Отличительной чертой *рекомбинационной люминесценции* является ионизация центра свечения при возбуждении. «Оторванный» от центра в процессе возбуждения электрон может захватываться ловушками, вероятность освобождения из которых зависит от температуры. В итоге излучение возникает в результате последующей рекомбинации (воссоединения)

освобожденных из ловушек электронов с ионизованными центрами свечения. В результате выделяющейся энергии центр свечения переходит в возбужденное состояние, а после процесса релаксации электрон переходит в основное состояние с выделением кванта света, который наблюдается в виде люминесценции.

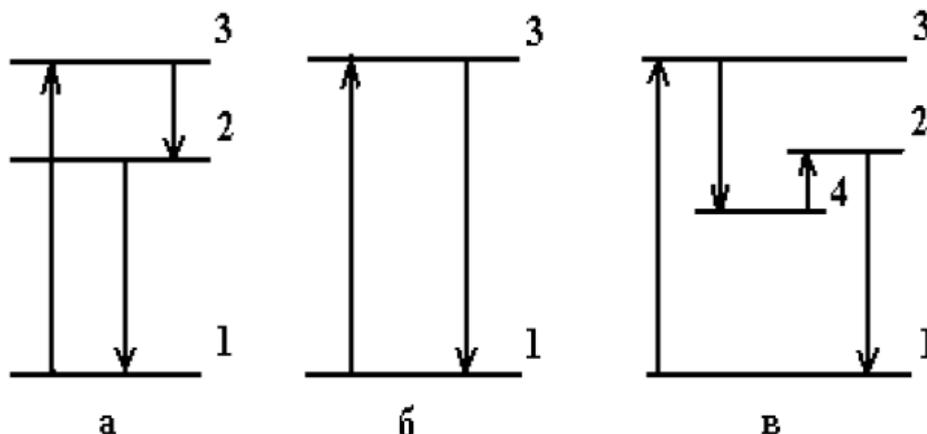


Рис. 2.1. Схемы электронных переходов для различных видов люминесценции: а – спонтанная люминесценция; б – резонансная люминесценция; в – метастабильная люминесценция; 1 – основной уровень энергии, 2 – уровень излучения, 3 – уровень поглощения (возбуждения), 4 – метастабильный уровень

Такое разделение люминесценции (на резонансную, спонтанную, метастабильную и рекомбинационную) отражает процессы, происходящие при возбуждении непосредственно центров свечения. Однако энергия возбуждения может поглощаться в кристаллофосфоре не центрами свечения, а основной решеткой и затем передаваться центрам свечения в результате миграции электронных возбуждений (электронов, дырок, экситонов) по кристаллической решетке.

Прежде чем перейти к классификации кристаллофосфоров по временным характеристикам, познакомимся с определением длительности (времени затухания) свечения. Особенно просто эта величина определяется в случае, когда испускание светового кванта происходит тем же центром свечения, которым поглощается возбуждающий квант света (мономолекулярная кинетика затухания люминесценции центра свечения). Рассмотрим процесс затухания

люминесценции после выключения возбуждения в момент времени $t = 0$. Введем следующие обозначения: n_0 – концентрация возбужденных центров свечения в момент выключения возбуждения; n – концентрация возбужденных центров в момент времени t ; α – вероятность перехода в единицу времени из возбужденного состояния центра свечения в основное состояние с излучением света; J_0 – начальная интенсивность свечения.

Тогда изменение концентрации возбужденных центров свечения за бесконечно малый промежуток времени dt может быть записано в виде:

$$dn = -\alpha n dt. \quad (2.1)$$

Интегрируя это уравнение с учетом начальных условий (при $t = 0$ $n = n_0$), получим

$$n = n_0 \exp(-\alpha t). \quad (2.2)$$

Интенсивность люминесценции, измеряемая числом квантов света с единицы поверхности в единицу времени, может быть теперь записана в виде:

$$J = \alpha n = \alpha n_0 \exp(-\alpha t) = J_0 \exp(-\alpha t). \quad (2.3)$$

Средняя длительность существования (время жизни) возбужденного состояния центра свечения определяется следующим образом:

$$\tau = \frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} \alpha n t dt = \alpha \int_0^{\infty} t \exp(-\alpha t) dt = \alpha^{-1}. \quad (2.4)$$

Величину τ принято называть *длительностью свечения*. Нетрудно убедиться, что это время, за которое интенсивность свечения уменьшается в e раз. В случае более сложных законов затухания длительность свечения определяется условно. Например, можно считать длительностью свечения время, за которое интенсивность уменьшается в e раз или же в 2 раза.

Часто кинетика затухания люминесценции описывается суммой экспонент на некотором «фоне» – составляющей, слабо зависящей от времени. Такую составляющую называют *послесвечением*. Для сцинтилляторов послесвечение определяется как значение интенсивности, измеренной через 10 мс в процентах от пиковой интенсивности. Для ряда задач этот параметр является определяющим, когда требуется, чтобы послесвечение было минимальным.

По длительности свечения различают флуоресценцию (быстро затухающую люминесценцию с $\tau = 10^{-7}$ – 10^{-10} с) и фосфоресценцию (длительную люминесценцию с $\tau = 10^{-6}$ – 10^{-1} с). Это деление довольно условно, так как нельзя указать четко определенной временной границы.

Следует отметить, что в кинетике люминесценции иногда можно выделить стадию разгорания в течение некоторого времени (от 10^{-9} до 10^{-6} с и более). Такое разгорание может наблюдаться в основном для рекомбинационной люминесценции. В общем случае наличие стадии разгорания в кинетике люминесценции свидетельствует о промежуточной локализации носителей заряда на мелких ловушках и отражает процессы миграции электронных возбуждений по кристаллической решетке.

3. ЗОННАЯ МОДЕЛЬ

В ряде кристаллофосфоров наблюдается миграция электронных возбуждений на значительные расстояния (100–1000 Å), в несколько раз превышающие параметр кристаллической решетки. В этом случае говорят о переносе энергии. У таких типичных представителей кристаллофосфоров, как цинкосульфидные люминофоры, передача энергии по решетке сопровождается появлением *фотопроводимости*, т. е. увеличением электропроводности под действием внешнего возбуждающего излучения. Это свидетельствует о том, что в переносе энергии участвуют свободные носители заряда – зонные электроны или дырки.

При изучении подобного рода процессов пользуются зонной энергетической моделью твердого тела. Здесь мы не будем рассматривать лежащую в ее основе зонную теорию твердого тела, она подробно описана в классических учебниках по физике твердого тела. Остановимся лишь на некоторых выводах зонной теории, существенных для ее использования в физике твердого тела.

Зонная модель твердого тела строится на основе приближенного квантово-механического рассмотрения поведения электрона в идеальной кристаллической решетке. При этом принимается, что решетка состоит из неподвижных атомов (ионов), в поле которых движется электрон (такое приближение называется *адиабатическим*). Поэтому, строго говоря, такой моделью можно пользоваться лишь в тех случаях, когда пренебрежение колебаниями атомов (ионов) в узлах кристаллической решетки допустимо и в постановке задачи не рассматривается.

К зонной схеме обычно приходят, рассматривая изменения в энергетической диаграмме свободных атомов при их сближении, когда они формируют твердое тело. Теоретический анализ этой проблемы приводит к заключению, что при сближении изолированных атомов энергетические уровни валентных электронов расщепляются на большое число уровней,

расположенных столь близко друг к другу, что фактически они сливаются в одну зону, называемую *валентной зоной*. Соответственно, более высоко расположенные вакантные электронные уровни образуют *зону проводимости*. В частности, в случае кристалла NaCl с ионным типом связи, образование которого сопровождается переходом валентных электронов от атомов натрия к атомам хлора, валентную зону можно считать образованной полностью занятыми $3p$ -уровнями ионов хлора, а зону проводимости – свободными $3s$ -уровнями ионов натрия. В случае полупроводников и изоляторов валентная зона и зона проводимости разделены некоторым промежутком – зоной запрещенных состояний (E_g) или, как говорят, *запрещенной зоной* (рис. 3.1).

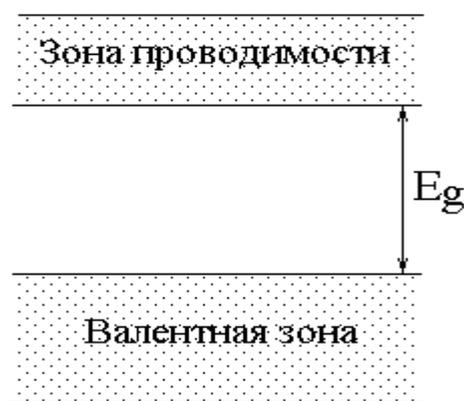


Рис. 3.1. Зонная схема идеального диэлектрического кристалла.

E_g – ширина запрещенной зоны. Зоны показаны плоскими, то есть без учета пространственной дисперсии – зависимости энергии от волнового вектора $E(\mathbf{k})$

Существенно, что здесь мы имеем дело с энергетической диаграммой всего кристалла, а не отдельных составляющих его частиц. Электроны, находящиеся в зоне, делокализованы, т. е. они принадлежат кристаллу в целом, а не какому-либо отдельному атому. Физически это можно объяснить тем, что при сближении атомов электроны, находящиеся на их наружных оболочках, попадают в поле притяжения соседних ядер, в результате чего уменьшается потенциальный барьер, разделяющий атомы, и в соответствии с принципами квантовой механики становится возможным прохождение валентных электронов через барьер. Они как бы «забывают», к какому ядру принадлежали ранее. В то же время электроны внутренних оболочек атома остаются

связанными с определенными атомами. Существенно, что каждая зона образуется из определенного числа уровней и в соответствии с принципом Паули может вместить лишь определенное число электронов: на каждом уровне находится не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Если зона заполнена электронами полностью, то некомпенсированное движение заряда в зоне в направлении приложенного электрического поля невозможно, т. е. вклад в электропроводность кристалла она не вносит.

Рассмотрим теперь, как можно воспользоваться зонной схемой для интерпретации явления люминесценции. Прежде всего заметим, что идеальный (без примеси и дефектов) кристалл изолятора или полупроводника может поглощать только такой свет, энергия квантов которого достаточна для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. В случае NaCl это эквивалентно переходу электронов из подрешетки ионов Cl в подрешетку ионов Na⁺. Необходимая для такого перехода минимальная энергия определяется шириной запрещенной зоны E_g . Люминофор может излучать видимый свет только в том случае, если кристалл прозрачен для него, а это означает, что значение энергии от верхнего края валентной зоны до дна зоны проводимости должно быть достаточно велико – не менее 3,0–3,1 эВ для наблюдения люминесценции в видимом диапазоне спектра. Поэтому кристаллофосфоры, как правило, имеют широкую запрещенную зону (4–14 эВ), значительно более широкую, чем такие типичные полупроводники, как германий и кремний ($E_g = 0,8$ и $1,1$ эВ соответственно).

Поскольку для кристалла характерны широкие зоны разрешенных состояний, то в спектре поглощения наблюдаются широкие полосы. По длинноволновому краю фундаментального поглощения можно определить ширину запрещенной зоны, подробно этот момент рассматривается при изучении оптических свойств твердых тел. Если в кристалл вводят примесь активатора, то одновременно с возникновением определенной, характерной для данного активатора люминесценцией появляется дополнительная, активаторная (примесная) полоса поглощения, сдвинутая в область меньших энергий по

отношению к длинноволновому краю фундаментального поглощения кристалла. То есть введение в кристалл примеси или создание в кристалле дефектов формирует локальные энергетические уровни в запрещенной зоне кристалла.

Этому явлению можно дать следующее объяснение. Внедрение активатора в кристаллическую решетку люминофора вызывает появление энергетических уровней в запрещенной зоне. Поскольку атомы диспергированного в решетке активатора (или создаваемые ими примесные дефекты) находятся далеко друг от друга, то резонансного расщепления уровней и слияния их в зону не происходит. Следовательно, они остаются локальными. Такой уровень может, в частности, появиться в том случае, когда активатор создает эффективно отрицательно заряженный дефект, облегчая, в силу электростатического отталкивания, переход электрона от соседнего аниона основной решетки к катиону. Это эквивалентно образованию локального, занятого электроном уровня в запрещенной зоне. Под действием возбуждающего света электрон может быть переведен с этого уровня в зону проводимости, причем, поскольку для этого требуется квант меньшей энергии, чем для переброса электрона из валентной зоны в зону проводимости, происходит появление длинноволновой полосы поглощения. В ряде случаев она оказывается в видимой области спектра, в результате чего изменяется цвет (окраска) кристаллов. Поэтому такие дефекты и получили название «центров окраски».

Электрон, попавший в зону проводимости, теряет связь с тем дефектом, которому он принадлежал ранее, то есть становится зонным и перемещается по кристаллу до тех пор, пока не встретит какое-либо новое нарушение решетки, например, другой образованный активатором дефект, тоже потерявший свой электрон, то есть ионизованный. Рекомбинируя (воссоединяясь) с таким ионизованным дефектом, электрон отдает избыток энергии в виде фотона – возникает люминесценция, которая в этом случае называется *рекомбинационной люминесценцией*. Ее особенностью является ионизация центров свечения при возбуждении.

Может возникнуть и другая ситуация. Если при внедрении активатора образуется центр, у которого имеется не только локальный уровень, занятый электроном (основной уровень), но и локальный возбужденный уровень (в частности, они могут быть генетически связаны с уровнями самого атома активатора), то поглощение возбуждающего света может произойти и без ионизации центра свечения. Возвращение электрона в основное состояние здесь также будет сопровождаться излучением. В этом случае весь процесс протекает внутри центра, решетка же основания люминофора играет более пассивную роль. Такую люминесценцию называют *внутрицентральной*, кинетика затухания этой люминесценции *мономолекулярная*, то есть описывается одной экспонентой с определенным временем затухания, характеризующим время жизни возбужденного состояния центра свечения.

Чтобы электрон с возбужденного уровня не был заброшен тепловыми колебаниями в зону проводимости, этот уровень должен быть достаточно далек от дна зоны проводимости, что обычно наблюдается в кристаллах с широкой запрещенной зоной, например в KCl, где $E_g \approx 9$ эВ. С другой стороны, энергетические уровни (термы) центра свечения должны быть расположены достаточно близко друг от друга. По этой причине активаторами многих люминофоров являются атомы тяжелых металлов, характеризующиеся относительно близким расположением термов.

4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Важнейшими характеристиками люминесцирующего твердого тела являются спектры поглощения, спектры излучения (люминесценции), спектры возбуждения люминесценции, энергетический и квантовый выходы свечения, кинетика затухания люминесценции, а также степень линейной поляризации люминесценции.

Поглощение света в веществе описывается законом Бугера – Ламберта:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \exp(-k_\nu d), \quad (4.1)$$

где $\Phi_0(\nu)$ – поток плоской световой волны, падающей нормально на поверхность тела с частотой ν ; $\Phi(\nu)$ – световой поток после прохождения им слоя вещества толщиной d . Величина k_ν называется коэффициентом поглощения света частоты ν и измеряется в см^{-1} . Спектром поглощения вещества называется зависимость коэффициента поглощения k_ν от частоты, он характеризует поглощающую способность вещества по отношению к свету различной частоты ν . Пример спектров поглощения приведен на рис. 3.

Энергетический выход люминесценции определяется как отношение излученной энергии $W_{\text{изл}}$ к поглощенной в веществе энергии возбуждения $W_{\text{погл}}$:

$$\eta_{\text{э}} = W_{\text{изл}} / W_{\text{погл}}. \quad (4.2)$$

Квантовый выход люминесценции есть отношение полного числа испущенных квантов люминесценции $N_{\text{изл}}$ к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения $N_{\text{погл}}$:

$$\eta_{\text{кв}} = N_{\text{изл}} / N_{\text{погл}}. \quad (4.3)$$

Интенсивность люминесценции определяется как энергия (или число квантов) люминесценции, приходящаяся на единицу площади за единицу времени. Функция распределения интенсивности люминесценции по частотам $J(\nu)$, или по длинам волн $J(\lambda)$, или по энергиям излучаемых квантов $J(E)$ называется *спектром люминесценции*. По оси ординат в спектре люминесценции обычно откладываются относительные единицы.

Кристаллические вещества имеют спектры люминесценции, состоящие из одной или нескольких полос. В простейшем случае это может быть одна полоса гауссовой или лоренцевой формы.

Спектром возбуждения люминесценции называется функция

$$B(\nu) = J(\nu)_{\text{люм}} / J_0(\nu), \quad (4.4)$$

где $J(\nu)_{\text{люм}}$ – интенсивность люминесценции, $J_0(\nu)$ – интенсивность падающего на люминофор возбуждающего света с частотой ν . Иными словами, спектр возбуждения люминесценции показывает, фотонами каких энергий наиболее эффективно возбуждается выделенная полоса спектра люминесценции. Для понимания физических процессов в твердом теле это есть важнейшая характеристика. Следует отметить, что для различных полос спектра люминесценции спектры возбуждения могут значительно отличаться по форме, иметь разную интенсивность в разных спектральных диапазонах и, в принципе, это определяется физикой процесса.

Рассмотрим понятие *степени линейной поляризации*. Предположим, в кристалле возбуждается поляризованная люминесценция (свойства поляризованного излучения подробно описаны в [13, 14]). Пусть мы имеем некоторое положение анализатора, когда через него проходит максимальный световой поток люминесценции Φ_1 . В таком случае наименьший световой поток Φ_2 будет проходить через анализатор, когда он повернут на 90° от первоначального положения. *Степень линейной поляризации* есть отношение разности взаимно перпендикулярно поляризованных световых потоков к величине полного потока люминесценции:

$$P = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\Phi_1 + \Phi_2}. \quad (4.5)$$

Очевидно, что для неполяризованного излучения степень линейной поляризации $P = 0$. Поляризация люминесценции твердых тел может появляться при возбуждении как поляризованным, так и неполяризованным возбуждающим светом [13].

Ниже приведем примеры спектров люминесценции и возбуждения люминесценции некоторых реальных кристаллов. Спектры получены автором на станции время-разрешенной люминесцентной спектроскопии немецкого электронного синхротрона *DESY* в Гамбурге. Краткое описание методики измерений спектров с временным разрешением на данной установке приведено в разделе 13.

Спектр люминесценции (СЛ) может состоять из нескольких узких линий, энергетическое положение которых соответствует переходу электронов с различных возбужденных уровней центра свечения на основной уровень. Кроме того, основной уровень (состояние) также может быть расщеплен в кристаллическом поле, поэтому в этом случае спектр люминесценции будет линейчатый. Такой спектр имеют, например, трехвалентные ионы редкоземельных элементов (Nd, Er, Tb, Ho и др.) в различных кристаллах. Спектр люминесценции ионов Ce^{3+} , широко используемых в качестве активатора в сцинтилляционных детекторах ионизирующих излучений, содержит две широкие полосы, так как здесь реализуются межконфигурационные $d \rightarrow f$ излучательные переходы. Полосы люминесценции соответствуют излучательным переходам с возбужденного $5d$ -уровня на расщепленные кристаллическим полем $4f$ -уровни в ионе Ce^{3+} . Примеры спектров люминесценции некоторых редкоземельных ионов приведены на рис. 4.1 и 4.2.

С другой стороны, СЛ может содержать несколько широких полос, каждая из которых может соответствовать либо определенному центру свечения, либо одному центру, электронные переходы в котором идут с возбужденных уровней разной мультиплетности. Такой спектр, как правило, имеют локализованные на примесях электронные возбуждения, в частности автолокализованные экситоны, а также примесные центры, для которых характерно сильное электрон-фононное взаимодействие. Такая ситуация реализуется в кристаллах самых различных классов. Необходимо отметить, что СЛ кристалла зависит от энергии возбуждения, при разной энергии возбуждения могут наблюдаться полосы различной интенсивности. В общем

случае СЛ при возбуждении, например, рентгеновским излучением может отличаться от спектров фотолюминесценции. Кроме того, положение полос СЛ зависит от температуры кристалла.

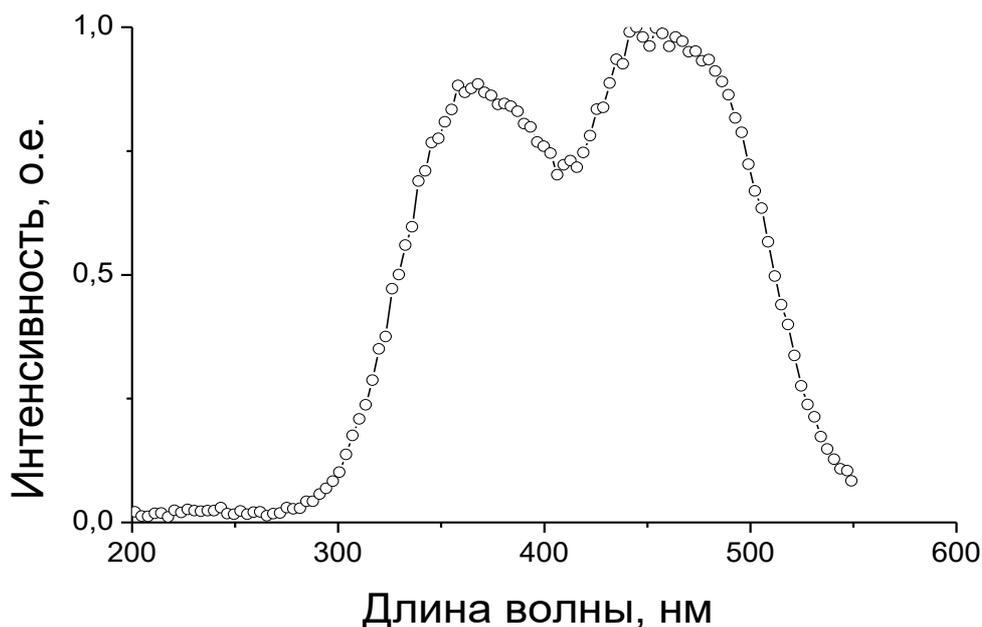


Рис. 4.1. Спектр фотолюминесценции кристалла La₂Be₂O₅-Ce при $T = 10$ К.
Энергия возбуждающих фотонов 5,9 эВ

Спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) показывает, фотонами какой энергии наиболее эффективно возбуждается выделенная селективная полоса спектра люминесценции. Для примесных центров в любой кристаллической решетке диэлектрика или полупроводника СВЛ содержит полосы в области прозрачности кристалла. То есть энергия максимума полосы СВЛ примесной люминесценции меньше ширины запрещенной зоны кристалла ($E_{\text{возб}} < E_g$). Для собственного свечения кристалла (то есть для свечения, не связанного с примесями или дефектами кристаллической структуры) СВЛ не имеет полос в области прозрачности кристалла. Свечение возбуждается только в области длинноволнового края фундаментального поглощения или при возбуждении фотонами с энергией больше E_g . Для демонстрации на рис. 4.3–4.6 приведены реально измеренные спектры возбуждения фотолюминесценции некоторых кристаллов. Эти кристаллы выбраны потому, что в их спектрах возбуждения люминесценции ярко проявляются указанные выше особенности спектров.

При необходимости спектры люминесценции и возбуждения классических люминофоров (ZnS, CdS и др.), промышленных сцинтилляторов (NaJ-Tl, CsJ-Tl . д.) можно найти в литературе, указанной в библиографическом списке.

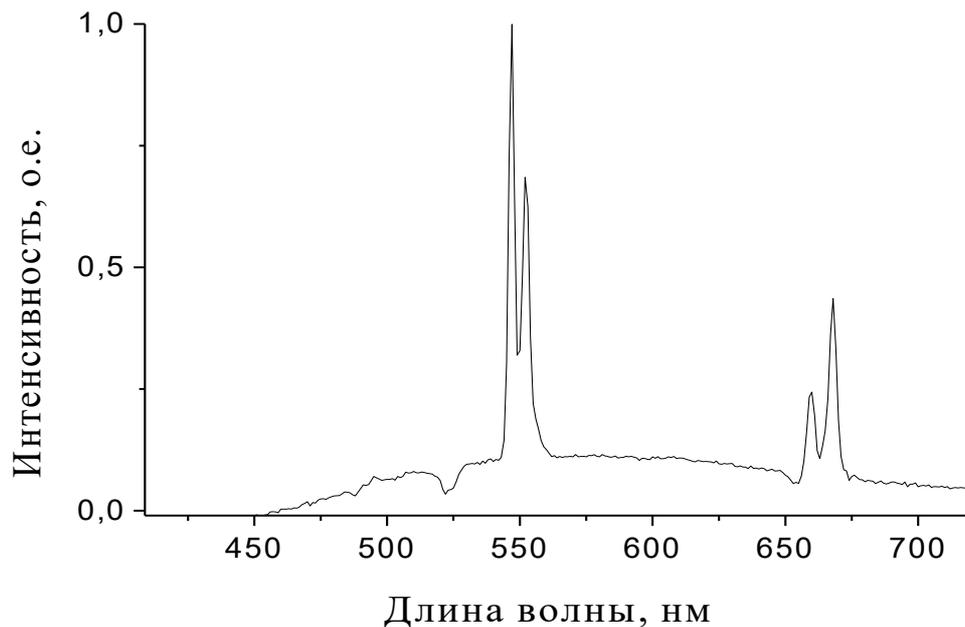


Рис. 4.2. Спектр фотолюминесценции кристалла K_2PbCl_5-Er при $T = 7,5 K$. Длина волны возбуждения 258 нм. Линейчатый спектр соответствует $f \rightarrow f$ переходам в ионах Er^{3+}

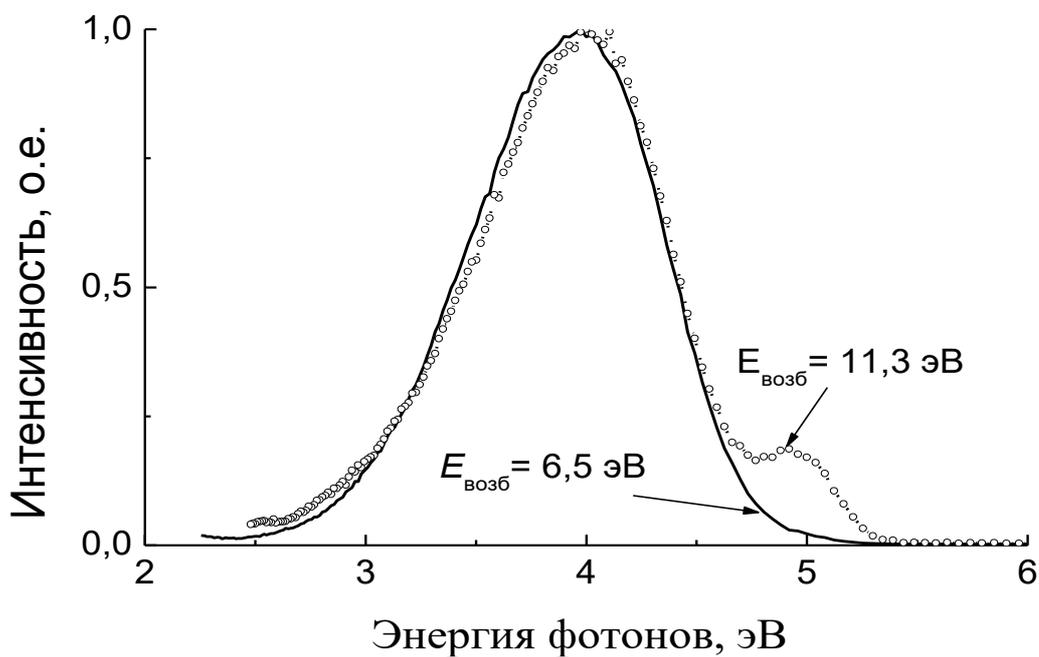


Рис. 4.3. Спектр люминесценции кристалла Na_2ZrSiO_5 при $T = 300 K$ при различных энергиях возбуждающих фотонов

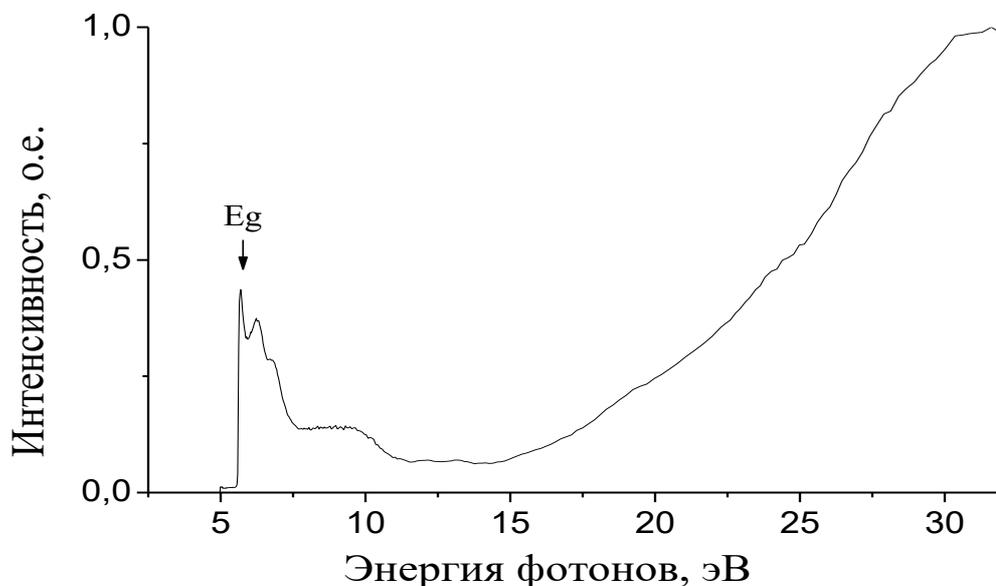


Рис. 4.4. Спектр возбуждения люминесценции кристалла $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ при $T = 9,6 \text{ K}$. Энергия излучения 3,8 эВ (326 нм). Излучение собственное, возбуждается только в области длинноволнового края фундаментального поглощения и при селективном возбуждении фотонами с энергией больше E_g ($E_g = 6,2 \text{ эВ}$)

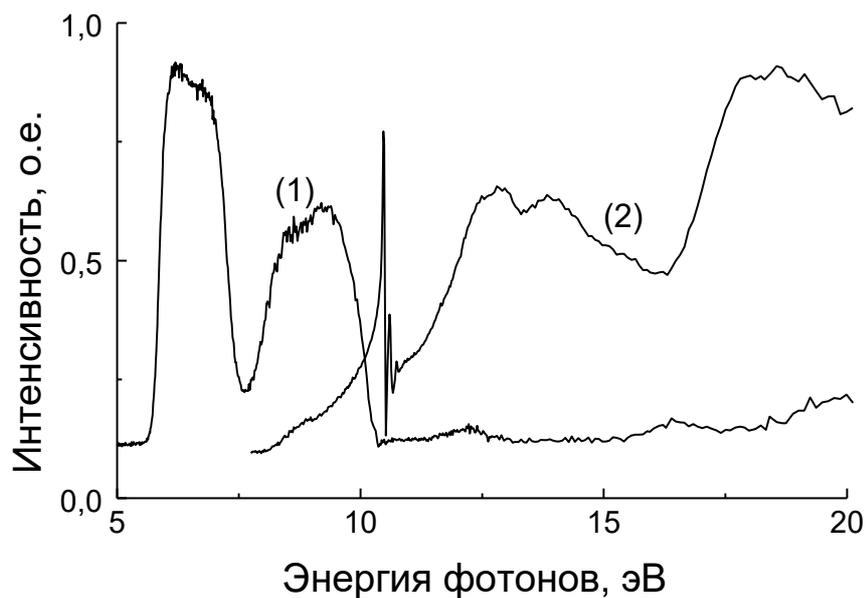


Рис. 4.5. Спектр возбуждения люминесценции F -центров (полоса 3,4 эВ) (1) и спектр отражения (2) при $T = 9,2 \text{ K}$ в кристалле BeO . Свечение эффективно возбуждается в области прозрачности кристалла фотонами с энергией меньше E_g ($E_g = 10,6 \text{ эВ}$)

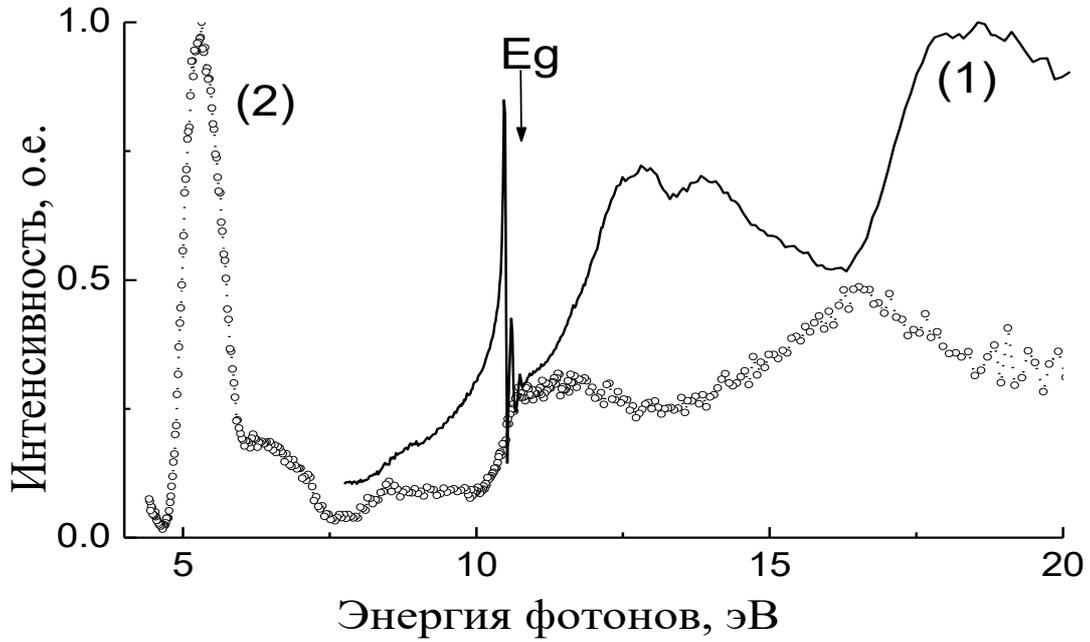


Рис. 4.6. Спектры отражения (1) и возбуждения люминесценции F^+ -центров (полоса 3,8 эВ) (2) кристалла BeO , $T = 9,2 \text{ K}$. Свечение эффективно возбуждается в области прозрачности кристалла фотонами с энергией меньше E_g (в области 5–7 эВ), а также в области создания отдельных электронно-дырочных пар при $E > E_g$

5. МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ

5.1. Модель потенциальных кривых и спектральные закономерности внутрицентральной люминесценции

Рассмотренная зонная модель, при построении которой не учитываются колебательные движения атомов (ионов), позволяет интерпретировать процессы, связанные с миграцией электронов и дырок на расстояния порядка нескольких постоянных решетки и более [8]. При изучении же внутрицентральных процессов колебаниями решетки пренебречь нельзя. В этом случае используется приближение, которое называется *моделью потенциальных кривых*. Здесь мы сталкиваемся с распространенной в физике и химии ситуацией, когда оказывается невозможным интерпретировать все свойства изучаемого объекта, пользуясь единственной универсальной моделью.

Модель потенциальных кривых успешно применяется в спектроскопии двухатомных молекул, колебания которых в первом приближении могут быть представлены как колебания *гармонического осциллятора*. Характер спектральных закономерностей при внутрицентральных переходах показывает, что и в случае кристаллофосфора задача может быть сведена к рассмотрению гармонического осциллятора. Согласно определению, принятому в классической механике, такой осциллятор представляет собой материальную точку, на которую действует квазиупругая сила F , пропорциональная расстоянию x от положения равновесия (10):

$$F = -Kx \quad (5.1),$$

где знак «минус» указывает на то, что сила направлена в сторону, противоположную отклонению, а именно к положению равновесия; K – силовая постоянная. Это известный закон Гука. Потенциальная энергия такой системы определяется выражением:

$$E = -Fd \quad (5.2),$$

интегрируя которое, находим

$$E(x) = \int Kx dx = x^2/2. \quad (5.3)$$

Получается уравнение параболы, из которого видно, что потенциальная энергия гармонического осциллятора пропорциональна квадрату расстояния, отсчитываемого от положения равновесия. Графическое изображение этой зависимости дает *потенциальную кривую*, т. е. кривую зависимости потенциальной энергии от координаты x . В случае двухатомной молекулы смысл величины x ясен: это расстояние между ядрами атомов. Определенный смысл ей можно придать и в том случае, когда рассматриваемая система представляет собой ион примеси, окруженный колеблющимися около него ионами основного состава (ионами матрицы-основания) твердого тела. Такую структуру имеет, например, центр свечения в кристалле KCl, активированном таллием. Здесь ион Tl^+ окружен шестью ионами Cl^- (рис. 5.1). Рассматривая только тот тип колебаний, при котором все ионы Cl^- остаются равноудаленными от иона Tl^+ , можно принять расстояние между этими ионами и Tl^+ соответствующим координате x , которая в этом случае называется *конфигурационной координатой*. То есть конфигурационная координата характеризует смещение иона или атома из положения равновесия. Кривые зависимости потенциальной энергии от конфигурационной координаты – потенциальные кривые часто называют также конфигурационными диаграммами. Ими пользуются для описания процессов, происходящих внутри центра.

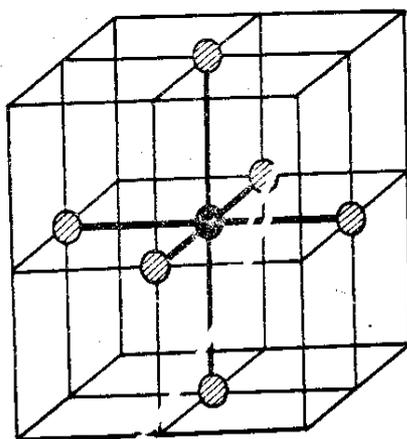


Рис. 5.1. Центр Tl^+ в кристаллической решетке KCl (● – Tl^+ , ○ – Cl^-)

Переход электрона с основного в возбужденное состояние, как правило, вызывает изменение сил взаимодействия между атомами, образующими осциллятор. Поэтому положения равновесия потенциальных кривых основного и возбужденного состояний центра не совпадают. Кроме того, изменяется и величина силовой константы K . Обычно ветви параболы, отвечающей возбужденному состоянию, оказываются более пологими. Это учитывается при построении энергетической диаграммы, на которой нижняя кривая соответствует основному, а верхняя – возбужденному состоянию, разница энергий между минимумами – E_0 , (рис. 5.2).

В основу рассмотрения электронных переходов в такой системе положен *принцип Франка – Кондона*, согласно которому электронный переход происходит без изменения деформации решетки, то есть так быстро, что относительное положение ядер при этом не успевает измениться. Поэтому на энергетической диаграмме электронные переходы изображаются вертикальными стрелками. Стрелка, направленная вверх, отвечает поглощению кванта возбуждающего света. В возбужденном состоянии система остается некоторое время, достаточное для установления равновесной конфигурации. При этом избыток колебательной энергии, который приобретает центр свечения при возбуждении, передается кристаллической решетке основания люминофора (то есть выделяется в виде тепла) – происходит колебательная релаксация возбужденного состояния центра. Возвращение системы в основное состояние сопровождается излучением, которое мы наблюдаем в виде люминесценции. Соответствующему переходу отвечает на диаграмме стрелка, направленная вниз.

Следует отметить, что изображение переходов стрелками, выходящими из минимумов потенциальных кривых, основано на результатах квантово-механического анализа рассматриваемого процесса. Вообще говоря, электронный переход может произойти из любой точки потенциальной кривой, в которой испытывающая колебания система может оказаться при данной температуре. Однако вероятность перехода зависит от вероятности нахождения

системы в состоянии с той или иной координатой, которая, в свою очередь, выражается гауссовой кривой. Максимум последней отвечает минимуму потенциальной кривой. Поэтому и распределение энергии в спектре поглощения и излучения (в функции от частоты или энергии квантов) также часто оказывается гауссовым. Это наблюдается в том случае, когда потенциальные кривые сдвинуты друг относительно друга настолько, что стрелка, выходящая из минимума одной кривой, оканчивается на практически прямолинейном участке второй кривой. Из изложенного следует, что рассматриваемая модель, позволяющая наглядно представить внутрицентровые электронно-колебательные переходы, по существу сочетает в себе элементы классической и квантовой механики.

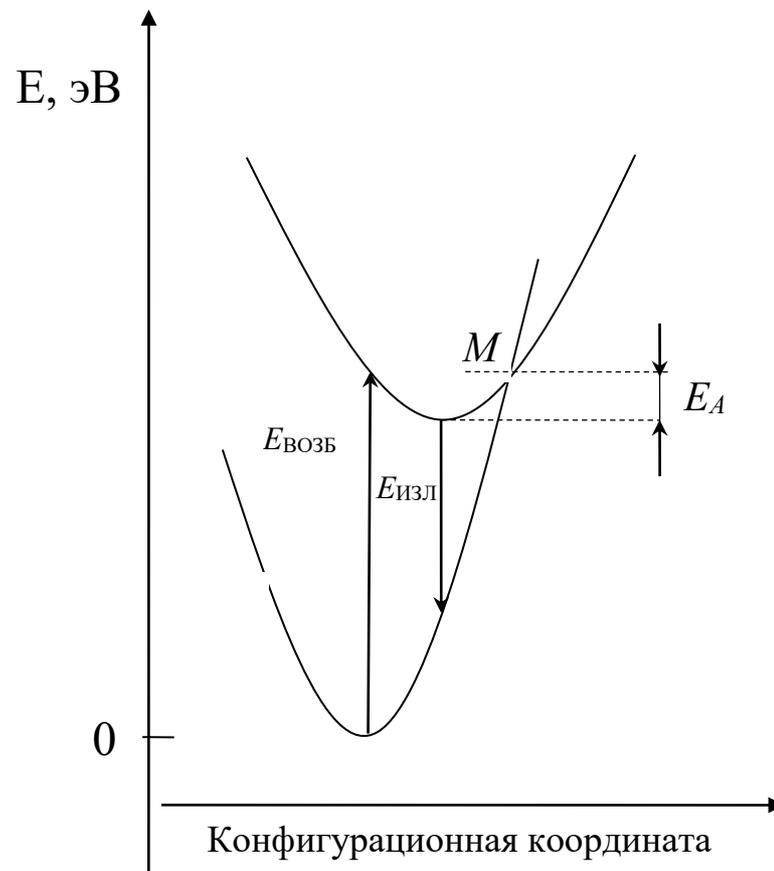


Рис. 5.2. Конфигурационная диаграмма – модель потенциальных кривых

На основе этой модели можно дать объяснение ряду важных фактов. Так, из показанной на рис. 5.2 энергетической конфигурационной диаграммы и приведенных разъяснений вытекает, что максимум полосы излучения, то есть

люминесценции ($E_{\text{л}}$) соответствует меньшей энергии квантов, чем максимум полосы поглощения ($E_{\text{п}}$). Это хорошо известное *правило Стокса – Ломмеля*.

Разница между энергиями максимума полосы поглощения (или возбуждения) и максимума полосы люминесценции ($E_{\text{п}} - E_{\text{л}}$) представляет собой *Стоксов сдвиг*. Физическая причина этого явления заключается в том, что энергия испускаемого фотона меньше энергии поглощенного фотона на величину энергии колебательной релаксации, переданной решетке. Если расстояние по оси абсцисс между минимумами потенциальных кривых основного и возбужденного состояний обозначить через r_0 , то, пользуясь уравнением (5.3), для разности энергий квантов, отвечающих максимумам полос поглощения и излучения, получим:

$$E_{\text{п}} - E_{\text{л}} = r_0^2(K_{\text{осн}} + K_{\text{возб}})/2. \quad (5.4)$$

Таким образом, *Стоксов сдвиг* пропорционален r_0^2 . В ионных кристаллах изменение равновесной конфигурации атомов при переходе центра в возбужденное состояние обычно больше, чем в кристаллах со значительной долей ковалентной связи. Поэтому и Стоксов сдвиг оказывается большим. Это, с одной стороны, имеет отрицательное следствие – увеличение потерь энергии на тепловые колебания, а с другой стороны, оказывает положительное влияние на свойства люминофоров, увеличивая их прозрачность к собственному излучению, поскольку устраняется или сводится к минимуму перекрытие полос поглощения и излучения. Особенно существенным является увеличение прозрачности при использовании монокристаллов или толстых слоев порошкообразных люминофоров при наблюдении люминесценции под воздействием сильно проникающих излучений, например гамма- или рентгеновского излучений, высокоэнергетических электронов.

Для физико-химических расчетов важно знать минимальную энергию E_0 перехода центра в возбужденное состояние, измеряемую энергией между минимумами потенциальных кривых (см. рис. 5.2). Если силовая постоянная при этом переходе мало изменяется, то E_0 можно приблизительно определить, прибавив к $E_{\text{л}}$ половину величины Стоксового сдвига.

5.2. Внутреннее тушение

Из экспериментов известно, что при нагревании люминофора до определенной температуры интенсивность люминесценции падает, то есть наблюдается зависимость квантового выхода свечения от температуры. Модель потенциальных кривых позволяет дать объяснение этому явлению, получившему название *внутреннего тушения*, поскольку оно происходит внутри центра свечения.

Вследствие того, что потенциальная кривая возбужденного состояния смещена по отношению к потенциальной кривой основного состояния и является обычно более пологой, возможно пересечение этих двух кривых так, что, находясь в возбужденном состоянии, система может принять такую же конфигурацию, какой она обладает в основном состоянии при достаточно большой величине колебательной энергии. В этом случае происходит безызлучательный переход из возбужденного состояния в основное состояние. Избыток колебательной энергии передается кристаллической решетке.

Из энергетической диаграммы (рис. 5.2) видно, что энергия активации E_A , необходимая для того, чтобы вызвать такой безызлучательный переход, равна разности ординат точки пересечения кривых (точка M) и точки минимума энергии возбужденного состояния.

Вероятность безызлучательного перехода (даже при очень низкой температуре) будет большой в том случае, когда при поглощении энергии возбуждения электронный переход заканчивается в точке, лежащей выше точки пересечения M потенциальных кривых основного и возбужденного состояний центра свечения, чему благоприятствуют большой Стоксов сдвиг и малое расстояние между минимумами потенциальных кривых. Центры тушения этого типа могут обладать рядом возбужденных состояний, потенциальные кривые которых пересекаются. В этом случае происходит каскадный безызлучательный переход на нижний возбужденный уровень с последующим испусканием кванта длинноволнового света при переходе центра в основное состояние. Впрочем, и последний переход может быть также безызлучательным.

Температурную зависимость внутрицентральной люминесценции принято аппроксимировать формулой Мотта, отражающей конкуренцию вероятности излучательных W_{rad} и безызлучательных W_{nonrad} переходов [7]:

$$I = f(T) = \frac{W_{rad}}{W_{rad} - W_{nonrad}} = \frac{1}{1 + A \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (5.5)$$

где ΔE – энергия активации; k – постоянная Больцмана; A – нормировочный множитель.

На рис. 5.3. показаны потенциальные кривые основного и возбужденного состояний разных примесных центров. В случае (a) будет наблюдаться внутрицентровая люминесценция с малым Стоксовым сдвигом, энергетический барьер (энергия активации) для безызлучательных переходов ϵ высок. В случае (b) будет наблюдаться люминесценция с большим Стоксовым сдвигом, барьер ϵ мал, при его уменьшении будет происходить тушение люминесценции (c). Люминесценция примесного центра не будет наблюдаться даже при экстремально низкой температуре в случае (d), когда точка пересечения потенциальной кривой основного состояния находится в минимуме потенциальной энергии возбужденного состояния.

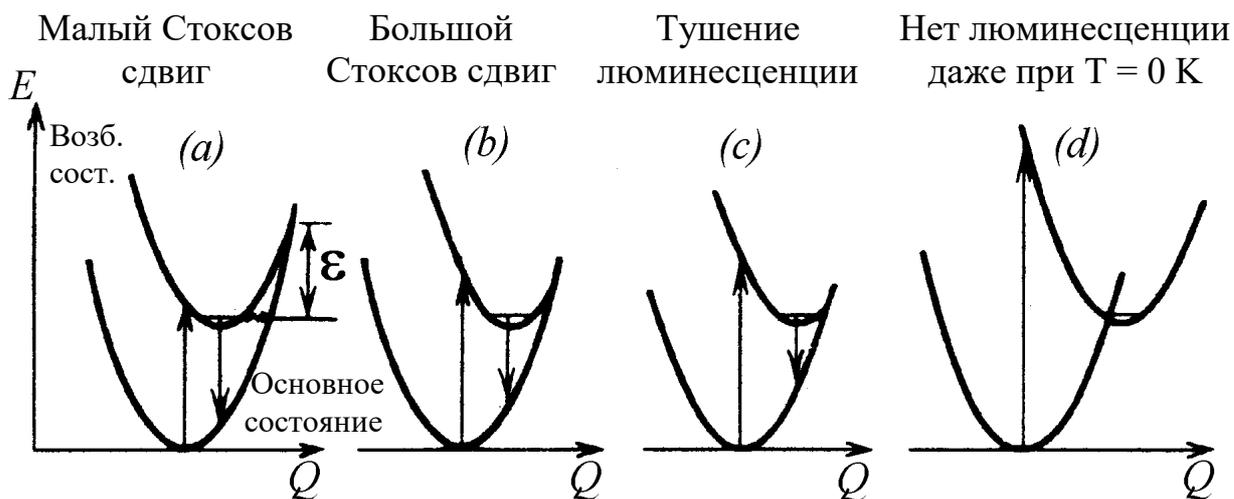


Рис. 5.3. Потенциальные кривые основного и возбужденного состояний различных примесных центров

6. РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

6.1. Термостимулированная люминесценция. Определение параметров центров захвата

Под *термостимулированной люминесценцией* (ТСЛ) понимают процесс, при котором аккумулированная в кристалле энергия внешнего ионизирующего излучения преобразуется в энергию квантов света (фотонов) под действием теплового возбуждения, то есть нагрева кристалла [15–17]. Физический принцип работы термолюминесцентного (ТЛ) детектора требует, чтобы в процессе облучения материала детектора энергия возбуждающего излучения была достаточна для образования в кристалле электронно-дырочных пар, то есть создания зонных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне [15–18]. Для чистого кристалла-диэлектрика это означает, что энергия фотонного излучения должна превышать ширину запрещенной энергетической зоны E_g . Если же кристалл содержит в своем составе примеси или дефекты кристаллической решетки, то энергия фотонов, необходимая для образования зонных носителей заряда, может быть еще меньше ($E_{\text{возб.}} < E_g$) за счет ионизации этих примесных центров или дефектов кристаллической решетки. Ширина запрещенной зоны диэлектрических кристаллов составляет порядка 4–14 эВ. Отсюда следует, что облучение кристаллов светом ультрафиолетового или вакуумного ультрафиолетового диапазонов, рентгеновскими или гамма-лучами, корпускулярным излучением может приводить к светозапасаению, то есть к наблюдению ТСЛ облученных кристаллов.

Для понимания механизма данного процесса рассмотрим вначале чистый кристалл, обладающий дефектами, его зонная схема показана на рис. 6.1. Валентная зона и зона проводимости для диэлектрика разделены энергетической щелью E_g , A – ловушки для электронов, B – ловушки для дырок, до облучения кристалла они не заполнены, то есть пустые. *Ловушки* – дефекты кристаллической решетки (собственные или примесные), способные захватить

зонные электроны или дырки. Под действием ионизирующего излучения создаются центры, обусловленные захватом электронов или дырок соответствующими ловушками (A и B , показаны на рис. 6.1). После прекращения внешнего облучения при нагреве кристалла электрон, локализованный на ловушке A , может перейти в зону проводимости (переход 1). Такой зонный электрон в результате миграции по кристаллу может быть захвачен локализованной на центре B дыркой и прорекомбинировать с ней (переход 2). Выделяющаяся в результате *рекомбинации* энергия выделяется в виде люминесценции. Это и есть термостимулированная люминесценция (ТСЛ) кристалла.

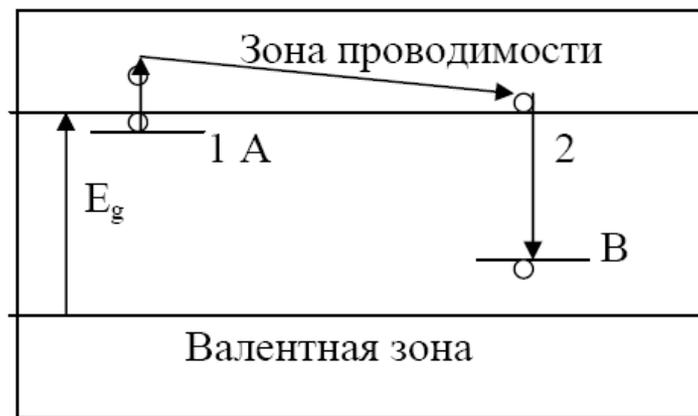


Рис. 6.1. Зонная схема диэлектрического кристалла с дефектами, иллюстрирующая механизм формирования ТСЛ

Переход 1 может быть инициирован также засветкой облученного кристалла фотонами из красной или инфракрасной областей спектра, энергия которых достаточна для перевода электрона в зону проводимости. В этом случае происходит оптически стимулированная люминесценция или фотостимулированная люминесценция (не путать с фотолюминесценцией, возникающей при фотовозбуждении!) Если глубина ловушек невелика, то освобождение электронов с уровней захвата и перевод их в зону проводимости могут происходить вследствие обычного теплового движения при комнатной температуре; для достаточно же глубоких ловушек необходим дополнительный нагрев кристалла. Отличительной чертой этих процессов является разрушение центров, образующихся в результате облучения кристалла в процессе

измерения термо- или фотостимулированной люминесценции независимо от способа возбуждения (нагрев, тепловое движение при фиксированной температуре, облучение инфракрасным светом). Таким образом, термолюминесценция сопровождается преобразованием центров, созданных в кристалле под действием ионизирующего излучения.

Рассмотрим процесс термостимулированной люминесценции кристалла, активированного примесью. Для примера на рис. 6.2 показана схема энергетических уровней кристалла с примесью серебра.

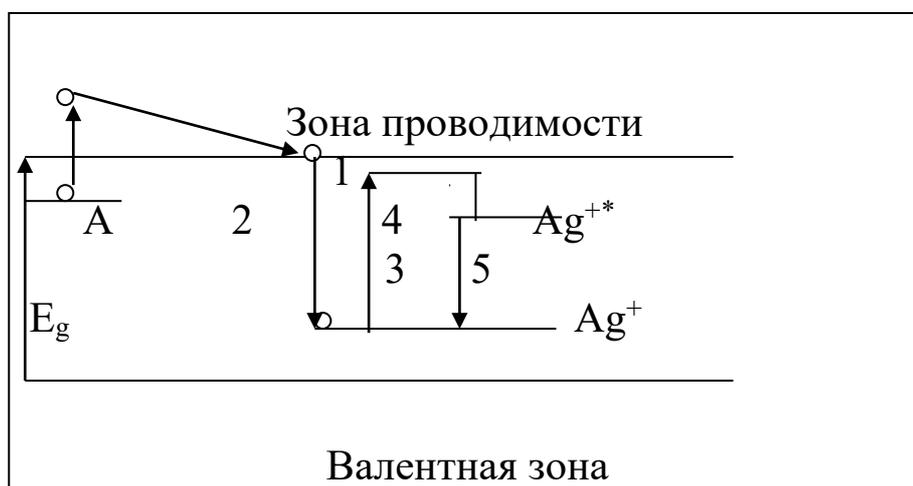


Рис. 6.2. Схема энергетических уровней кристалла с примесью серебра Ag^+

Ионизирующее излучение образует в кристалле электронно-дырочные пары. Зонный электрон и зонная дырка двигаются по кристаллу, электрон с определенной вероятностью может быть захвачен электронной ловушкой с образованием A -центра, а дырка, в свою очередь, захватывается ионами серебра Ag^+ .

Последующий нагрев кристалла освобождает электрон с электронной ловушки A и переводит его в зону проводимости (переход 1). Затем электрон рекомбинирует с дыркой (переход 2), в результате чего ион активатора Ag^+ оказывается в возбужденном состоянии Ag^{+*} (переход 3). Затем возбужденный ион релаксирует в нижнее возбужденное излучательное состояние Ag^{+*} с образованием фононов кристаллической решетки, то есть с передачей энергии в тепло (переход 4) и, наконец, в основное состояние с испусканием кванта люминесценции (переход 5) с определенной энергией, характерной для данного

примесного центра (обычная трехуровневая схема примесного центра, рассмотренная в предыдущих разделах).

Спектр люминесценции определяется природой активатора. Так, свечение Ag^+ находится в ультрафиолетовой-синей области, Mn^{2+} дает зелено-оранжевое свечение. Следовательно, одни и те же соединения могут обладать фотолюминесценцией и термолюминесценцией. По сравнению с фотолюминесценцией можно указать следующие отличительные особенности процесса термолюминесценции. Во-первых, спектр ТСЛ является характерным для ионов активатора, первоначально инкорпорированных в кристалл. Во-вторых, центры, созданные внешним облучением кристалла, разрушаются в процессе измерения ТСЛ. Следовательно, термолюминесцентный дозиметр после процедуры измерения теряет информацию о поглощенной энергии (дозе) ионизирующего излучения.

На рис. 6.1 и 6.2 упрощенно поясняется механизм ТСЛ, электронно-кинетическая модель которого в действительности выглядит сложнее [16]. В частности, возможен обратный переход электронов на уровень A из зоны проводимости, которые попали туда в результате термического возбуждения. Такая возможность учтена на рис. 6.3, где F – уровень электронных ловушек, а V – уровень захвата дырок дефектного или примесного происхождения. Рассмотрим кинетику термолюминесценции в соответствии с этой моделью. Пусть первоначально кристалл подвергался воздействию ионизирующего излучения, в результате чего часть электронов из полностью заполненной валентной зоны перешла в зону проводимости, а оттуда часть из них попала в ловушки F .

Вероятность w освобождения электрона в единицу времени из ловушки глубиной ϵ при температуре T имеет вид

$$w = v^* \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right), \quad (6.1)$$

где v^* – коэффициент, имеющий размерность частоты и связанный с частотой колебаний кристаллической решетки, называется *частотным фактором*;

$k = 8,625 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$ – постоянная Больцмана. Очевидно, что вероятность растёт при нагреве кристалла и зависит от глубины ловушки;

ε – энергия активации, фактически это потенциальный барьер для электрона, находящегося на ловушке, представляющей собой потенциальную яму.

При нагреве кристалла до температуры T (термическое возбуждение) электроны с некоторой вероятностью могут перейти с уровней F в зону проводимости (переход a), а оттуда попасть на уровень V , в результате чего возникает люминесценция; одновременно возможен обратный переход (переход b) электронов из зоны проводимости на уровни F . Интенсивность ТСЛ будет определяться количеством электронов, захваченных на ловушках, то есть поглощенной кристаллом энергией – поглощенной дозой.

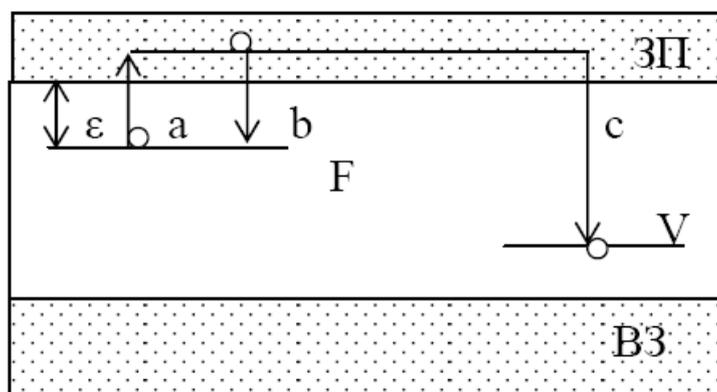


Рис. 6.3. Зонная схема, поясняющая кинетику термолюминесценции

Процедура измерения поглощенной дозы излучения термолюминесцентным методом сводится к тому, что предварительно облученный кристалл нагревается и в процессе нагрева измеряется интенсивность люминесценции. Кривая, выражающая зависимость интенсивности люминесценции от температуры люминофора при нагреве с постоянной скоростью, называется *кривой термовысвечивания*. Полная светосумма (площадь под кривой термовысвечивания), выделившаяся в процессе нагрева, является мерой поглощенной дозы. Типичный вид кривой термовысвечивания показан на рис. 6.4. Она может иметь один или несколько пиков, соответствующих ловушкам с различной глубиной относительно зоны проводимости.

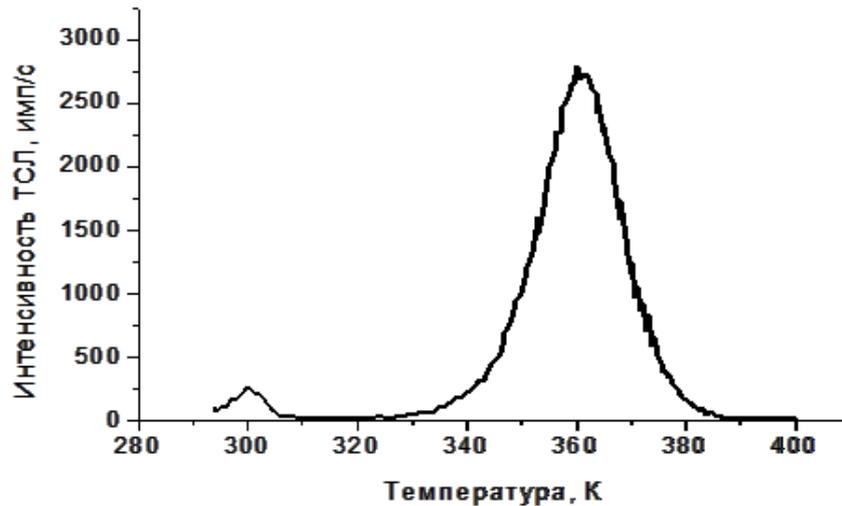


Рис. 6.4. Типичный вид кривой термовысвечивания

Аналитическое выражение для кривой термовысвечивания можно получить, лишь сделав ряд упрощающих предположений [15–18]. Будем считать, что имеется лишь один вид электронных ловушек с одной и той же глубиной ε . Примем далее, что каждый освобожденный из ловушки электрон обязательно рекомбинирует с дыркой с испусканием кванта люминесценции. В этом случае получим следующее выражение для интенсивности ТСЛ [18]:

$$I = n_0 \nu \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) dT\right], \quad (6.2)$$

где T_0 – температура облучения;

β – скорость нагрева;

ν – частотный фактор.

На рис. 6.5 показана зависимость интенсивности I от температуры T , рассчитанная по формуле (6.2.) для различных значений ε и ν . Вначале с повышением температуры интенсивность ТСЛ растет, так как растет число электронов, освобожденных из ловушек, достигает максимума при некотором значении температуры T_m , а затем падает вследствие уменьшения запаса электронов в ловушках. Максимум кривой термовысвечивания сдвигается в сторону больших температур при увеличении значений ε и β и при уменьшении значения ν .

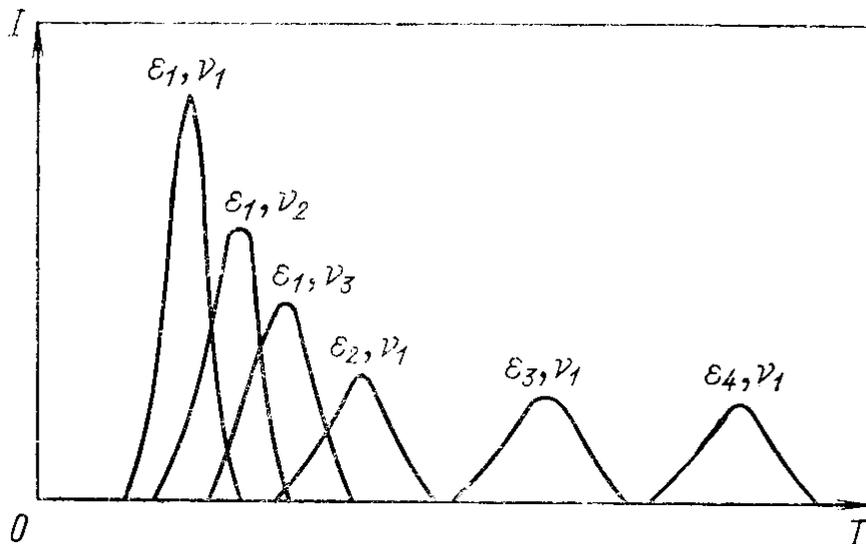


Рис. 6.5. Теоретические кривые термовысвечивания при различных значениях параметров ϵ и ν : $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3 < \epsilon_4$; $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3$

Площадь под кривой термовысвечивания S равна

$$S = \int_0^T I(T) dT = \beta \int_0^{n_0} dn = \beta n_0. \quad (6.3)$$

Площадь S кривой термовысвечивания пропорциональна числу захваченных на ловушки электронов n_0 ; число электронов n_0 , в свою очередь, пропорционально поглощенной дозе. Для определенного типа ловушек (ϵ и ν фиксированы) и при заданном значении скорости нагрева β высота пика также пропорциональна числу электронов n_0 , а следовательно, и дозе. Таким образом, есть две возможности определения дозы излучения: по измерению площади под кривой высвечивания (интегральный метод) и по высоте пика при температуре T_m (пиковый метод).

Если кристалл содержит несколько различных типов ловушек, то каждая из них характеризуется своими значениями ϵ и ν ; кривая высвечивания в этом случае имеет несколько пиков. Те ловушки, которые имеют низкое значение ϵ и большое ν , плохо сохраняют запас энергии, имеют так называемый высокий *феддинг*. Феддинг – потеря дозиметрической информации [15].

Существует несколько способов определения параметров центров захвата (ловушек). При определенных экспериментальных условиях справедливо приближенное эмпирическое соотношение $\epsilon = 25 kT_m$.

В общем случае кинетика процесса ТСЛ не является *мономолекулярной* и описывается уравнением

$$J = -\frac{dn}{dt} = p \frac{n^\mu}{\beta} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (6.4)$$

где μ – показатель кинетики процесса ТСЛ ($\mu = 1$ – мономолекулярный процесс, $\mu = 2$ – бимолекулярный).

В частности, для бимолекулярного процесса, когда вероятность повторного захвата электронов ловушками гораздо больше вероятности рекомбинаций, затухание свечения будет происходить более медленно по законам бимолекулярной кинетики, т. е. пропорционально квадрату концентрации возбужденных центров.

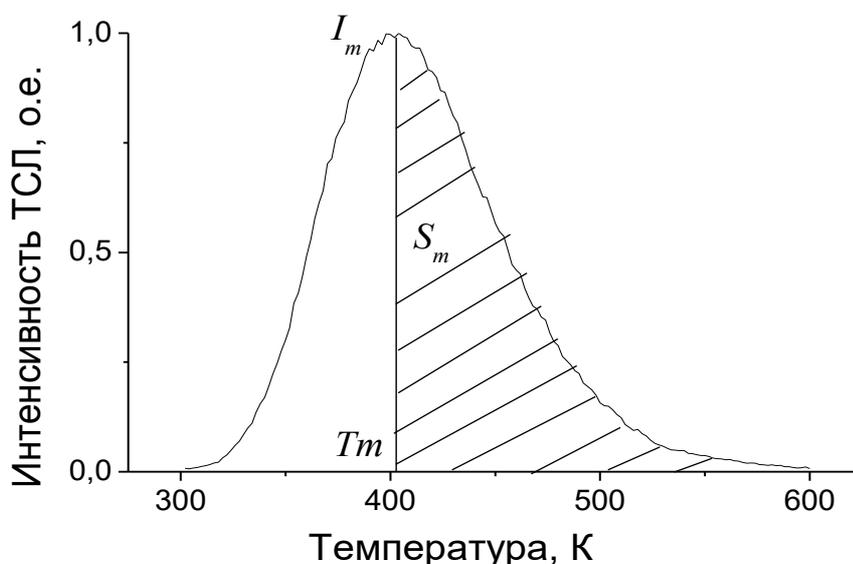


Рис. 6.6. Иллюстрация определения энергетической глубины ловушки (энергии активации) по методу Урбаха

Порядок кинетики процесса может быть определен по форме пика ТСЛ. В отсутствие повторного захвата электронов быстрый распад ловушек определенного сорта приведет к более крутому спаду высокотемпературной части кривой термовысвечивания. При повторном захвате освобожденных электронов ловушки опустошаются более медленно, что приводит к более пологому спаду высокотемпературной части максимума ТСЛ. Было

установлено, что если $S_m/S_0 = 0,38$, то $\mu = 1$, если $S_m/S_0 = 0,52$, то $\mu = 2$. Здесь приняты обозначения, показанные на рис. 6.6: S_m – площадь пика со стороны высоких температур; S_0 – общая площадь пика ТСЛ.

Существует несколько методов определения параметров центров захвата. Часть методов использует отдельные элементы кривой ТСЛ, другие – всю кривую, и имеют в связи с этим различную степень точности.

В методе Урбаха используется спадающая часть пика ТСЛ. Глубина ловушки ε определяется так:

$$\varepsilon = kT_m^2 \cdot \frac{J_m}{S_m} \text{ при } \mu = 1, \quad \varepsilon = 2kT_m^2 \cdot \frac{J_m}{S_m} \text{ при } \mu=2. \quad (6.5)$$

$S_m = S_0 \cdot \delta_0 / \delta_m$, где S_0 , δ_0 , δ_m – соответственно площадь под пиком, ширина и полуширина пика на полувысоте при этом $\delta_m = (T_2 - T_m)$, $\delta_0 = (T_2 - T_1)$; T_m – температура максимума в градусах Кельвина.

В методе Луцика используется спадающая высокотемпературная часть пика ТСЛ:

$$\varepsilon = \frac{kT_m^2}{\delta_m} \text{ при } \mu = 1, \quad \varepsilon = \frac{2kT_m^2}{\delta_m} \text{ при } \mu = 2, \quad (6.6)$$

где δ_m – полуширина пика со стороны высоких температур, рис. 6.7.

Если процесс имеет первый порядок кинетики ($\mu = 1$), то может быть также определен и частотный фактор p_0 :

$$p_0 = \beta \frac{\varepsilon}{kT_m^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT_m}\right) \text{ (метод Урбаха);} \quad (6.7)$$

$$p_0 = \frac{\beta}{\delta_m} e^{\frac{T_m}{\delta_m}} \text{ (метод Луцика).} \quad (6.8)$$

В общем случае положение максимума кривой ТСЛ зависит от скорости нагрева β . Это обусловлено тем, что освобождение электронов с ловушек

происходит с определенной скоростью. Чем больше β , тем выше температура, отвечающая той или иной степени опустошения ловушек, и следовательно, больше T_m .

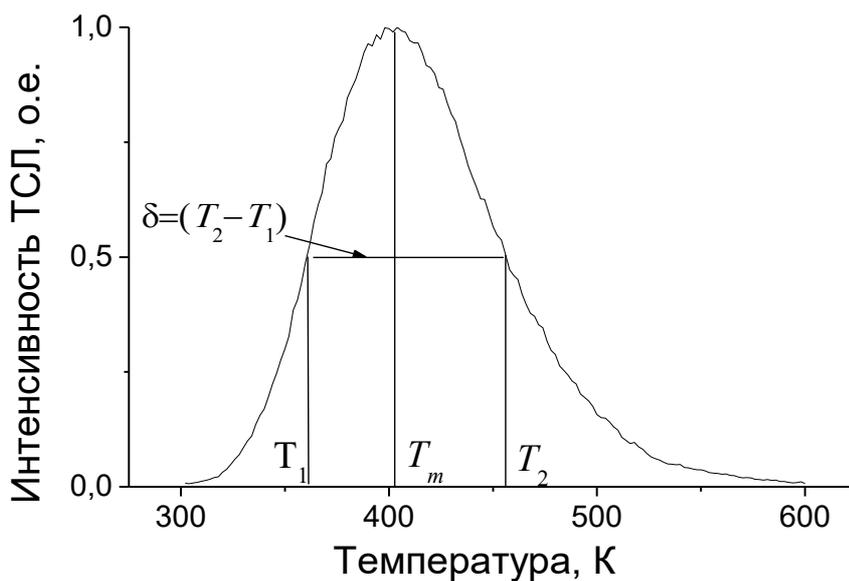


Рис. 6.7. Иллюстрация определения энергии активации по методу Луцки

В табл. 6.1 по данным фирмы *Harshaw LTD* [19] приведены сравнительные характеристики промышленных ТЛ дозиметров. Параметр $\eta = 30 \text{ кэВ}/^{60}\text{Co}$ показывает энергетическую зависимость чувствительности в диапазоне 30–1250 кэВ (верхняя граница соответствует излучению радиоизотопа ^{60}Co).

Сравнительные характеристики ТЛ дозиметров [19]

Тип	Химическая формула	$Z_{эфф}$	Применение	ТЛ спектр, нм	η -LiF	$\eta = 30$ кэВ/ ^{60}Co	Диапазон доз, мГр	Фединг, %/год
TLD – 100	LiF – Mg, Ti Li – естеств.	8,2	Медицина	350–600 400–max	1,0	1,25	10–10 ⁷	5
TLD – 100H	LiF – Mg, Cu, P Li – естеств.	8,2	Окр. среда, персонал	400	15	0,98	1–10 ⁷	~ 0
TLD – 600	⁶ LiF – Mg, Ti	8,2	Нейтроны	350–600 400–max	1,0	1,25	10–10 ⁷	5
TLD – 600H	⁶ LiF – Mg, Cг, P	8,2	Нейтроны	400	15	0,98	1–10 ⁷	~ 0
TLD – 700	⁷ LiF – Mg, Ti	8,2	γ , β	350–600 400–max	1,0	1,25	10–10 ⁷	5
TLD – 700H	⁷ LiF – Mg, Cu, P	7,4	γ , β , окр. среда	400	15	0,98	1–10 ⁷	~ 0
TLD – 200	CaF ₂ – Dy	16,3	Окр. среда	484	30	12,5	0,1–10 ⁷	10%/ сут.
TLD – 400	CaF ₂ – Mn	16,3	окр. среда, высокие дозы	400–600 500–max	10	13	0,1–10 ⁸	8%/ сут.
TLD – 500	Al ₂ O ₃ – C	10,2	окр. среда	420	30	2,9	0,05–10 ⁶	3
TLD – 800	Li ₂ B ₄ O ₇ – Mn	7,4	Высокие дозы	530–630 605–max	0,15	0,9	500–10 ¹¹	5%/ 3 мес.
TLD– 900	CaSO ₄ – Dy	15,5	Окр. среда	480–570	20	12,5	10–10 ⁸	2%/ мес.

6.2. Оптически стимулированная люминесценция

В последние годы все более популярным методом регистрации ионизирующих излучений становится оптически стимулированная люминесценция (ОСЛ). Физические и аппаратные аспекты применения ОСЛ активно развиваются в ведущих дозиметрических лабораториях мира. В качестве основных преимуществ ОСЛ дозиметрии при сравнении ее с традиционной термолюминесцентной дозиметрией является отсутствие необходимости нагрева ТЛ детекторов и связанных с этим проблем, таких как обеспечение разнообразных и воспроизводимых законов изменения температуры, термическое тушение люминесценции, приводящее к зависимости выхода ТЛ от скорости нагрева, тепловое излучение нагретых элементов блока детектирования.

В основе метода ОСЛ лежит оптическая ионизация (стимуляция) уровней захвата носителей заряда, заполненных при облучении кристалла ионизирующим излучением, и последующая регистрация люминесценции, обусловленной рекомбинацией освобожденных с ловушек носителей заряда на центрах люминесценции. Выход ОСЛ, как и ТСЛ, пропорционален числу носителей заряда, локализованных на ловушках, что фактически определяется поглощенной дозой ионизирующего излучения. По мере освобождения ловушек выход рекомбинационной ОСЛ будет падать. Типичная зависимость выхода ОСЛ от времени показана на рис. 6.8. Мерой дозы является площадь под кривой или пиковая интенсивность ОСЛ. Однако в то же время эти параметры зависят от интенсивности и длины волны стимулирующего света. Для каждого кристалла, применяемого в качестве ОСЛ детектора, интенсивность и длина волны стимулирующего света подбираются индивидуально. И естественно, при этих определенных оптимальных параметрах ОСЛ детекторы, как и ТЛ детекторы, требуют предварительную градуировку по дозе.

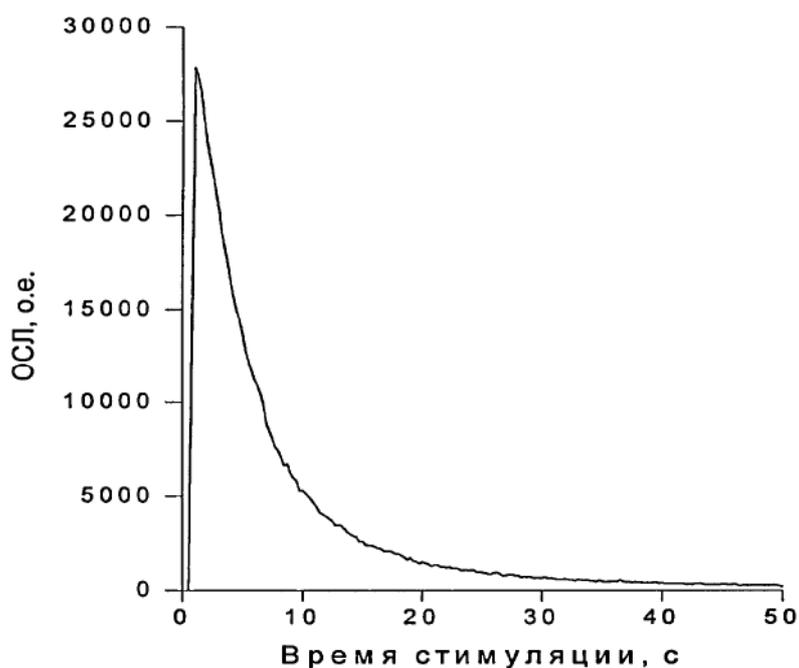


Рис. 6.8. Типичная зависимость выхода ОСЛ от времени

В качестве источников стимулирующего света используются лампы накаливания, галогенные, ксеноновые или ртутные лампы, а в последнее время – лазеры или полупроводниковые светоизлучающие диоды. Последние источники стимуляции компактны и обеспечивают необходимую интенсивность светового потока в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Отделение сигнала ОСЛ от возбуждающего света в простейшем случае обеспечивается применением селективных оптических светофильтров. Другой способ – применение временной селекции при импульсном возбуждении, при котором сигнал ОСЛ регистрируется во временных интервалах между возбуждающими импульсами света. В качестве приемника сигнала ОСЛ используются фотоэлектронные умножители.

В качестве примера на рис. 6.9 (кривая 1) показана зависимость выхода ОСЛ от длины волны возбуждающего (стимулирующего) света для детекторов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ и спектр стимулирующего излучения (кривая 2).

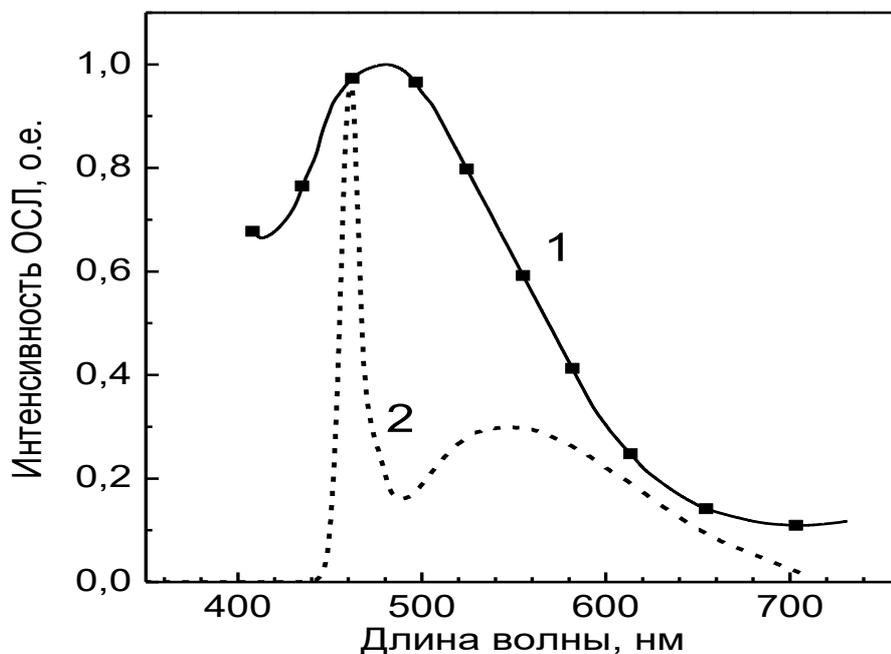


Рис. 6.9. Зависимость выхода ОСЛ от длины волны стимулирующего света (1) и спектр стимулирующего излучения (2) для детекторов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ [20]

Вид спектральной зависимости выхода ОСЛ обусловлен распределением по энергии оптически активных ловушек носителей заряда. «Оптическая глубина» этих ловушек составляет 1,4–3,0 эВ (425–900 нм). Каждая ловушка обладает определенным сечением ионизации, поэтому для каждой ловушки существует свой оптимальный диапазон длин волн, при котором ее опустошение происходит с наибольшей скоростью и полнотой. При несовпадении энергии стимулирующего кванта с оптической глубиной залегания ловушки ионизация происходит за более длительное время и требует большей интенсивности стимулирующего света. Важно, что глубина ловушки (энергия активации), определенная из кривой термовысвечивания, отличается от «оптической глубины» ловушки, определяемой из спектра возбуждения ОСЛ. Например, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ энергия термической активации ловушки составляет около 1 эВ, а оптическая глубина ловушки, как видно из рис. 6.9, составляет около 2,5 эВ (спектр имеет максимум в области 500 нм).

7. МЕЖДУЗОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОЖЕ-ПРОЦЕССЫ

При рассмотрении оптических свойств твердых тел мы наблюдали явления, связанные с межзонным поглощением. Таким типичным примером является переход электрона из валентной зоны в зону проводимости кристалла полупроводника или диэлектрика, в результате чего в этой области спектра поглощения наблюдается резкое увеличение коэффициента поглощения, формируется так называемый длинноволновый край фундаментального поглощения. При рассмотрении же явлений люминесценции возникает вопрос: могут ли в люминесценции также наблюдаться электронные переходы между зонами, то есть существуют ли межзонные переходы с излучением? Оказывается, что такие переходы наблюдаются очень часто, имеют значительную вероятность, но квант люминесценции имеет энергию, лежащую в рентгеновском диапазоне. Время затухания этой люминесценции составляет единицы наносекунд, поэтому она называется *рентгеновской флуоресценцией*.

7.1. Рентгеновская флуоресценция

Для пояснения физической природы рентгеновской флуоресценции обратимся к рис. 7.1. Здесь показана зонная схема диэлектрического кристалла, причем, помимо верхней валентной зоны, показаны также и глубокие атомные уровни, они часто называются *остовными*, так как они принадлежат атомам, из которых состоит кристалл. Для каждого кристалла энергетическое положение и ширина верхней валентной зоны и остовных уровней строго индивидуальны и определяются либо расчетным путем, либо экспериментально с применением методов фотоэлектронной и оптической спектроскопии [21]. (Напомним из курса атомной физики, что $1s$ -уровни формируют K электронную оболочку атома, $2s$ -, $2p$ -уровни формируют L -оболочку, $3s$ -, $3p$ -уровни формируют M -оболочку и т. д.). То есть самый нижний уровень – это K -уровень кристаллообразующего атома. Например, в зонной схеме кристалла LiF самый

нижний уровень (K -уровень) занимают $1s^2$ -электроны, и расположен он на глубине порядка 60 эВ от дна зоны проводимости.

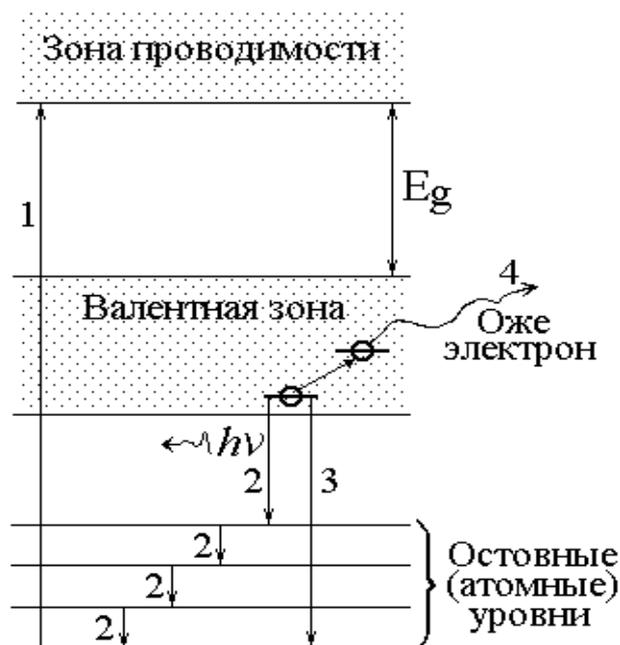


Рис. 7.1. Зонная схема диэлектрического кристалла, поясняющая механизм формирования рентгеновской флуоресценции и эффект Оже

При облучении кристалла фотонами, энергия которых достаточна для перевода электронов, лежащих на самых глубоких электронных уровнях (это есть K -уровни), в зону проводимости (переход 1), образуются дырки на K -уровнях и электроны в зоне проводимости. Это состояние метастабильно: электроны, находящиеся на верхних остовных уровнях и в верхней валентной зоне стремятся занять состояния с меньшей энергией (переходы 2) с испусканием кванта люминесценции. Поскольку это излучение лежит в мягкой рентгеновской области, наблюдается рентгеновская флуоресценция. Такое явление наблюдается и в металлах. В общем случае спектр рентгеновской флуоресценции будет содержать частоты, соответствующие зонам состояний, занятых электронами проводимости (для металлов) или электронами валентной зоны и остовных уровней. Для металлов спектр излучения может не обязательно характеризовать плотность состояний, но всегда будет иметь обрыв на уровне Ферми, разделяющем занятые и свободные состояния в зоне

проводимости. Так как положение уровней в зонной схеме каждого кристалла (в том числе металла) индивидуально, следовательно, по спектру рентгеновской флуоресценции возможно проведение идентификации вещества и определение его содержания в пробе.

Отсюда два важнейших практических применения этого явления: рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА) и работа обычной рентгеновской трубки. Для РФА часто используют в качестве возбуждающего излучения гамма-излучение, так как вероятность взаимодействия электромагнитного излучения растет пропорционально с увеличением глубины электронного уровня, то есть максимальна именно для электронов *K*-уровня. Для генерации же рентгеновского излучения в рентгеновской трубке применяются ускоренные электрическим полем электроны. Их торможение в поле ядер материала анода формирует тормозное излучение, энергия которого зависит от ускоряющего напряжения между катодом и анодом (10–60 кВ), а рентгеновская флуоресценция материала анода (используют обычно W, Mo, Ta, Cu, Fe) формирует так называемое характеристическое излучение. Поэтому спектр излучения рентгеновской трубки имеет линии на сплошном фоне.

На рис. 7.2 данным сайта рентгеновской спектроскопии <http://xdb.lbl.gov> показаны наиболее интенсивные переходы с излучением, а в табл. 7.1 в качестве примера приведены энергии соответствующих межзонных переходов (рентгеновской флуоресценции) для элементов начала периодической таблицы Д.И. Менделеева.

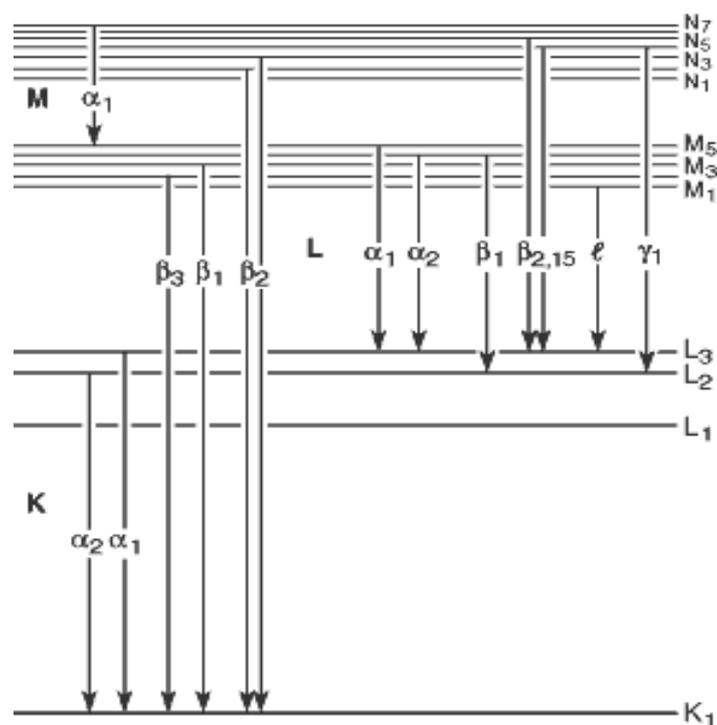


Рис. 7.2. Наиболее интенсивные переходы с излучением по данным <http://xdb.lbl.gov>

Таблица 7.1

Энергии рентгеновской флуоресценции по данным <http://xdb.lbl.gov>

X-Ray Data Booklet Table 1-2. Photon energies, in electron volts, of p

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$
3 Li	54.3					
4 Be	108.5					
5 B	183.3					
6 C	277					
7 N	392.4					
8 O	524.9					
9 F	676.8					
10 Ne	848.6	848.6				
11 Na	1,040.98	1,040.98	1,071.1			
12 Mg	1,253.60	1,253.60	1,302.2			
13 Al	1,486.70	1,486.27	1,557.45			
14 Si	1,739.98	1,739.38	1,835.94			
15 P	2,013.7	2,012.7	2,139.1			
16 S	2,307.84	2,306.64	2,464.04			
17 Cl	2,622.39	2,620.78	2,815.6			
18 Ar	2,957.70	2,955.63	3,190.5			
19 K	3,313.8	3,311.1	3,589.6			
20 Ca	3,691.68	3,688.09	4,012.7	341.3	341.3	344.9
21 Sc	4,090.6	4,086.1	4,460.5	395.4	395.4	399.6

В 80-х годах было экспериментально обнаружено и доказано, что рассмотренные выше междузонные переходы идут и в оптическом диапазоне в ультрафиолетовой области спектра (рис. 7.3). Такое излучение получило название *валентно-остовной люминесценции*, или *кросс-люминесценции* (в зарубежной литературе такой тип излучения называется Auger-free luminescence, что в переводе означает – люминесценция, свободная от Оже).



Рис. 7.3. Зонная схема кристалла BaF₂, поясняющая механизм формирования излучательных междузонных переходов в оптическом диапазоне (кросс-люминесценции)

Впервые кросс-люминесценция была обнаружена в кристалле BaF₂, поэтому суть ее поясним с привлечением зонной схемы этого кристалла. На рис. 7.3 показаны зона проводимости (формируется вакантными 6s-уровнями ионов Ba²⁺), валентная зона (формируется занятыми 2p-уровнями ионов F⁻), а также верхние остовные 5p- и 4s-уровни ионов Ba²⁺. Кроме того, указаны энергия этих уровней и ширина зон состояний. При возбуждении кристалла

фотонами с энергией более 18,2 эВ образуются электрон в зоне проводимости и дырка (вакансия) на основном $5p$ -уровне (переход 1). Электроны валентной зоны заполняют образующуюся вакансию с выделением кванта света – наблюдается валентно-основная люминесценция (переходы 2). Так как переходы идут из различных состояний валентной зоны, спектр этой люминесценции отражает плотность электронных состояний в валентной зоне и простирается от 3,8 до 7,2 эВ. Свечение это быстрое, время затухания порядка 1 нс. Для наблюдения такой люминесценции должен соблюдаться энергетический критерий, при котором $E_{g2} < E_{g1}$, в противном случае возникающая в кристалле люминесценция будет поглощаться самим кристаллом, то есть возникнет явление реабсорбции, то есть перепоглощения, и свет не выйдет из кристалла. Кросс-люминесценция обнаруживается в чистых кристаллах CsCl, CsBr, KMgF₃, а также некоторых легированных кристаллах с подходящей энергетикой основных уровней примесных центров.

7.2. Эффект Оже

Итак, обратимся вновь к рис. 7.1. Если внешним облучением кристалла мы создаем вакансию на глубоком основном уровне, она может быть заполнена путем *излучательного* перехода электрона из верхней валентной зоны на этот уровень с эмиссией рентгеновского излучения (рентгеновская флуоресценция) или излучения в оптическом диапазоне (кросс-люминесценция) (переход 2), или же другим путем, а именно: вакансия заполняется электроном с какого-либо верхнего уровня или зоны (переход 3) с *безызлучательной* передачей выделяющейся при этом энергии электрону более высоколежащего уровня, расположенного в этой же или другой зоне, с последующим переводом этого электрона в возбужденное состояние. Если переданная энергия достаточна, чтобы электрон, получивший ее, покинул атом и затем кристалл, то испускается Оже-электрон (переход 4). В результате Оже-процесса вместо одной первичной вакансии (дырки) на основном уровне возникают две новые вакансии на более высоких уровнях (зонах). Отметим, что Оже-процесс и

испускание рентгеновской флуоресценции есть *конкурирующие* каналы релаксации. Вероятность их сравнима, если энергия перехода более 10 кэВ, то есть в рентгеновской области. Если измерять энергию эмитированных электронов и зависимость их выхода от энергии возбуждения, то Оже-спектроскопия может быть использована как метод изучения электронной структуры твердых тел.

8. РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Под релаксацией электронных возбуждений (электронов, дырок, экситонов) будем понимать процесс потери энергии высокоэнергетических электронных возбуждений (ЭВ), созданных в твердом теле в момент облучения, на вторичную эмиссию электронов, фотоэффект, Оже-процессы, рентгеновскую флуоресценцию, различной природы люминесценцию, образование дефектов кристаллической решетки (дефектов Френкеля) и, наконец, на генерацию колебаний кристаллической решетки (фононов), то есть на тепло. Каждый из перечисленных каналов релаксации ЭВ зависит от температуры, имеет определенную эффективность, конкурентоспособность, работает в определенное время после воздействия внешнего излучения на твердое тело и зависит от его энергии, а иногда и от плотности возбуждения. На рис. 8.1 приведена общая схема релаксации ЭВ в диэлектриках. Диэлектрики выбраны здесь потому, что в них экспериментально реализуются все показанные каналы релаксации ЭВ, однако принципиально эта схема справедлива и для полупроводников. Данную схему удобно рассматривать вместе с общей картиной релаксации ЭВ в зонной схеме, изменяющейся во времени, рис. 8.2. (Этот рисунок в свое время был любезно предоставлен автору профессором МГУ А.Н. Васильевым). Таким образом, приведенные ниже схемы взаимно дополняют друг друга. Прямоугольниками на рис. 8.1 показаны метастабильные *состояния* ЭВ, а овалы показывают *процесс*, в результате которого происходит изменение состояний ЭВ.

Итак, пусть в какой-то момент времени кристалл облучается высокоэнергетическим излучением, например, рентгеновским излучением или электронными пучками, генерирующим в твердом теле горячие, то есть обладающие кинетической энергией, электроны и дырки. В результате такого облучения с энергией $\hbar\omega_0 \gg E_g$ за время 10^{-15} с образуется рентгеновский экситон (катионный экситон) или высокоэнергетический электрон в зоне

проводимости и дырка на основном уровне. Данные ЭВ метастабильны, может наблюдаться размен их энергии в результате неупругого электрон-электронного рассеяния, кроме того, наблюдается выход Оже-электронов, фотоэлектронов (в результате фотоэффекта) или рентгеновская флуоресценция. Все эти процессы происходят за время порядка 10^{-15} с. В результате начальной релаксации, прошедшей за это короткое время, образуются электроны и дырки с энергией порядка $3E_g$. На рис. 8.1 показаны пороговые энергии Оже-процесса и электрон-электронного рассеяния (его минимальная энергия $2E_g$), а также показано изменившееся за это время распределение плотности зонных электронов и дырок. Видно, что количество электронов и дырок с меньшей энергией возрастает.

Далее идет этап термализации ЭВ: электроны концентрируются у дна зоны проводимости, дырки «всплывают» к потолку валентной зоны. Физически это означает потерю их кинетической энергии. Возникают термализованные электроны и дырки. Следует заметить, что при энергиях менее $2E_g$ термализация электронов и дырок идет только с генерацией фононов, процесс неупругого электрон-электронного рассеяния уже невозможен в силу выполнения закона сохранения энергии и импульса.

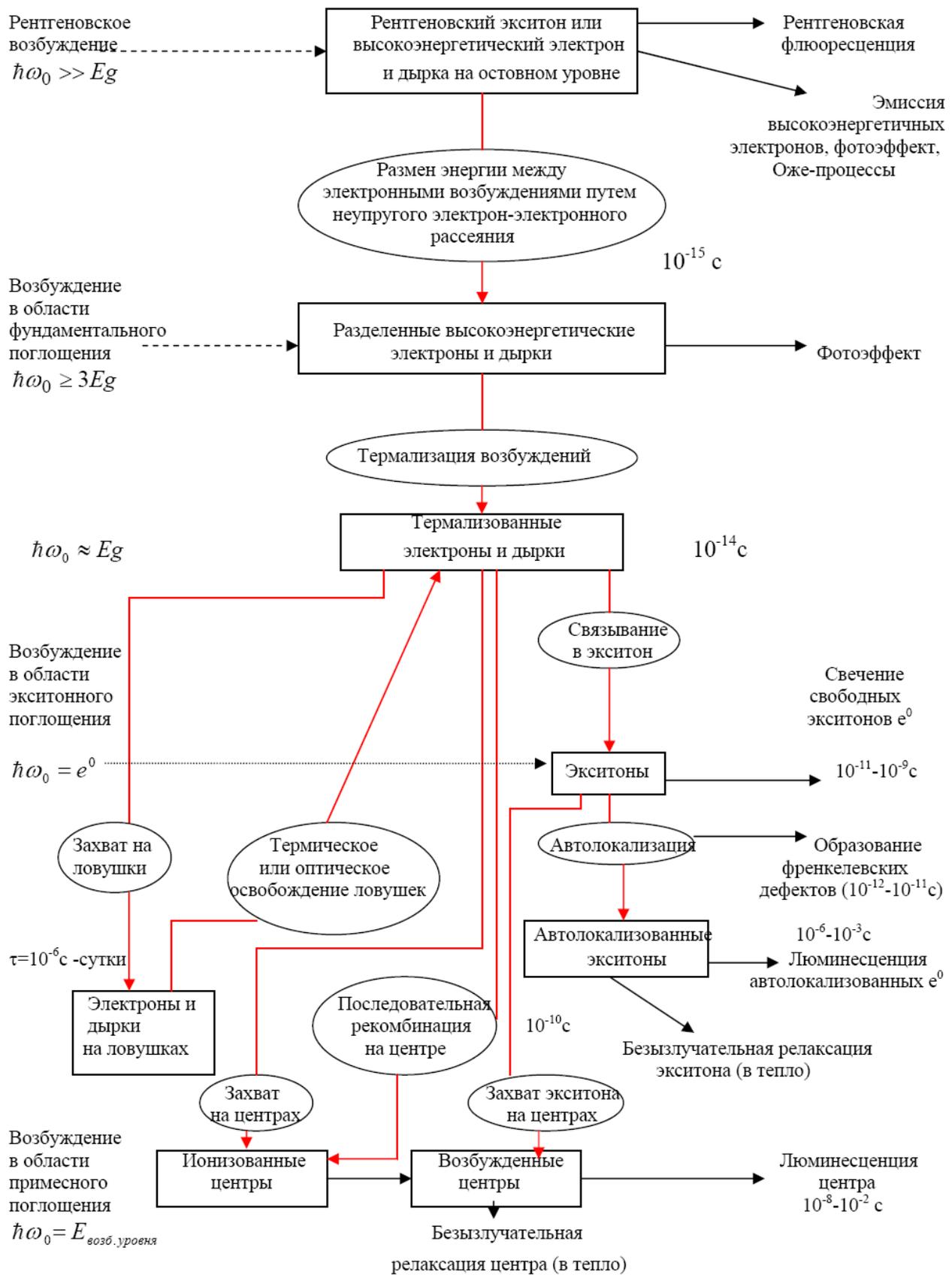


Рис. 8.1. Общая схема релаксации электронных возбуждений в диэлектриках

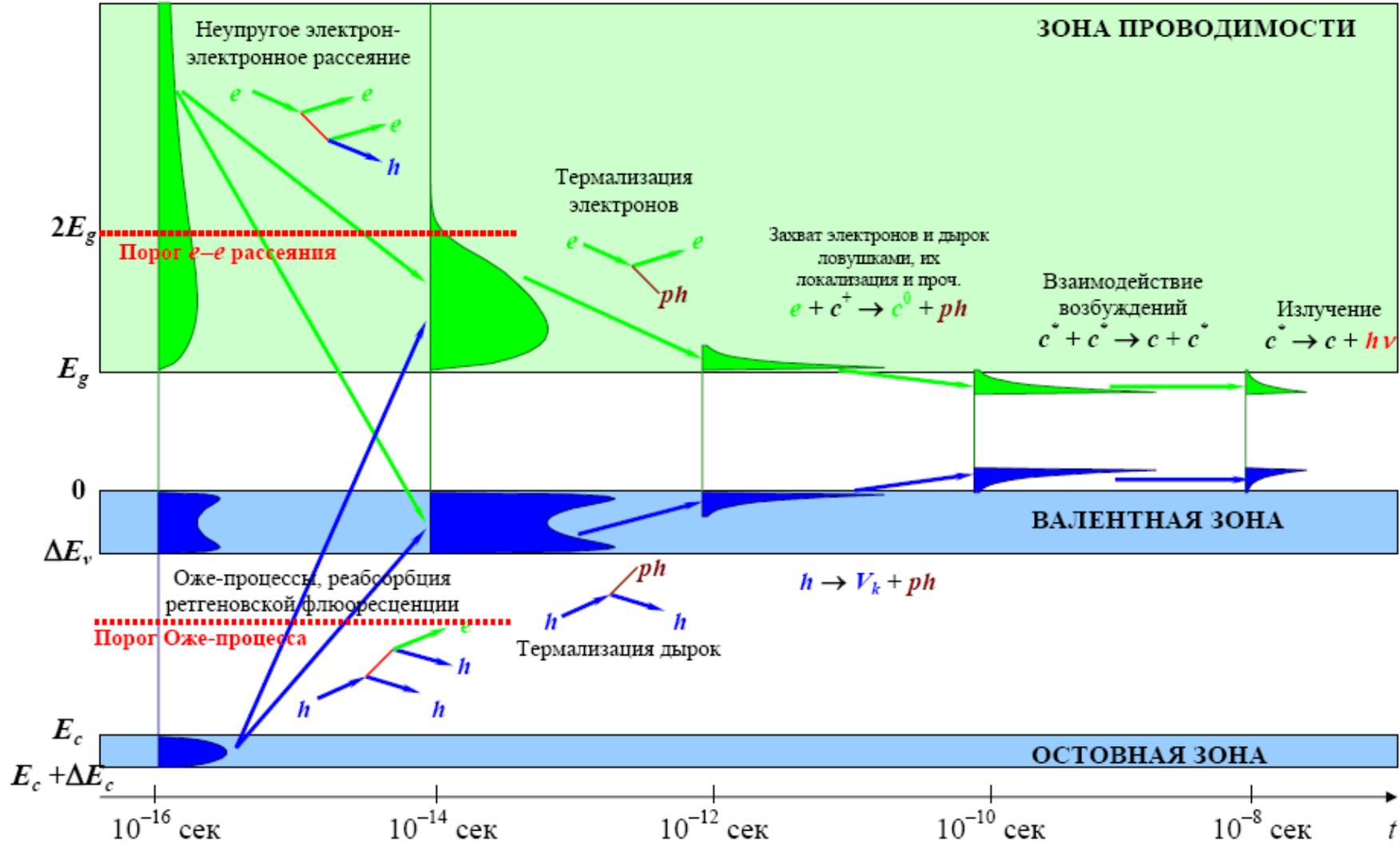


Рис. 8.2. Зонная картина релаксации электронных возбуждений в диэлектриках

Термализованные электроны и дырки могут быть созданы непосредственно облучением твердого тела фотонами с энергией $\hbar\omega_0 \approx E_g$ (см. левую часть рис. 8.1).

Далее возможно кулоновское взаимодействие термализованных электронов и дырок с образованием свободного экситона e^o . Отметим, что экситоны также могут быть созданы непосредственно облучением твердого тела фотонами с энергией $\hbar\omega_0 = e^o$. Следует обратить внимание на временную шкалу.

Дальнейшие каналы релаксации термализованных ЭВ характеризуются разной вероятностью. Рассмотрим эти каналы более подробно.

1. Захват электронов и дырок на соответствующих ловушках, которые, как правило, представляют собой дефекты кристаллической структуры, в результате чего в запрещенной зоне формируются локальные уровни (см. рис. 8.1). Сечение захвата и время жизни ЭВ на ловушках сильно зависят от температуры. При достаточно глубокой ловушке ($\Delta E \gg kT$) (k – постоянная Больцмана) время жизни может быть не ограничено и делокализация ЭВ с ловушек будет возможна только при последующем после облучения нагреве кристалла. В результате делокализации электроны (дырки) вновь становятся зонными и могут мигрировать по кристаллической решетке.

2. Захват экситонов на примесных или собственных дефектах с образованием связанных экситонов. В этом случае энергия экситона передается центру свечения и возможно наблюдение свечения примесного центра, то есть в этом случае при селективном возбуждении в области экситонного поглощения будет наблюдаться свечение примесного центра.

3. Захват электронов (или дырок) на примесных или собственных дефектах. При последующем захвате на этом образованном центре носителя противоположного знака происходит их рекомбинация, в результате чего выделяющаяся энергия передается центру свечения, и центр свечения переходит в возбужденное состояние, релаксация из которого сопровождается люминесценцией примесного центра. Возникает так называемая рекомбинационная люминесценция. То есть рекомбинационная

люминесценция примесного центра возникает при селективном возбуждении в области межзонного поглощения.

4. Автолокализация ЭВ в результате деформационного взаимодействия ЭВ с акустическими колебаниями решетки. *Авто* означает тот факт, что этот процесс идет в *идеальной решетке* без участия примесных или собственных дефектов. Процесс характерен для сильного электрон-фононного взаимодействия, сильно зависит от температуры и впервые был обнаружен и доказан для щелочно-галогидных кристаллов (процесс не наблюдается в полупроводниках). Различают канал образования автолокализованного экситона из состояния свободного экситона и канал образования автолокализованного экситона в результате первичной автолокализации дырки с последующим захватом им электрона. В обоих случаях наблюдается люминесценция автолокализованных экситонов. Спектр люминесценции для каждого из каналов для ШГК, кристаллов фторидов ШЗМ не отличается, однако для ряда бинарных и комплексных оксидов каждый из каналов имеет свою характерную полосу в спектре люминесценции. Это явление получило название «ветвление релаксации». В любом случае это есть собственные свечения кристалла, эти свечения возбуждаются исключительно в области длинноволнового края фундаментального поглощения или в области создания отдельных электронно-дырочных пар, и спектр возбуждения люминесценции не имеет селективных полос в области прозрачности кристалла. Свечение (или свечения) характеризуется значительным стоксовым сдвигом (несколько эВ), высоким квантовым выходом, широкими элементарными полосами в спектре люминесценции (полуширина 0,4–1,0 эВ), временем затухания люминесценции порядка 10^{-6} – 10^{-3} с (зависит от температуры). При повышении температуры выход люминесценции автолокализованных экситонов падает, энергия их передается кристаллической решетке (переходит в тепло).

5. Образование френкелевских пар дефектов в результате распада автолокализующихся экситонов до их полной колебательной релаксации. Этот процесс *конкурирует* с каналом люминесценции автолокализованных

экситонов и для многих кристаллов (например, ШГК) определяет их радиационную стойкость. Время образования френкелевских дефектов в результате распада автолокализующихся экситонов, например, F-центров составляет порядка 10–30 пс. Существуют определенные энергетические и временные критерии для эффективности этого процесса [22]. Подробно эти явления рассматриваются при изучении дефектов кристаллической структуры твердых тел.

Люминесценция примесного центра или дефекта кристаллической структуры может быть возбуждена облучением кристалла непосредственно в области примесного поглощения фотонами с энергией $\hbar\omega_0 = E_{\text{возб. уровня}} < E_g$ (показано слева внизу на рис. 8.1). В этом случае мы имеем только внутрицентровое возбуждение. В простейшем случае электронные переходы при этом идут в соответствии с рассмотренной выше обычной трехуровневой схемой, в том числе с эффектами внутреннего тушения. Необходимо отметить, что кинетика затухания внутрицентральной люминесценции мономолекулярная, то есть описывается экспоненциальным законом. Если интенсивность люминесценции в начальный момент времени (в момент действия короткого возбуждающего импульса) обозначить I_0 , то

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (8.1)$$

где $\tau = f(T)$ – время затухания, является функцией температуры и характеризует время жизни центра в возбужденном состоянии. Время затухания может иметь значение от нескольких нс до мс. Например, внутрицентровая люминесценция Ce^{3+} центров имеет τ порядка 30–40 нс.

В общем же случае, то есть при возбуждении фотонами разных энергий, или ионизирующим излучением, кинетика затухания люминесценции описывается суммой экспонент и некоторой постоянной $I_{\text{медл}}$, слабо зависящей от времени в измеряемом временном интервале:

$$I(t) = I_{\text{медл}} + \sum_i^{2-3} I_i \exp(-t/\tau_i). \quad (8.2)$$

Обычно при разложении экспериментально измеренных кривых затухания определяют $I_{\text{медл}}$ и τ двух и в редких случаях трех экспонент. Если же при этом результат аппроксимации неудовлетворителен, кинетику затухания следует описывать по рекомбинационному закону, см. подробнее [23].

9. ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Кристаллы, легированные ионами с незаполненной f -оболочкой, находят широкое применение в различных научных и технических сферах и прежде всего в квантовой электронике, появление которой в XX веке стало одним из важнейших достижений физической науки. Люминесцентная спектроскопия активированных кристаллов, развитие фундаментальных начал которой было стимулировано в 60-е годы созданием на их основе твердотельных лазеров, на современном этапе развития сформировалась как самостоятельный раздел спектроскопии твердого тела. Это связано не только с разработкой лазеров, но и самым разнообразным применением ее результатов в ядерном приборостроении, медицине, технической сфере.

На русском языке наиболее полно вопросы спектроскопии ионов РЗЭ в доступном в те годы, с точки зрения эксперимента, видимом спектральном диапазоне изложены в монографиях Марфунина [8] и Ельяшевича [24].

9.1. Общие вопросы спектроскопии редкоземельных ионов

К группе редкоземельных элементов относятся Sc, Y, La и 14 элементов, следующих за лантаном, – так называемые лантаноиды. РЗЭ характеризуются наличием постепенно заполняющейся $4f$ оболочки, расположенной под слоем внешних $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -оболочек. В общем виде электронная конфигурация лантаноидов может быть записана так:

$$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}](4f^n)[5s^2 5p^6](5d^x)(6s^2),$$

где $x = 1$ для La ($n = 0$), Gd ($n = 7$) и Lu ($n = 14$) и $x = 0$ для элементов от Ce ($n = 1$) до Yb ($n = 13$). При использовании полностью заполненных электронных оболочек атома ксенона электронная конфигурация лантаноидов может быть записана так: $[\text{Xe}](4f^n)(5d^x)(6s^2)$. Валентными являются электроны на $6s^2$ оболочке, отрыв которых соответствует образованию ионов РЗЭ в зарядовом состоянии $+2$ (обозначаются как TR^{2+}), а также валентными являются

электроны $6s^25d^1$ или $6s^24f$, отрыв которых соответствует образованию ионов в зарядовом состоянии $+3$, то есть TR^{3+} .

Основные свойства ионов TR^{3+} , связанные с процессами поглощения света или с процессами излучения света, то есть люминесценцией, определяются *внутриконфигурационными* переходами между $4f^n$ -состояниями, а также *межконфигурационными* переходами между $4f^n$ - и $5d$ -состояниями. Благодаря наличию у ионов РЗЭ полностью заполненных $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочек, электроны, находящиеся на уровнях $4f^n$ оболочки, практически полностью защищены от влияния внешнего кристаллического поля. При этом влияние внешних $5s^2$ - и $5p^6$ - оболочек объясняется не столько их экранирующей ролью, сколько тем, что электроны $4f$ оболочки имеют достаточно малый радиус волновых функций. Сила экранирующего эффекта внешних оболочек уменьшается в ряду РЗЭ с увеличением атомного номера. Кроме того, вследствие действия сил притяжения между электронами и ядром с ростом атомного номера, происходит сжатие всех электронных оболочек, понижение их энергий и уменьшение их радиального распространения, что приводит к уменьшению радиуса атомов и ионов.

На сегодняшний день накоплены экспериментальные спектроскопические данные практически для всех ионов РЗЭ. Исключение здесь касается лишь прометия (Pm), который является радиоактивным элементом, в связи с чем его спектроскопические исследования весьма ограничены. Прежде чем перейти к рассмотрению взаимодействия примесного иона с кристаллической решеткой, напомним некоторые сведения из атомной физики и квантовой механики, которые будут необходимы для написания обозначений термов электронных состояний.

9.2. Некоторые сведения из атомной физики и квантовой механики

Коротко напомним некоторые положения атомной физики и квантовой механики на базе простейшей системы – атома водорода. Атом водорода – это система «положительное заряженное ядро (протон) + отрицательно заряженный

электрон». С точки зрения квантовой механики электрон обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. Возможны только те энергетические состояния электрона в атоме, при которых при движении электрона вокруг ядра образуются стоячие электронные волны (это условие устойчивости орбиты), описываемые *волновой функцией* Ψ (пси). Модуль квадрата этой функции $|\Psi^2|$ описывает распределение электронной плотности вокруг ядра.

В 1926 г. австрийский физик Эрвин Шредингер предложил уравнение, связывающее энергию электронной системы с ее волновым движением. Уравнение Шредингера обычно записывают в виде:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (9.1)$$

где H – оператор Гамильтона, представляет в общем виде сумму кинетической и потенциальной энергии системы электронов и ядер, выраженные через их координаты и импульсы;

E – числовые значения энергии для любого значения волновой функции Ψ . Волновые функции Ψ , для которых уравнение (9.1) имеет решение, которые называют собственными волновыми функциями, а значения энергии – собственными значениями энергии.

Уравнение Шредингера – сложное дифференциальное уравнение, но для атома водорода его можно решить точно. Решение уравнения, т. е. нахождение волновой функции $\Psi(E)$, состоит из нескольких сомножителей:

- радиальная часть волновой функции Ψ ;
- угловая часть волновой функции Ψ ;
- постоянная нормировки (вероятность нахождения электрона где-либо в пространстве в поле ядра равна единице).

Радиальная часть волновой функции Ψ дает вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра. С ней связаны два квантовых числа:

n – главное квантовое число, определяет среднее расстояние электрона от ядра и его энергию ($n = 1, 2, 3, 4 \dots$);

l – орбитальное квантовое число, характеризует момент количества движения электрона вокруг ядра, может принимать значения: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

С угловой частью волновой функции связаны m_l (магнитное квантовое число) и s (спиновое квантовое число). Так как электронная орбита не может занимать произвольное положение к выделенному направлению магнитного поля, m_l может принимать значения: $m = -l, -l+1, \dots, 1, 0, +1, \dots, l-1, l$ (т. е. всего $2l+1$ значений). Спиновое квантовое число характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (т. е. характеризует дополнительный момент количества движения) и может принимать значения $s = \pm 1/2$.

Итак, электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и s , волновая функция электрона $\Psi = \Psi(n, l, m_l, s)$. По *принципу Паули* в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковы. Если значения n , l и m_l у двух электронов совпадают, то должны отличаться их спины. Соотношения между квантовыми числами представлены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Соотношение между квантовыми числами

l	m_l	$2l+1$
0 (s)	0	1
1 (p)	-1, 0, 1	3
2 (d)	-2, -1, 0, 1, 2	5
3 (f)	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

Для обозначения состояния электрона принято, что n пишется цифрой, l обозначается буквой. Состояния $l = 0, 1, 2, 3$ и т. д. соответственно обозначаются s (sharp), p (principle), d (diffuse), f (fundamental) и т. д. Число электронов, имеющих одинаковые значения n и l (но разные m_l и s), записывают в виде показателя степени (т. е. $1s, 1s^2, 2s^1$ и т. д.). Причем оболочки заполняются электронами до максимальных значений: s^2 (при $l = 0$); p^6 (при $l = 1$); d^{10} (при $l = 2$); f^{14} (при $l = 3$).

Рассмотрим периодическую таблицу Д.И. Менделеева. Подчеркнем, что основные химические свойства элементов определяются, в первую очередь, конфигурацией внешних электронных оболочек. Поэтому именно они и указаны в таблице. Первый элемент – водород – имеет электронную конфигурацию $1s$, следующий за ним гелий $\text{He} - 1s^2$, затем $\text{Li} - 1s^2 2s$, $\text{Be} - 1s^2 2s^2$, $\text{B} - 1s^2 2s^2 2p^1$ и т. д.

Электронное облако для s -состояния ($l = 0$) имеет сферическую форму, а в случае p - и d -состояний форма электронного облака более сложная. Энергия электрона в атоме водорода зависит лишь от n , но в многоэлектронных атомах энергия зависит и от l . Элементы с полностью заполненной внешней электронной оболочкой (например, He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn) имеют близкую к сферической функцию распределения электронной плотности вокруг ядра, их можно моделировать шарами.

Более детально материал этого раздела изложен в книге А.С. Марфунина [9] и учебнике по атомной физике Э.З. Шпольского [26].

9.3. Физика взаимодействия примесного иона с кристаллической решеткой

Главным вопросом квантово-механического рассмотрения любой системы является вопрос о выяснении структуры оператора полной энергии системы. При описании взаимодействия примесного парамагнитного иона с окружающими ионами кристаллической решетки, как правило, рассматривается локальная система с центральным ионом, которому приписываются свойства свободного иона с соответствующим учетом его электронной структуры. Построение теории энергетических спектров базируется на учете основных видов взаимодействия. В общем виде, прежде всего, учитывается электростатическое взаимодействие электронов примесного иона друг с другом V'_{ee} и с ядром парамагнитного иона H'_0 . Взаимодействие примесного иона с окружающими ионами кристаллической решетки $V_{кр}$ в первом приближении описывается как штарковское расщепление его уровней в

некотором среднем электрическом поле лигандов (кристаллическом поле). Данная физическая модель сохраняет все свойства системы, вытекающие из ее симметрии. Кроме того, учитывается спин-орбитальное взаимодействие V_{SO} .

Таким образом, гамильтониан для примесного иона в ионном кристалле имеет вид

$$H = H'_0 + V'_{ee} + V_{кр} + V_{SO} \quad (9.2)$$

Так как получить точное решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (9.2) для многоэлектронного иона практически невозможно, то используют различные приближенные методы решения. Так, например, в качестве нулевого приближения используется метод самосогласованного поля (метод *Хартри – Фока*), в основу которого положено первичное рассмотрение некоторого пробного пространственного распределения электронов. Если при этом из энергии V'_{ee} выделить основной вклад, представленный в виде центрально-симметричного самосогласованного поля, то оставшуюся часть можно рассмотреть наряду с членами $V_{кр}$ и V_{SO} как возмущение.

Уравнение Шредингера для многоэлектронного иона или атома записывается в известном виде:

$$H_0 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (9.3)$$

где $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ – многоэлектронная волновая функция системы.

Взаимодействие электронов с ядром является основным преобладающим взаимодействием, поскольку определяет целостность атома как такового, которая естественно не нарушается при помещении атома в кристаллическое поле. Оператор взаимодействия n электронов парамагнитного иона с его ядром может быть записан в виде

$$H'_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right). \quad (9.4)$$

Вместо кулоновского взаимодействия всех электронов с ядром удобнее рассматривать движение электронов в центрально-симметричном

самосогласованном поле ядра, окружающих ионов и остальных электронов $U(r_i)$. Тогда может быть записано:

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0, \quad (9.5)$$

где

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - eU(r_i) \right). \quad (9.6)$$

Решением его является произведение собственных состояний одноэлектронной волновой функции:

$$\psi_c = \prod_{i=1}^N |n_i l_i m_l m_s\rangle, \quad (9.7)$$

где n – главное квантовое число,

l – орбитальное квантовое число $0 \leq l \leq n-1$,

m_l и m_s – магнитные квантовые числа проекций на ось z орбитального l и спинового s моментов отдельного электрона, $-l \leq m_l \leq l$, $m_s = \pm 1/2$.

Таким образом, состояния многоэлектронной системы будут характеризоваться квантовыми числами n, l, m_l, m_s .

Путем распределения электронов всеми возможными способами по «одночастичным» энергетическим уровням могут быть получены различные электронные конфигурации с волновым вектором $\mathbf{k} = (n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N)$. Каждая конфигурация \mathbf{k} будет представлена одним уровнем энергии $E_0(\mathbf{k})$ системы. Действие оставшихся членов гамильтониана $H = H'_0 + V'_{ee} + V_{кр} + V_{SO}$ может быть рассмотрено в рамках теории возмущения. При этом достаточно ограничиться случаем, когда энергетические интервалы между уровнями $E_0(\mathbf{k})$ различных конфигураций \mathbf{k} велики по сравнению с расщеплением, вызванным возмущением.

В приближении центрального поля следующим важным взаимодействием является магнитное взаимодействие между спинами электронов s_i и их орбитальными моментами l_i – так называемое спин-орбитальное

взаимодействие. При пренебрежении взаимодействия «спин – чужая орбита» оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид:

$$V_{SO} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c_0^2} \sum_{i=1}^N ([\nabla V_i \times \vec{p}_i] \cdot \vec{s}_i) \quad (9.8)$$

где c_0 – скорость света в вакууме, а $V_i = V_{0i} + V_{kpi}$, где V_{0i} и V_{kpi} – энергии i -го электрона в центрально-симметричном поле примесного ядра, экранированного внутренними электронами, и во внутрикристаллическом поле соответственно.

При помещении иона в кристалл возникает взаимодействие электронов примесного иона с электронами анионов, находящихся в соседних узлах кристаллической решетки. Для строгого рассмотрения эффекта кристаллического поля следует считать, что в $V_{кр}$ из (9.2) входят и динамические переменные, поскольку даже при абсолютном нуле сохраняются нулевые колебания частиц, то есть при любой температуре задача о парамагнитном ионе в кристалле является электронно-колебательной задачей. Однако на практике вместо $H_{кр}$ в гамильтониане (9.1) учитывают лишь электростатическое кристаллическое поле $V_{кр}$. Таким образом, задача об электронах в кристаллическом поле сводится к задаче о Штарк-эффекте примесного иона во внутрикристаллическом электростатическом поле заданной симметрии.

Влияние кристаллического поля на энергетические уровни примесного иона будет зависеть от величины $V_{кр}$ относительно V_{ee} и V_{SO} . Различные внутрикристаллические поля в этой связи принято подразделять на три типа: слабое ($V_{ee} \geq V_{SO} \geq V_{кр}$), сильное ($V_{кр} \geq V_{ee} \geq V_{SO}$) и среднее внутрикристаллическое поле ($V_{ee} \geq V_{кр} \geq V_{SO}$).

Случай слабого поля реализуется для электронов, расположенных на экранированных $4f$ -оболочках ионов РЗЭ. При этом задача сводится к рассмотрению пространственного распределения точечных зарядов (равных валентности анионов). В этом случае кулоновское взаимодействие электрона с полем окружающих зарядов записывается, исходя из принципа суперпозиции:

$$V_{кр} = \sum_{i,j}^N \frac{Z_j e_i}{R_{ij}}, \quad (9.9)$$

где Z_i – заряд аниона, $R_{i,j}$ – расстояние между анионом (j) и электроном (i) центрального иона. Суммирование осуществляется по всем окружающим ионам и по всем электронам центрального атома.

Условие, соответствующее случаю сильного кристаллического поля, реализуется для электронной конфигурации d^n . В этом случае штарковское расщепление превышает расстояние между различными уровнями, образованных влиянием кулоновского и спин-орбитального взаимодействий. В случае средних полей кристаллическое поле обычно учитывается как возмущение уровней свободного иона без учета их тонкой структуры, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием.

Далее рассмотрим формирование энергетических $4f^n$ уровней свободных редкоземельных ионов и внутриконфигурационные электронные $f \leftrightarrow f$ переходы, связанные с поглощением или излучением энергии.

9.4. Формирование энергетических $4f^n$ уровней свободного иона.

Внутриконфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходы

Для описания принципов формирования энергетических уровней ионов РЗЭ, имеющих частично заполненную $4f$ -оболочку, удобно рассмотреть ион, у которого все электронные оболочки, кроме одной, или полностью заполнены, или совершенно пусты, причем одноэлектронные уровни этой единственной оболочки характеризуются орбитальным моментом l . Так как проекция l_z момента l может иметь $2l+1$ значений, а каждому l_z отвечают два возможных состояния спина, то в такой оболочке имеется $2(2l+1)$ одноэлектронных уровней. Число электронов в оболочке n может принимать значения $0 < n < 2 \cdot (2l+1)$. Если бы электроны не взаимодействовали друг с другом, основное состояние иона было бы вырожденным, однако кулоновское взаимодействие между электронами и спин-орбитальное взаимодействие в значительной степени снимают это вырождение. После снятия вырождения электронные уровни могут быть описаны системой нескольких правил.

Связь Рассела – Саундерса. Гамильтониан иона коммутирует с операторами суммарного спинового S , орбитального L и полного $J = L + S$ моментов. Поскольку для заполненных оболочек значения этих моментов равны нулю, квантовые числа L , L_z , S , S_z , J и J_z описывают электронную конфигурацию не только частично заполненной оболочки, но и всего иона в целом.

Первое правило Хунда. Из множества состояний, которые можно образовать, размещая n электронов по $2 \cdot (2l + 1)$ уровням, наименьшей энергией обладает состояние с максимальным значением суммарного спина S , допускаемое принципом Паули. Таким образом, если $n \leq 2 \cdot (2l + 1)$, то все электроны могут иметь параллельные спины, занимая уровни с разными значениями l_z . Если число электронов становится больше $2 \cdot (2l + 1)$, дополнительные электроны должны иметь спины антипараллельные спинам первых $2 \cdot (2l + 1)$ электронов.

Второе правило Хунда. Суммарный орбитальный момент наименьших состояний имеет максимальное значение, допускаемое первым правилом Хунда и принципом Паули.

Третье правило Хунда. Для электронных оболочек, заполненных менее чем наполовину, энергетически наиболее выгодным является состояние с минимальным значением J (орбитальный момент антипараллелен спиновому), а для заполненных более чем наполовину – состояние с максимальным значением J (орбитальный момент параллелен спиновому). В результате состояния с наименьшей энергией характеризуются следующими значениями J : $J = |L - S|$ при $n \leq 2(2l + 1)$; $J = L + S$ при $n \geq 2 \cdot (2l + 1)$.

Как указывалось в разделе 9.2, по исторически сложившейся традиции основной наименьший J мультиплет (терм) не описывается простой тройкой чисел S , L , J . Вместо этого орбитальные моменты $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ обозначаются соответственно символами S, P, D, F, G, H, I, K , а значение спина задается с помощью числа $2S + 1$ (называемого спиновой мультиплетностью). Сам мультиплет обозначается символом $(2S + 1)L_J$.

В табл. 9.2 приведены энергетические уровни основной $4f^n$ -конфигурации свободных ионов РЗЭ, а в табл. 9.3 показаны электронные конфигурации и основные состояния ионов РЗЭ с частично заполненной $4f$ -оболочкой в соответствии с правилами Хунда.

Таблица 9.2

Строение основной конфигурации свободных ионов TR³⁺

Ион	Основная конфигурация	Основной терм	Основной мультиплет
Ce³⁺	$4f^1$	2F	$^2F_{5/2}$
Pr³⁺	$4f^2$	3H	3H_4
Nd³⁺	$4f^3$	4I	$^4I_{9/2}$
Pm³⁺	$4f^4$	5I	5I_4
Sm³⁺	$4f^5$	6H	$^6H_{5/2}$
Eu³⁺	$4f^6$	7F	7F_0
Gd³⁺	$4f^7$	8S	$^8S_{7/2}$
Tb³⁺	$4f^8$	7F	7F_6
Dy³⁺	$4f^9$	6H	$^6H_{15/2}$
Ho³⁺	$4f^{10}$	5I	5I_8
Er³⁺	$4f^{11}$	4I	$^4I_{15/2}$
Tm³⁺	$4f^{12}$	3H	3H_6
Yb³⁺	$4f^{13}$	2F	$^2F_{7/2}$

Электронная конфигурация и основные состояния свободных ионов

 TR^{3+} ($4f$ оболочка, $l = 3$)

Ион	n	Орбитальное квантовое число l							S	$L = \left \sum l_z \right $	J
		3	2	1	0	-1	-2	-3			
Ce^{3+}	1	↓							1/2	3	5/2
Pr^{3+}	2	↓	↓						1	5	4
Nd^{3+}	3	↓	↓	↓					3/2	6	9/2
Pm^{3+}	4	↓	↓	↓	↓				2	6	4
Sm^{3+}	5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2
Eu^{3+}	6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0
Gd^{3+}	7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2
Tb^{3+}	8	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6
Dy^{3+}	9	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2
Ho^{3+}	10	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	2	6	8
Er^{3+}	11	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	3/2	6	15/2
Tm^{3+}	12	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	1	5	6
Yb^{3+}	13	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	1/2	3	7/2

Рассмотрим более подробно для примера обозначения термов *основного* состояния некоторых ионов РЗЭ.

Ион тербия. Атом Tb имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}]4f^96s^2$, соответственно ион Tb^{3+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}]4f^8$. Электроны на $4f$ -оболочке, значит главное квантовое число $n = 4$, а орбитальное квантовое число $l = n - 1 = 3$. Восемь f -электронов, размещаясь по возможным $2(2l+1)$ уровням (см. табл. 9.3) образуют полное спиновое квантовое число $S = 3$, тогда мультиплетность $2S+1 = 7$. Для восьми электронов значение полного орбитального момента равно модулю суммы проекций орбитального момента на ось z : $L = \left| \sum l_z \right| = (-2) + (-1) + 0 + 1 + 2 + 3 = 3$. Для иона тербия электронные оболочки заполнены более чем наполовину, поэтому квантовое число полного

момента $J = L+S = 3+3 = 6$. В итоге запишем обозначение терма *основного* состояния иона Tb^{3+} в виде 7F_6 .

Ион Nd^{3+} имеет электронную конфигурацию $[Xe]4f^3$. Электроны на $4f$ -оболочке, значит, главное квантовое число $n = 4$, а орбитальное квантовое число $l = n-1 = 3$. Три f -электрона, размещаясь по возможным $2(2l+1)$ уровням (см. табл. 9.3) дадут полное спиновое квантовое число $S = 3/2$, тогда мультиплетность $2S+1 = 4$. Для трех электронов значение полного орбитального момента $L = |\Sigma l_z| = 1+2+3 = 6$. Для иона неодама электронные оболочки заполнены менее, чем наполовину, поэтому квантовое число полного момента $J = L-S = 6+3/2 = 9/2$. В итоге запишем обозначение терма *основного* состояния иона Tb^{3+} в виде ${}^4I_{9/2}$.

Ион Tm^{3+} имеет электронную конфигурацию $[Xe]4f^{12}$. Полное спиновое квантовое число $S = 1$, мультиплетность $2S+1 = 3$. Для 12 электронов значение полного орбитального момента $L = |\Sigma l_z| = 5$. Для Tm^{3+} электронные оболочки заполнены более чем наполовину, поэтому квантовое число полного момента $J = L+S = 6$. Обозначение терма *основного* состояния иона Tm^{3+} запишется в виде 3H_6 .

Таким образом, влияние кристаллического поля сводится к следующему. Термы свободных ионов сначала расщепляются на мультиплетные уровни (LS -термы) того же свободного иона вследствие спин-орбитального взаимодействия. Далее происходит расщепление мультиплетов слабым кристаллическим полем на штарковские уровни, которое определяется полным квантовым числом J и симметрией кристаллического поля.

Поэтому общая картина расщепления уровней экранированной $4f^n$ -конфигурации ионов РЗЭ в кристаллических матрицах определяется совокупным влиянием сил кулоновского взаимодействия (расщепление составляет $\sim 10^4$ см $^{-1}$), спин-орбитального взаимодействия (величина расщепления $\sim 10^3$ см $^{-1}$) и малым действием статического кристаллического поля (величина расщепления $\sim 10^2$ см $^{-1}$) (рис. 9.1).

Из электронной конфигурации ионов TR^{3+} однозначно определяется полная схема энергетических уровней. Вывод возможных термов для всех электронных $4f^n$ конфигураций рассмотрен Дике, им впервые были построены схемы энергетических уровней всех $4f^n$ конфигураций в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой области спектра (до $40\,000\text{ см}^{-1}$), называемые ныне *диаграммами Дике*. Данные диаграммы справедливы для ионов РЗЭ в различных кристаллических матрицах из-за малого вклада величины расщепления кристаллическим полем. С применением синхротронного излучения в начале 2000-х годов построены расширенные диаграммы Дике в ВУФ-области спектра вплоть до $68\,000\text{ см}^{-1}$ ($E = 8.4\text{ эВ}$).

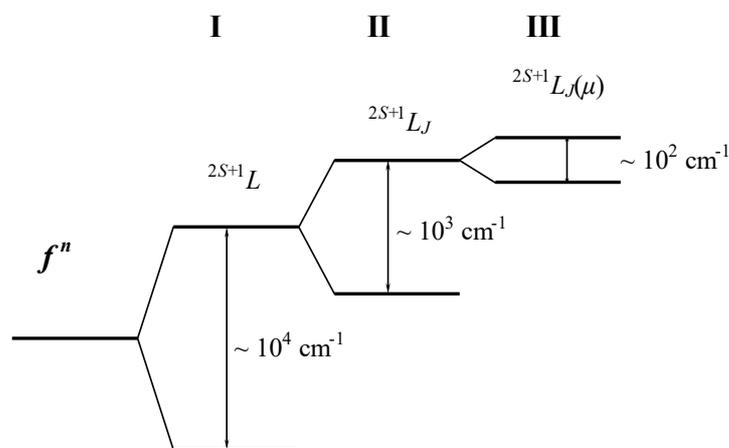


Рис. 9.1. Схема расщепления энергетических $4f$ -уровней иона РЗЭ.

I – кулоновское взаимодействие, II – спин-орбитальное взаимодействие,
III – взаимодействие с кристаллическим полем

Далее рассмотрим внутриконтфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходы и правила отбора. Внутриконтфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходы (f - f -переходы) происходят в пределах частично заполненной $4f^n$ -конфигурации ионов РЗЭ и наблюдаются в спектрах поглощения и люминесценции, состоящих из слабых узких линий, обнаруживающих тонкую структуру. Эти особенности спектров объясняются характером определяющих их переходов. $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходы являются электрическими дипольными переходами между состояниями, генеалогически связанными с одной и той же конфигурацией. Такие переходы запрещены правилом Ланорта, утверждающим, что четности начального и

конечного состояний при переходах должны быть противоположны. Этот запрет, строго соблюдаемый в спектрах свободных ионов, ослабляется в кристаллах благодаря нецентросимметричным взаимодействиям, вызывающим смешивание состояний различной четности.

Слабое взаимодействие электронов $4f$ -оболочки с кристаллическим полем и, соответственно, слабое электрон-фононное взаимодействие приводит к тому, что оптические спектры, характеризующие переходы между различными состояниями основной $4f^n$ -конфигурации, имеют *линейчатую структуру*, небольшие смещения при переходе от одного кристалла к другому и малое уширение линий (порядка $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$). Различная симметрия кристаллического поля в разных кристаллах определяет различное число линий тонкой структуры и их относительную интенсивность, обусловленную правилами отбора для переходов между штатковскими уровнями.

Основополагающие принципы расчета интенсивностей электродипольных излучательных $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходов были предложены независимо *Джаддом и Оффельтом*. Однако число и интенсивность линий $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходов в экспериментальных спектрах может не совпадать с ожидаемыми из теории кристаллического поля, что объясняется взаимодействиями с колебательными переходами и, кроме того, возможностью неэквивалентных положений иона в кристалле в результате различной компенсации заряда примесного иона.

На рис. 9.2 и 9.3 представлены примеры спектров люминесценции и схемы энергетических уровней с указанием наблюдаемых излучательных переходов для ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} в кристаллах SrF_2 . Наблюдается тонкая структура, отражающая финальное кулоновское расщепление энергетических состояний.

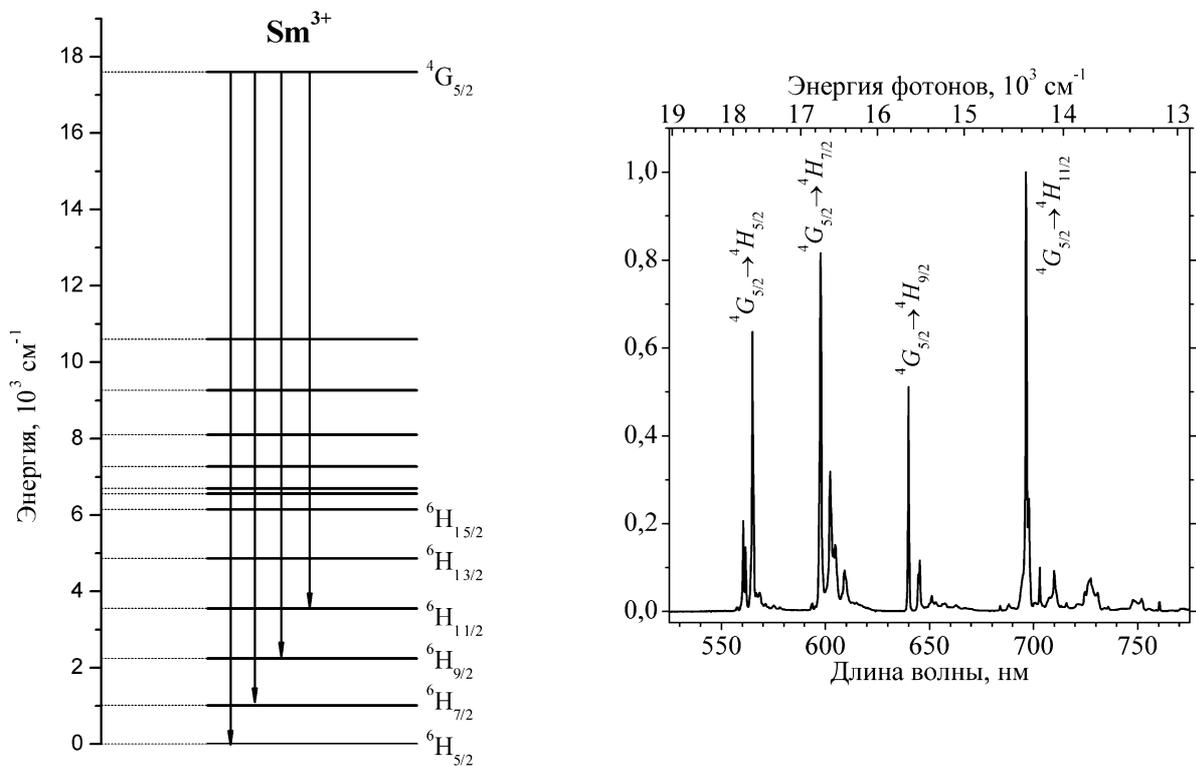


Рис. 9.2 Диаграмма энергетических уровней $4f^5$ конфигурации ионов Sm^{3+} и спектр люминесценции ионов Sm^{3+} в кристалле SrF_2 при $T = 8 \text{ K}$

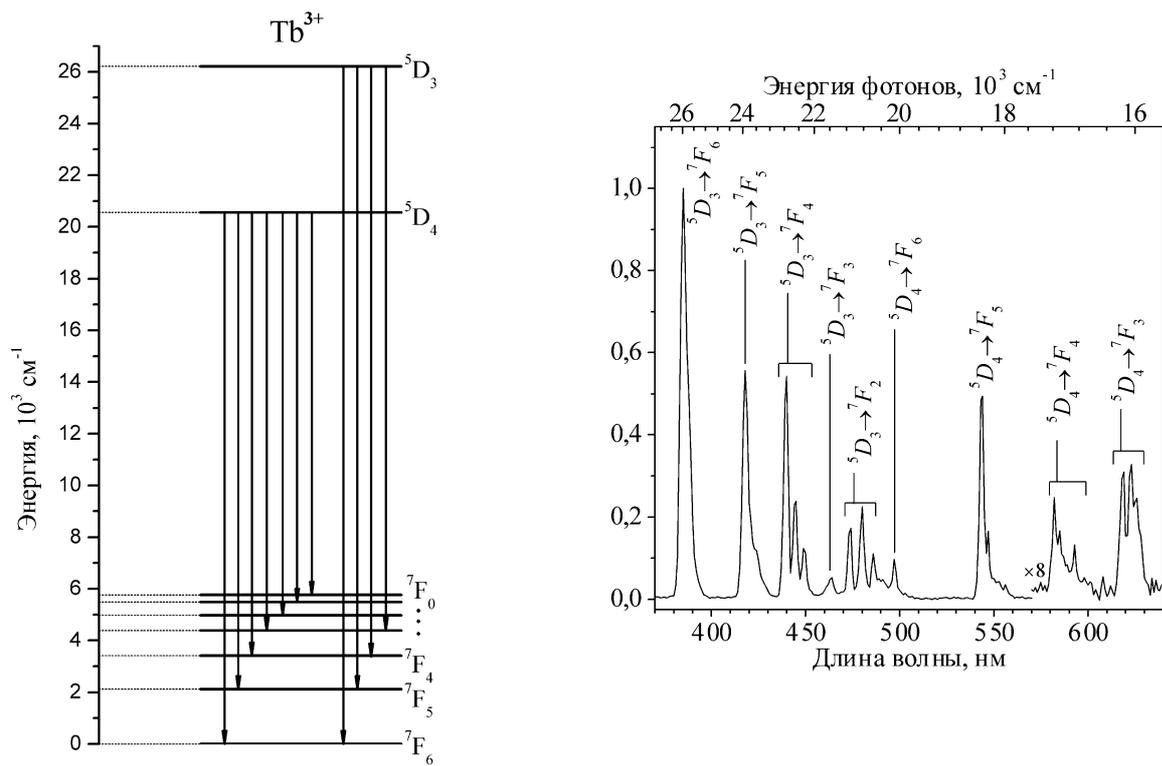


Рис. 9.3 Диаграмма энергетических уровней $4f^8$ конфигурации ионов Tb^{3+} и спектр люминесценции кристалла $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$ (1%) при $T = 8 \text{ K}$

9.5. Формирование энергетических уровней смешанной $4f^n5d$ -конфигурации РЗ иона в поле кубической симметрии. Межконфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^n5d$ -переходы

Возбужденная смешанная $4f^{n-1}5d$ -конфигурация в кубическом кристаллическом поле (симметрия O_h), реализуемом, например, в кристаллах флюорита, образуется в результате межконфигурационного электронного перехода из основного состояния $4f^n$ конфигурации в пустую $5d$ оболочку РЗЭ иона. В смешанной $4f^{n-1}5d$ конфигурации облако $5d$ электрона является внешним, поэтому кристаллическое окружение оказывает на него сильное влияние, при этом электростатическое взаимодействие d -электрона с кристаллическим полем по порядку величины составляет 10^4 см⁻¹. Электрические дипольные f - d -переходы в спектрах поглощения наблюдаются практически во всех ионах РЗЭ, однако структура расщепления состояний $5d$ -электрона будет существенно различаться у разных ионов лантаноидного ряда вследствие образования смешанных $4f^{n-1}5d$ -конфигураций.

Переходы $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$, то есть переходы между термами основной $4f^n$ -конфигурации и термами смешанной $4f^{n-1}5d$ -конфигурации, проявляющиеся в спектрах поглощения и люминесценции, по своему характеру резко отличаются от описанных выше переходов внутри экранированной $4f^n$ -конфигурации. Межконфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ -переходы разрешены правилом *Ланорта* и приводят к появлению широких полос в спектрах поглощения и люминесценции. Сила осциллятора, характеризующая вероятность перехода для этих переходов может составлять от 10^{-2} до 10^{-5} , то есть значительно больше, чем для запрещённых $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -переходов. Кроме того, вовлечение d -электронов, имеющих большой радиус волновых функций и подверженных сильному влиянию кристаллического поля, приводит к значительному (порядка 10^2 – 10^3 см⁻¹) смещению полос межконфигурационных переходов для разных кристаллов. Полосы в спектрах поглощения и люминесценции для межконфигурационных переходов в двух- и трехвалентных ионах лежат в разных энергетических диапазонах. Термы

состояний, соответствующих смешанной $4f^{n-1}5d$ -конфигурации в TR^{2+} -ионах, расположены в видимой и ближней УФ спектральной области, а в TR^{3+} -ионах – в дальней УФ- и ВУФ-областях. Последние особенности определили тот факт, что наиболее полно экспериментально исследованы спектры именно TR^{2+} -ионов.

Исследование спектров $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ поглощения и анализ структуры возбужденных состояний $5d$ -оболочки в трехвалентных РЗЭ ионах были впервые выполнены для тербия, церия и празеодима. Для этих ионов характерна небольшая энергетическая разность между уровнями основной $4f^n$ - и возбужденной $4f^{n-1}5d$ -конфигурацией, в результате чего полосы $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -поглощения находятся в относительно доступной (с точки зрения эксперимента) спектральной области.

Скачок в развитии спектроскопии $4f^{n-1}5d$ -состояний ионов TR^{3+} наблюдается с конца 1990-х годов, что связано с появлением техники экспериментальной спектроскопии с использованием синхротронного излучения, как источника возбуждения. Кроме того, в последние годы разработаны новые теоретические модели, методы и компьютерные программы для расчета $4f^{n-1}5d$ -состояний на основе расширения классических моделей $4f^n$ -конфигурации с учетом влияния кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и кулоновского взаимодействия между $5d$ - и $4f$ -электронами.

На практике удобной моделью для анализа и расчета величин расщепления $5d^1$ -конфигурации является ион Se^{3+} , который в невозбужденном состоянии имеет единственный электрон и конфигурацию $4f^1$. В 1936 г. Ланг установил, что возбужденный терм 2D свободного иона Se^{3+} расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на уровни $^2D_{5/2}$ и $^2D_{3/2}$ с интервалом между ними порядка 2500 см^{-1} .

На рис. 9.4 представлены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции ионов Se^{3+} в кристаллах SrF_2 . Спектр люминесценции представляет собой наложение двух полос, связанных с излучательными переходами с нижайшего состояния $5d$ -оболочки на

мультиплетные уровни ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$, а структура спектров возбуждения люминесценции отражает картину уровней пятикратно вырожденной $5d$ -оболочки.

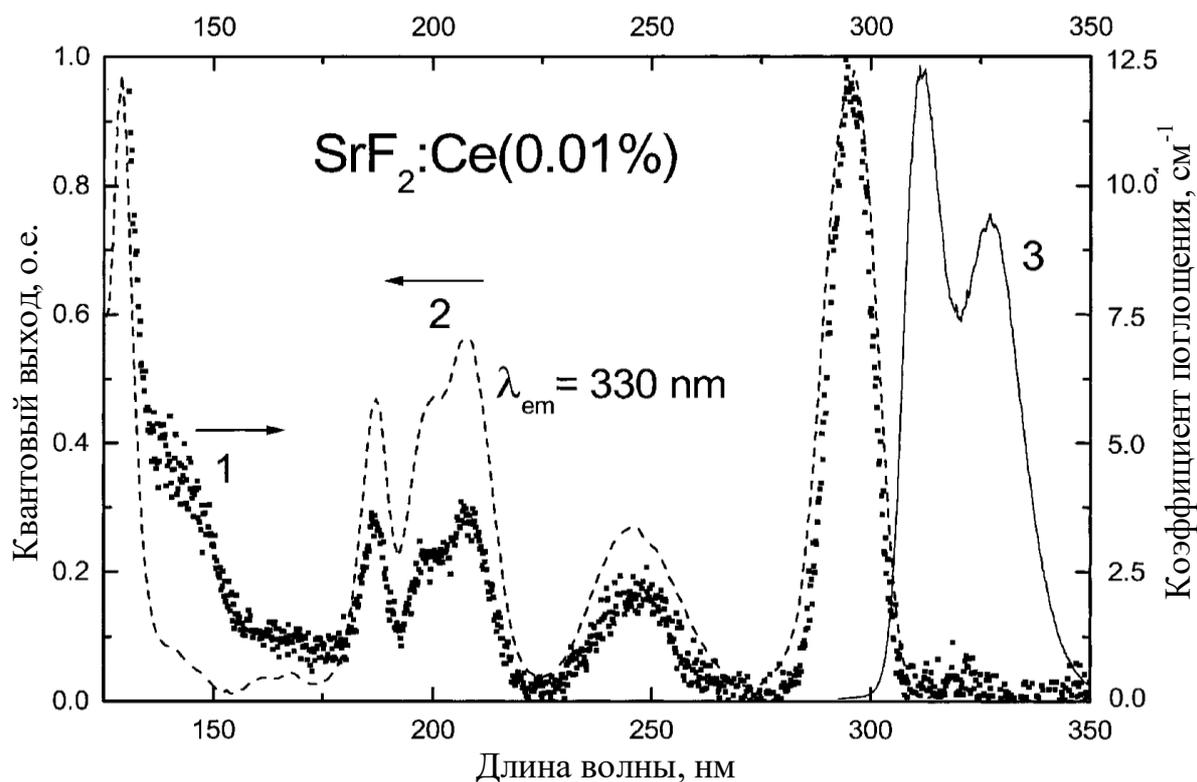


Рис. 9.4. Кристалл $\text{SrF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (0,01 %): спектры поглощения (1), возбуждения фотolumинесценции в полосе 330 нм (2) и спектр фотolumинесценции ионов Ce^{3+} (3)

Среди TR^{3+} ионов, помимо Ce^{3+} , люминесценцией, связанной с межконфигурационными переходами, обладают Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} . Полосы в спектрах люминесценции в ВУФ-области обусловлены $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ -переходами на различные мультиплетные уровни основной $4f^n$ -конфигурации. Спектры возбуждения этой $d \rightarrow f$ люминесценции имеют интенсивные пики, которые отражают структуру состояний смешанной $4f^{n-1}5d$ -конфигурации.

На рис. 9.5 представлен спектр d - f -люминесценции (кривая 1) и спектр возбуждения d - f -люминесценции (кривая 2) ионов Nd^{3+} в кристалле SrF_2 . Наблюдаемые в спектре люминесценции полосы соответствуют разрешенным по четности межконфигурационным $4f^25d \rightarrow 4f^3$ дипольным переходам на мультиплетные уровни термов 4I_J ($J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2$), 4F_J ($J = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$) и 4G_J ($J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2$) (см. обозначения на рисунке). Переходы на

некоторые близкорасположенные уровни спектрально не разрешаются и представлены в виде неэлементарных полос. Наиболее интенсивная полоса с максимумом при 181 нм в спектре d - f -люминесценции Nd^{3+} соответствует переходам на нижайший (основной) ${}^4I_{9/2}$ уровень $4f^3$ конфигурации.

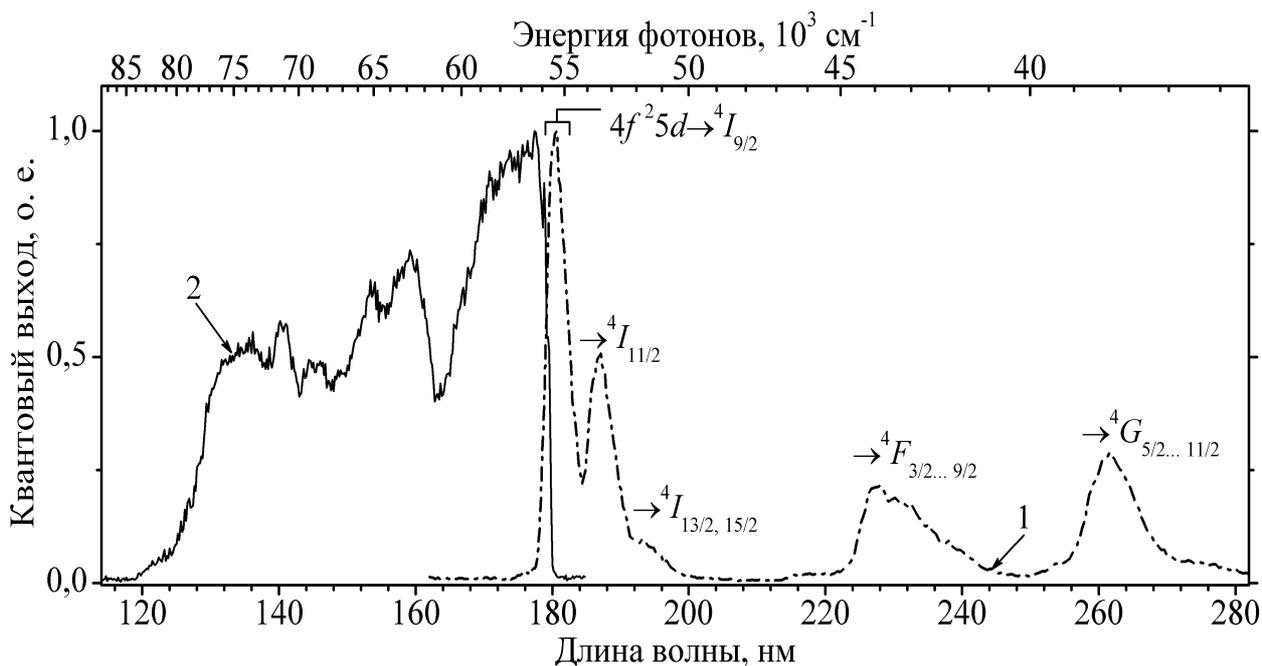


Рис. 9.5. Спектр d - f люминесценции и спектры возбуждения d - f -люминесценции ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ (1 %) при $T = 8 \text{ K}$

Спектр возбуждения d - f -люминесценции (кривая 2) представлен группой полос, соответствующим ${}^4I_{9/2} \rightarrow 4f^25d$ -переходам. Порог возбуждения $4f^25d$ -конфигурации соответствует в спектре резкому росту выхода люминесценции при возбуждении вблизи 178,6 нм. Структура спектра отражает архитектуру возбужденных состояний возбужденной $4f^25d$ -конфигурации ионов Nd^{3+} . Резкий спад эффективности возбуждения люминесценции ионов Nd^{3+} при 125 нм связан с достижением края фундаментального поглощения и началом экситонного поглощения в кристалле SrF_2 .

В настоящее время накоплен обширный объем экспериментальных данных по спектроскопии $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -переходов в трехвалентных ионах РЗЭ в различных кристаллах, а также разработаны методики расчета положения нижайших $5d$ -состояний ионов TR^{3+} . Для примера на рис. 9.6 показана

диаграмма значений энергии дипольных разрешенных $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -переходов для ионов TR^{3+} в свободном состоянии и в кристалле CaF_2 .

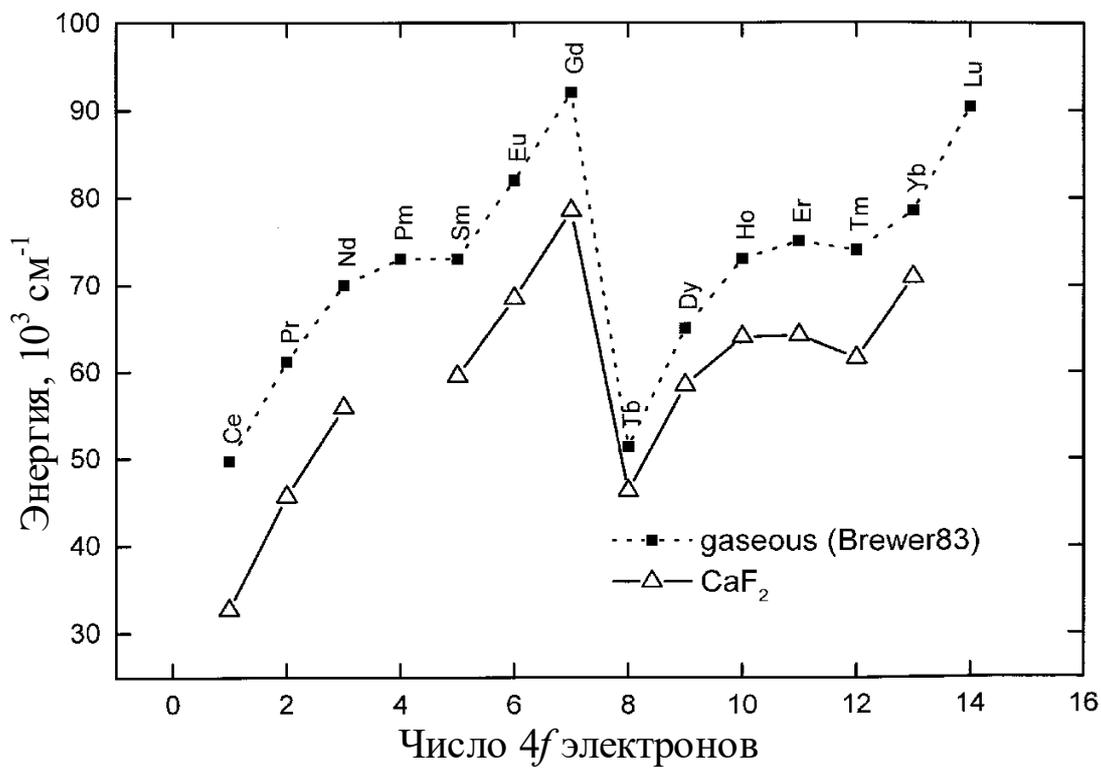


Рис. 9.6. Энергия разрешенных дипольных $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ переходов для ионов TR^{3+} в свободном состоянии (■) и в кристаллическом поле CaF_2 (Δ)

10. АНТИСТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (ПРОЦЕССЫ UP-КОНВЕРСИИ)

Как было рассмотрено в предыдущих разделах, согласно правилу Стокса, за счет передачи части поглощенной энергии возбуждающего света длина волны фотолюминесценции должна быть больше длины волны возбуждения (или энергия люминесценции должна быть меньше энергии возбуждающего света). В связи с этим люминесценция в видимой области спектра при действии инфракрасного возбуждающего излучения носит название «антистоксовой» (АСЛ). В англоязычной литературе применяется термин «*up-conversion phosphors*» (люминофоры с преобразованием энергии вверх).

Первые сообщения об антистоксовой люминесценции в кристаллах на основе РЗИ появились на рубеже 60-х годов. Однако интенсивность АСЛ была очень малой из-за слабого поглощения ИК излучения материалом основы. В 1966 г. ленинградские ученые В.В. Овсянкин и П.П. Феофилов обнаружили, что видимая люминесценция ионов Er^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} во фторидах бария возрастает почти на 2 порядка при введении в основу люминофора ионов Yb^{3+} . Явление антистоксовой люминесценции перестало быть экзотикой после появления светодиодов и лазеров на основе арсенида галлия, излучающих в ИК области спектра – в области поглощения ионов Yb^{3+} .

Элементарные процессы, участвующие в формировании АСЛ, включают оптическое поглощение возбуждающего света как в основном, так и в возбужденном состоянии ионов, излучательные и безызлучательные распады и процессы передачи энергии. Процессы передачи энергии могут происходить как между различными ионами, так и между одним и тем же видом ионов (известными под названием миграция или диффузия энергии). Кроме того, они могут быть резонансными или происходить с участием фононов. Скорость безызлучательного многофононного распада зависит от числа фононов, требуемых для релаксации на следующий нижележащий уровень. Известно, что скорость релаксации уменьшается приблизительно экспоненциально с

величиной энергетического зазора между энергетическими уровнями, другими словами, с числом излучаемых фононов.

Для объяснения явления антистоксовой люминесценции редкоземельных ионов были предложено несколько механизмов, схематическая иллюстрация которых показана на рис. 10.1.

Последовательное поглощение (рис. 10.1, а). Механизм состоит в поглощении первого низкоэнергетического кванта в основном состоянии редкоземельного иона Er^{3+} (переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). Второй квант поглощается возбужденным состоянием $^4I_{9/2}$ с переводом редкоземельного иона на второй более высокий энергетический уровень. Время жизни первого возбужденного состояния $^4I_{9/2}$ должно быть достаточно большим, чтобы за время прихода второго кванта возбуждения не произошло излучения с этого состояния. Излучательный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ формирует АСЛ в видимой области спектра.

Последовательная сенсбилизация (рис. 10.1, б). Механизм аналогичен предыдущему, только кванты поглощаются сенсбилизатором (ионом Yb^{3+}), а энергия резонансно передается другому иону (Er^{3+}), расположенному в соседнем узле кристаллической решетки, переводя его в первое возбужденное состояние (1 квант – переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) и из первого возбужденного состояния на еще более высокое излучающее состояние (2 квант). После фононной релаксации излучательные переходы $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} формируют АСЛ в видимой области спектра. Подобное преобразование инфракрасного излучения с тремя передачами энергии между ионами (от Yb^{3+} к Tm^{3+}) с участием фононов показано на рис. 10.1, в). Излучательный переход $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ в ионе Tm^{3+} формирует антистоксовую люминесценцию в видимой области спектра.

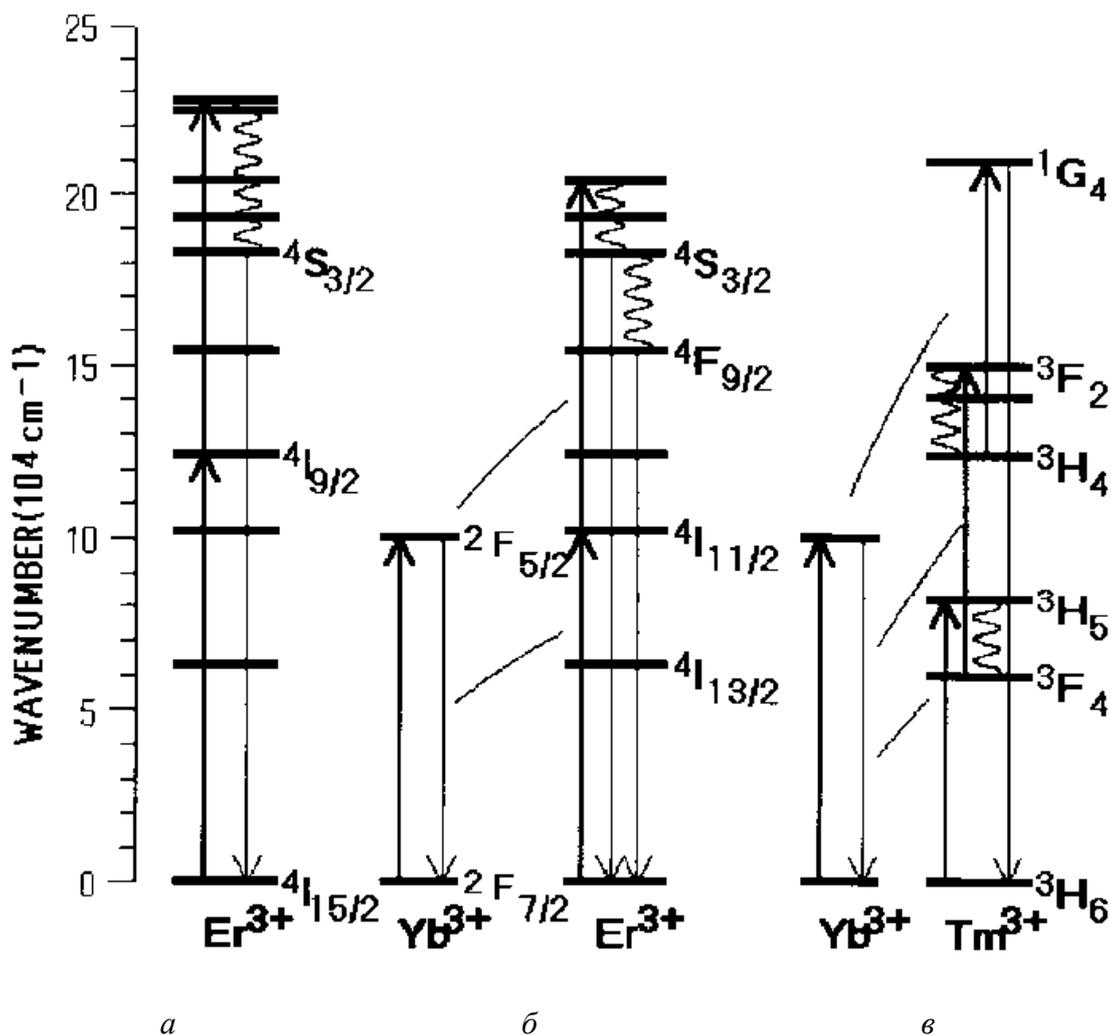


Рис. 10.1. Схематическая иллюстрация процессов формирования антистоксовой люминесценции: (а) – поглощение в возбужденном состоянии; (б) – преобразование инфракрасного излучения с двумя резонансными передачами энергии (от Yb^{3+} к Er^{3+}); (в) – преобразование ИК излучения с тремя передачами энергии (от Yb^{3+} к Tm^{3+}) с участием фононов

Конверсия частоты вверх является особым случаем сложной комбинации процессов возбуждения и люминесценции в системах, содержащих по крайней мере три энергетических уровня. Обычно кинетика таких процессов описывается кинетическими уравнениями, в которых формулируются изменения во времени плотности заселения участвующих в процессе энергетических уровней. Представлены два основных механизма АСЛ: (1) поглощение в основном состоянии; (2) последующее поглощение в возбужденном состоянии; (3) поглощение в основном состоянии и последующая передача энергии другому иону.

Ион, отдающий энергию, называют *сенсibilизатором*, ион, получающий энергию, – *активатором*. Эти процессы приведены схематически на рис. 10.2. Прежде всего, надо различать излучательную и безызлучательную передачи энергии. Вероятность излучательной передачи энергии зависит от спектрального перекрытия между спектром излучения сенсibilизатора и спектром поглощения активатора, времени жизни возбужденного состояния сенсibilизатора, расстояния между взаимодействующими ионами. Безызлучательная передача энергии осуществляется, как правило, в результате диполь-дипольного взаимодействия и сопровождается уменьшением времени затухания люминесценции сенсibilизатора.

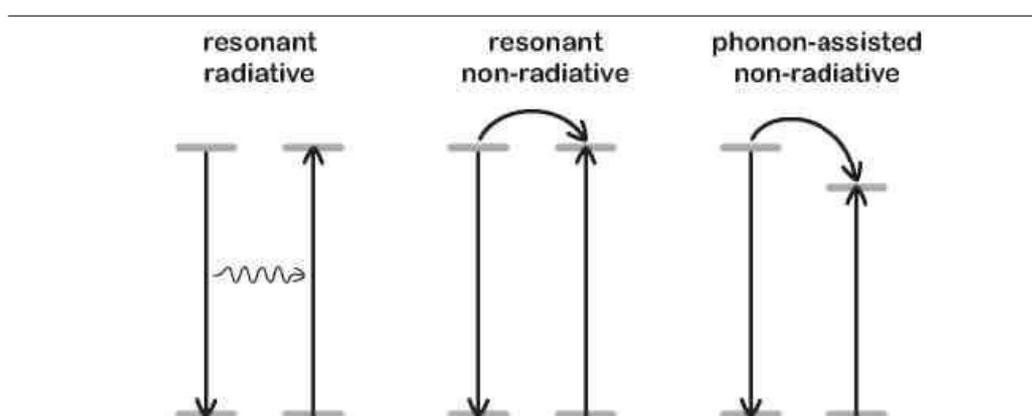


Рис. 10.2. Схема механизмов передачи энергии между ионами

На рис. 10.2 показана схема излучательных и безызлучательных процессов, резонансных или сопровождающихся участием фононов (в зависимости от того, соответствует энергия, отдаваемая сенсibilизатором, точно энергии поглощения активатора или для компенсации недостаточного перекрытия этих спектров необходимо участие фононов). Иными словами, следует различать передачу энергии, при которой энергия, отдаваемая одним ионом, в сравнении с энергией, получаемой другим ионом, оказываются равными (резонансный процесс) и передачу с неравными энергиями (передача энергии с участием фононов). Благодаря передаче энергии с участием фононов возможен обмен энергией даже в том случае, когда интеграл спектрального перекрытия стремится к нулю.

Рассмотрим приведенную на рис. 10.3 схему энергетических уровней трехвалентных ионов иттербия, эрбия и тулия, поясняющую возможные механизмы сенсбилизации люминесценции путем передачи энергии через промежуточные возбужденные состояния, а также кооперативные процессы, когда в элементарном акте участвуют одновременно несколько ионов. Электронный переход ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ в свободных ионах Yb^{3+} (сенсбилизатор) составляет $1023,4 \text{ см}^{-1}$, что соответствует излучению с длиной волны $979,3 \text{ нм}$ ($1,28 \text{ эВ}$). Переход в возбужденное состояние иона Er^{3+} ${}^4I_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ требует лишь немного меньше энергии. Поэтому в свободных ионах передача энергии от иттербия к эрбию происходит практически резонансно с высокой эффективностью. В кристаллической решетке различных материалов эти линии несколько сдвигаются в коротковолновую сторону и расширяются. Как показано в ряде работ, для эффективной передачи энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ необходимо, чтобы уровень ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} лежал немного ниже уровня ${}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} . В этом случае часть энергии передается решетке в виде фононов и исключается обратная передача энергии от Er^{3+} к Yb^{3+} . Возможен и другой случай передачи энергии, когда в начальный момент в возбужденном состоянии находится не только сенсбилизатор, но и активатор. В этом случае второе возбужденное состояние активатора может оказаться выше возбужденного уровня сенсбилизатора. Переход возбужденного иона в основное состояние сопровождается излучением кванта с энергией, близкой к суммарной энергии поглощенных квантов.

На рис. 10.3 показана схема возникновения зеленого и красного свечения при возбуждении ИК-излучением. Ион иттербия поглощает квант ИК-излучения (970 нм) и переходит в возбужденное состояние ${}^2F_{5/2}$. Затем происходит резонансная передача энергии иону эрбия, который при этом также переходит в возбужденное состояние ${}^4I_{11/2}$, а сенсбилизатор – в основное ${}^2F_{7/2}$ -состояние. После этого либо тот же самый, либо другой ион иттербия поглощает и передает возбужденному активатору энергию второго кванта. При этом ион активатора переходит на более высокий уровень ${}^4F_{7/2}$. Переход на

более высокое возбужденное состояние в ионе Er^{3+} ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ также резонансен с переходом в ионе Yb^{3+} (~ 970 нм). Возбужденный ион, теряя некоторую часть энергии в виде фононов, переходит на излучательный уровень ${}^4S_{3/2}$, с которого переходит в основное состояние с излучением кванта с энергией почти вдвое большей, чем энергия квантов возбуждения.

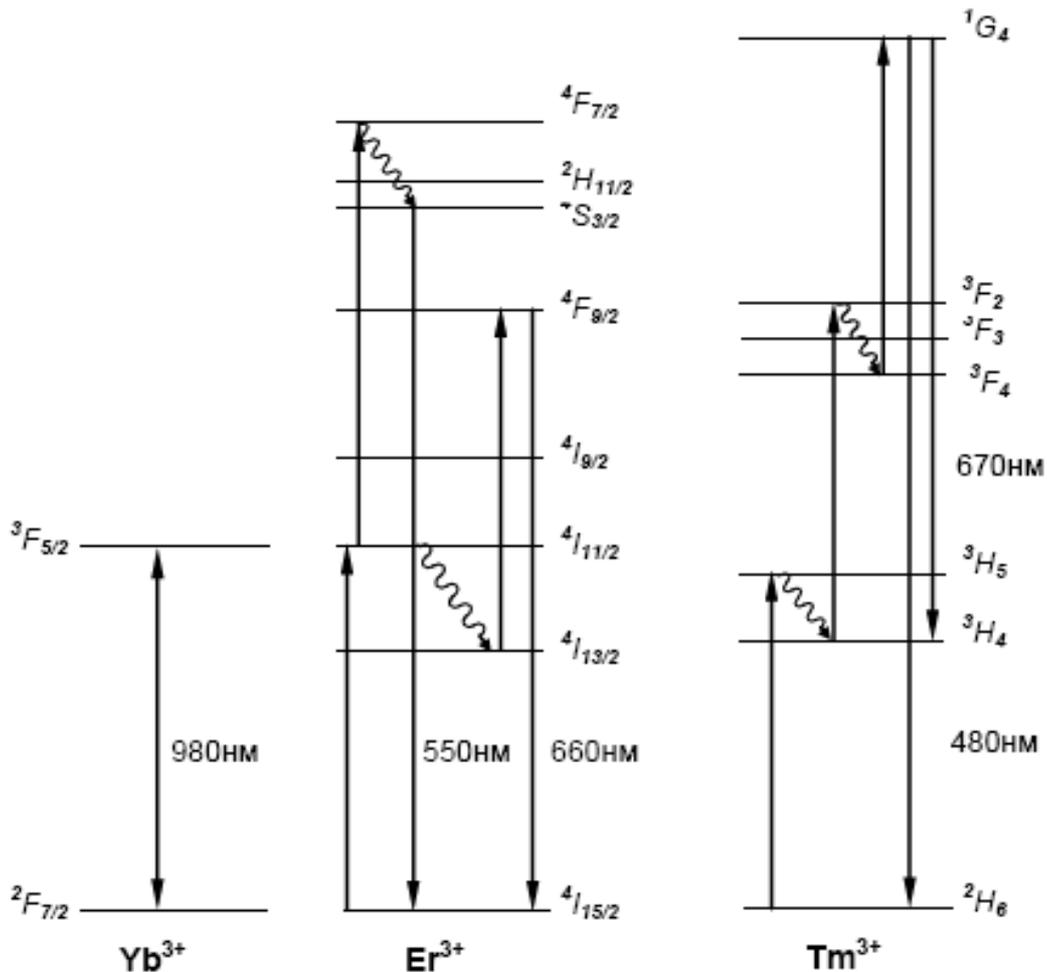


Рис. 10.3. Схема энергетических уровней и электронные переходы в ионах Yb^{+3} , Er^{+3} и Tm^{+3}

Пара ионов Yb^{3+} - Er^{3+} позволяет получить не только зеленое (переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2I_{15/2}$), но также красное (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^2I_{15/2}$), голубое и УФ-излучения. Для красного и голубого свечения возможны разнообразные варианты возбуждения в соответствии с богатым набором уровней иона эрбия. Для возникновения зеленого излучения необходимо два кванта возбуждающего ИК-излучения. Для красного излучения есть несколько возможных путей возбуждения. Все эти пути требуют или многофононного безызлучательного распада, чтобы преодолеть большой энергетический зазор, или стадий передачи

энергии, сопровождаемых испусканием фононов, чтобы компенсировать большое различие в энергиях переходов. В некоторых люминофорах, легированных Er^{3+} , красное излучение с уровня ${}^4F_{9/2}$ преобладает над зеленым. Для голубого и УФ-излучения необходимы трех- и четырехквантовые процессы возбуждения. Наиболее эффективные люминофоры с голубым излучением получены на основе оксисульфидов и фторидов иттрия, активированных иттербием и тулием.

Схема переходов в ионе Tm^{+3} показана также на рис. 10.3. Первый квант излучения 970 нм иона Yb^{+3} переводит ион Tm^{+3} из основного состояния на возбужденный уровень ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$. Из этого состояния происходит безызлучательный переход ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_4$. Второй квант излучения с длиной волны 970 нм переводит ион на следующий возбужденный уровень ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$. Далее снова происходят безызлучательный переход ${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_4$ и третья ступень возбуждения ${}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$. Переход на исходное основное состояние ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ведет к излучению в голубой области спектра (длина волны 475 нм). Переход ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$ дает интенсивную красную линию в спектре излучения голубого люминофора.

На рис. 10.4 в качестве примера представлен спектр излучения АСЛ люминофора на основе $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Yb}$, Er при возбуждении лазерным диодом *IDL100M-980* (длина волны 980 нм) [27]. Характерной особенностью люминофоров, содержащих иттербий и эрбий, является перемена цвета свечения в зависимости от условий возбуждения. Это связано с тем, что красная полоса разгорается пропорционально интенсивности возбуждения в степени 2,5, а зеленая – пропорционально квадрату интенсивности возбуждающего излучения. При импульсном возбуждении цвет свечения зависит также от длительности импульсов ИК возбуждения. При коротких импульсах (100 мкс) преобладает зеленая полоса, а при длинных (500 мкс) – красная. В принципе, имеется возможность получить любой цвет, используя смесь из трех люминофоров с голубым, зеленым и красным свечением и комбинируя условия возбуждения (интенсивность и длительность).

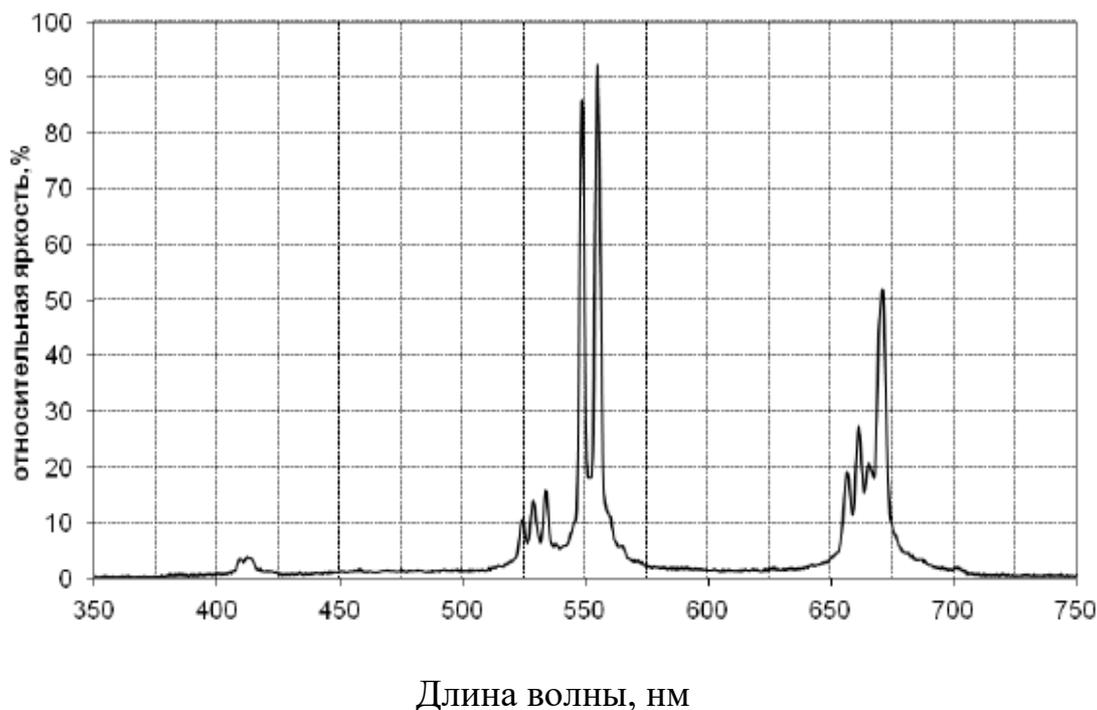


Рис.10.4. Спектр излучения АСЛ люминофора Y_2O_2S-Yb, Er при возбуждении ИК лазерным диодом

В целом для большинства АСЛ люминофоров яркость свечения пропорциональна квадрату (или кубу) интенсивности возбуждения. Насыщение не достигается даже при плотности возбуждения 170 Вт/см^2 , когда эффективность зеленого излучения достигает 7,3 %, а красного – 15 %. Но при умеренных плотностях возбуждения энергетическая эффективность АСЛ люминофоров обычно не превышает 1 %.

В заключение раздела кратко рассмотрим области применения АСЛ. Как уже отмечалось, интерес к антистоксовым люминофорам резко возрос после того, как было обнаружено совпадение спектров возбуждения АСЛ с ИК-излучением светодиода на основе арсенида галлия. АСЛ эффективно излучают только при высокой плотности возбуждения, поэтому для ИК-излучения применяют светодиоды, либо лазерные ИК диоды. Поглощение редкоземельных люминофоров в ИК области невелико, и значительная доля излучения проходит через слой люминофора без поглощения. Поэтому подбирают оптимальную толщину слоя люминофора и его гранулометрический состав таким образом, чтобы максимально использовать ИК-излучение и избежать потерь на самопоглощение.

Антистоксовые люминофоры применяют в основном для визуализации ИК излучения лазеров, например, с длиной волны 1,06 мкм. Монокристаллы, содержащие иттербий и эрбий, могут быть использованы для лазеров видимого излучения, работающих при накачке инфракрасным светом. Так, система ($\text{BaY}_2\text{F}_8\text{-Yb}$, Er или Ho) генерирует в полосе 670 и 550 нм при накачке в области 960 нм.

Антистоксовые люминофоры могут быть использованы в покрытиях, светящихся под действием инфракрасного излучения, для скрытой записи информации, в том числе нанесения меток и изображений на ценные бумаги, в качестве составляющей пассивной системы защиты дорогостоящих предметов, маркировки товаров, особого оформления рекламы и прочих изображений, различных покрытий, светящихся под действием инфракрасного излучения и т. п.

Подробное описание физических процессов в АСЛ люминофорах, параметры конкретных АСЛ люминофоров, области их возможного применения можно найти в монографии В.И. Петрика [27].

11. КАСКАДНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (ПРОЦЕССЫ *DOWN*-КОНВЕРСИИ)

В антистоксовом процессе два и более квантов суммируются, давая один квант более высокой энергии. При каскадной люминесценции, или каскадной эмиссии фотонов (КЭФ) один квант более высокой энергии дробится на два или более квантов низкой энергии. В зарубежной литературе эти люминофоры носят название «quantum cutting phosphors» – «люминофоры с дроблением (расщеплением) кванта». Под дроблением квантов понимается получение двух или более фотонов на каждый поглощенный фотон. Этот процесс является процессом «*down*-конверсии» – преобразования частоты вниз с квантовым выходом более единицы и открывает перспективы увеличения эффективности световых приборов. Очевидным кандидатом для этих целей являются ионы РЗЭ благодаря структуре их энергетических уровней, обеспечивающих такие метастабильные состояния, с которых возможны процессы КЭФ. Впервые это было обнаружено в начале 1970-х, когда было показано, что каскадное излучение с высокоэнергетического уровня 1S_0 иона Pr^{3+} может давать два фотона в видимом диапазоне в двухступенчатом процессе излучения [27].

Процесс каскадной эмиссии фотонов реализуется на ионах Pr^{3+} в нескольких типах кристаллов, и его схема представлена на рис. 11.1. Энергия $4f5d$ -состояния редкоземельного иона чувствительна к окружению иона, поскольку волновые функции $5d$ -электронов распространяются на более далекие расстояния от ядра, чем волновые функции $4f$ -электронов, более экранированных от кристаллического поля окружающих ионов. Для наблюдения КЭФ нужны такие кристаллические матрицы, в которых ион Pr^{3+} находится бы в слабом кристаллическом поле, что возможно в том случае, если места нахождения Pr^{3+} имеют высокое координационное число и высокую электроотрицательность. В этом случае состояние $4f5d$ лежит выше состояния 1S_0 , как это показано на рисунке. Методы выбора кристаллов, у которых 1S_0 -состояния лежат ниже самого низкого из $4f5d$ -состояний определяются на основании данных люминесцентной спектроскопии пары ионов Ce^{3+} и Eu^{2+} в одном и том же кристалле.

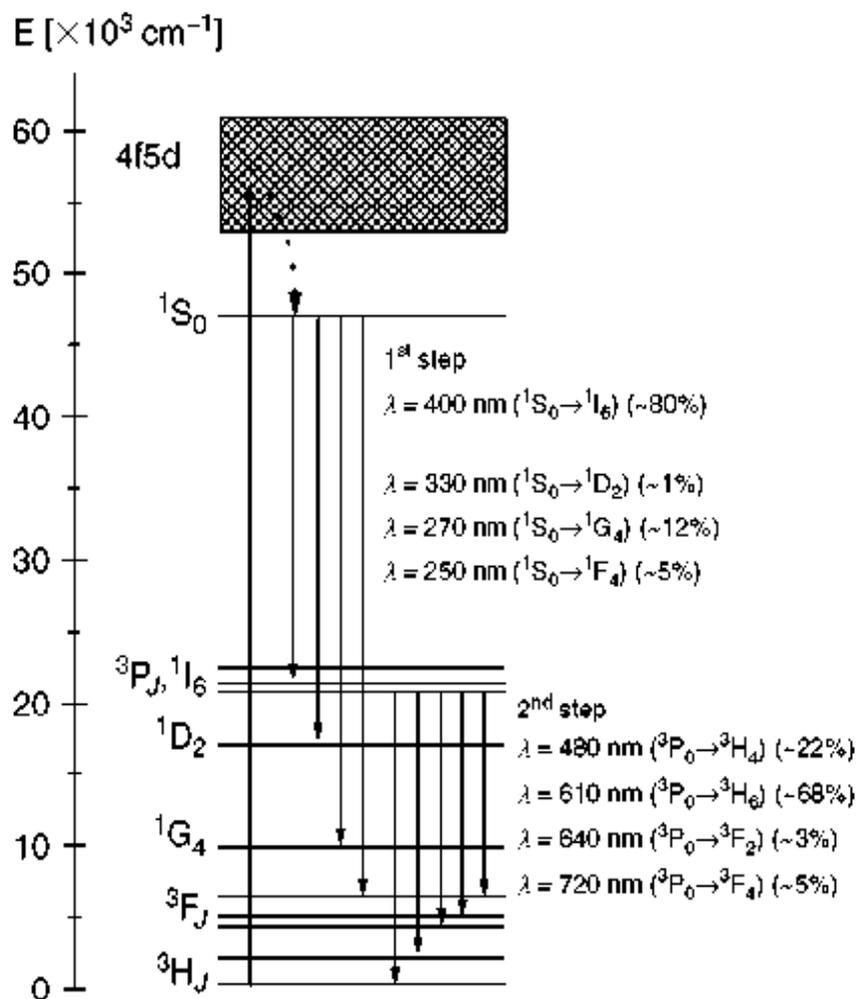


Рис. 11.1. Схема уровней энергии иона Pr^{3+} , объясняющая каскадную эмиссию фотонов.

Проценты в скобках показывают долю каждой из ветвей релаксации

для кристалла $\text{YF}_3\text{-Pr}^{3+}$ [27]

Механизм возникновения КЭФ следующий. При облучении кристалла возбуждающий фотон вакуумного энергетического диапазона поглощается при разрешенном по четности переходе из основного $3H_4$ -состояния в возбужденное состояние $4f5d$ иона Pr^{3+} . Затем после быстрой фононной релаксации заселяется метастабильное состояние $1S_0$. Из этого состояния происходит излучение при переходе на нижележащее состояние $1I_6$ в соответствии с правилами отбора по спину ($\Delta S = 0$). Таким путем получается фотон первого каскада в видимом диапазоне спектра. В кристалле YF_3 и многих других основах излучение первого каскада на уровень $1I_6$ при 406 нм является наиболее сильным. Затем из состояния $1I_6$ происходит быстрая безызлучательная релаксация в состояние $3P_0$, с которого уже излучается фотон второго каскада также в видимом

диапазоне. Теоретический квантовый выход КЛ в образце YF_3 , содержащем 0,1 % Pr^{3+} и при отсутствии безызлучательных потерь достигает значения $1,4 \pm 0,15$.

Каскадная эмиссия Pr^{3+} сегодня обнаружено в большом числе фторидных материалов, у которых состояние $^1S^0$ иона Pr^{3+} лежит ниже состояний $4f5d$. Во всех основах доминирует переход $^1S^0 \rightarrow ^1I_6$ при 406 нм. Относительная интенсивность максимальна для YF_3 и LuF_3 , что позволяет для этих материалов ожидать высокий квантовый выход в видимой области. При отсутствии конкурирующих каналов безызлучательной релаксации из возбужденных состояний примесного иона на основании расчетов по теории Джадда – Офельта общий квантовый выход двухступенчатого излучения иона Pr^{3+} может достигать 2.

Кристаллы оксидов характеризуются более сильным кристаллическим полем, чем кристаллы фторидов, поэтому самое низкое из $4f5d$ -состояний иона Pr^{3+} лежит ниже состояния 1S_0 . Кроме того, в оксидах энергии фононов значительно выше, чем во фторидах, это стимулирует конкурирующие многофононные безызлучательные процессы, что либо исключает, либо снижает эффективность излучения с уровня 3P_0 , которое формирует вторую ступень каскадной эмиссии.

В качестве примера на рис. 11.2 показаны полученные автором [28] спектры люминесценции кристаллов $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5\text{-Pr}^{3+}$. Узкие линии первой ступени КЭФ в области 406 нм не наблюдаются. Лишь узкие линии второй ступени КЭФ наблюдаются в области длин волн более 480 нм, соответствующие переходы указаны на рисунке. Однако вместо первой ступени КЭФ наблюдаются широкие полосы в области 300–360 нм, соответствующие межконфигурационным переходам из $4f5d$ -состояний иона Pr^{3+} . Это разрешенные переходы, поэтому люминесценция характеризуется быстрым временем затухания (τ порядка 2 нс), в то время как $f \rightarrow f$ -люминесценция имеет время затухания несколько миллисекунд. Стоит отметить, что в спектрах рентгенолюминесценции $d \rightarrow f$ -переходы не наблюдаются (полоса 400 нм

соответствует низкотемпературному свечению автолокализованных экситонов). Это свидетельствует о том, что при создании зонных носителей заряда $4f5d$ -состояния иона Pr^{3+} не заселяются, в то время как переходы из 3P_0 -состояний весьма эффективны.

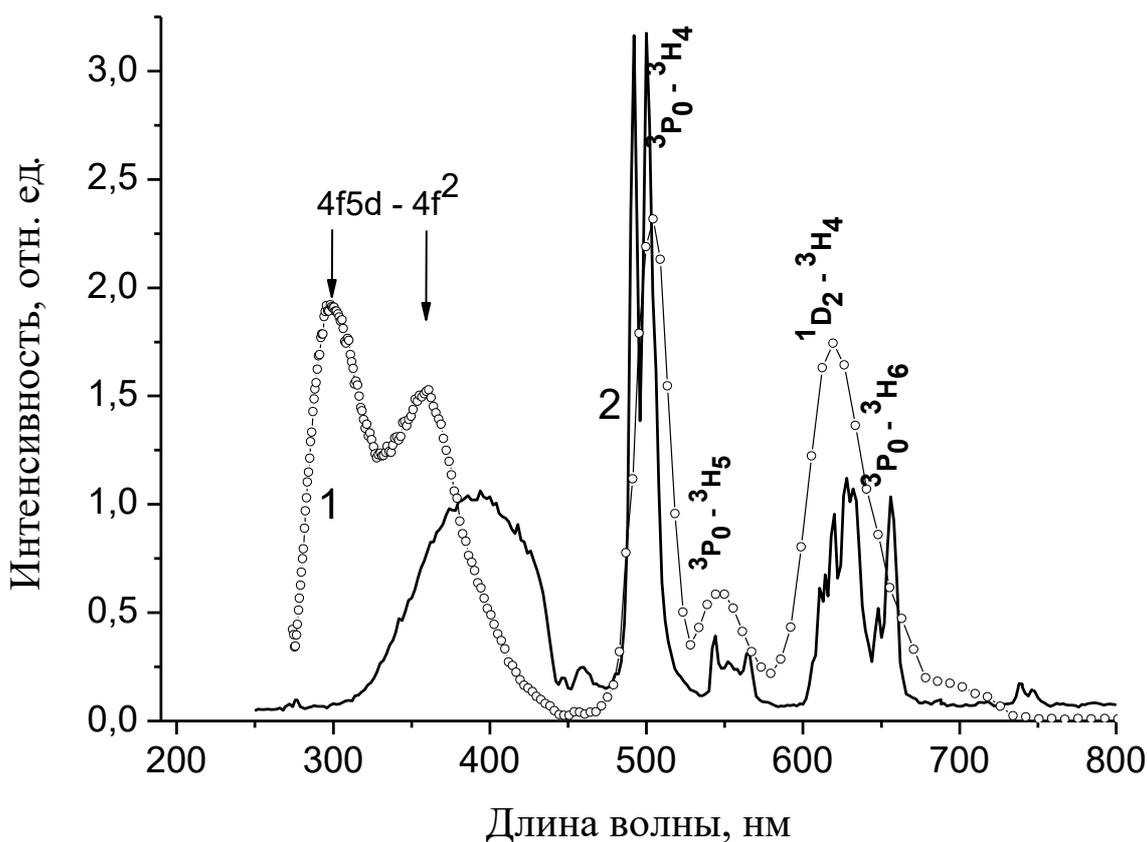


Рис. 11.2. Спектры рентгенолюминесценции при $T = 85 \text{ K}$ (1) и фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 264 \text{ нм}$, $T = 295 \text{ K}$ (2) кристаллов $\text{La}_2\text{Ve}_2\text{O}_5\text{-Pr}^{3+}$ (1 мол. %) [28]

В заключении раздела отметим, что работы по исследованию каскадной эмиссии фотонов в настоящее время активно развиваются в различных лабораториях мира. В первую очередь, это связано с возможностью потенциального использования КЭФ для создания высокоэффективных ламп видимого диапазона и исключения использования паров ртути в приборах освещения. Для этого исследуются различные новые кристаллические матрицы с одиночными ионами РЗЭ или матрицы, содержащие пары ионов РЗЭ, между которыми осуществляется эффективный перенос энергии. Подробный обзор в этом направлении представлен в монографии [27].

12. СПЕКТРОСКОПИЯ РТУТЕПОДОБНЫХ ИОНОВ

Ртутеподобные ионы, как и неионизированный атом ртути, имеют на внешней оболочке два s -электрона, отсюда и проистекает их название. К таким ионам относятся одновалентные ионы Ga^+ , In^+ , Tl^+ , двухвалентные ионы Ge^{2+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} , а также трехвалентные ионы As^{3+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} .

Схема энергетических уровней ртутеподобного примесного центра в кристалле качественно совпадает с соответствующей энергетической схемой уровней свободного иона (рис. 12.1 [29]).

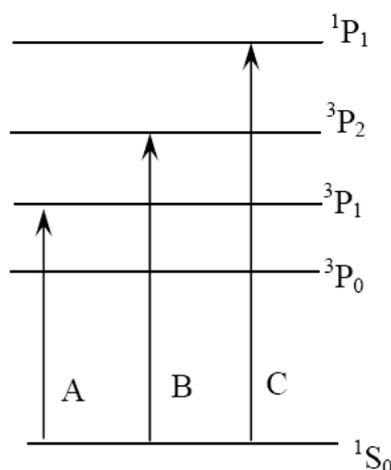


Рис. 12.1. Энергетические состояния примесного ртутеподобного иона в кристаллическом поле [29]

В спектрометрии примесных центров традиционно сложилось называть переход $^1S_0 \leftrightarrow ^3P_1$ A -полосой поглощения или излучения (в зависимости от направленности процесса), переходы $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ и $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ – полосами B и C соответственно. D -полоса поглощения соответствует возбуждению экситона рядом с примесным центром в области длинноволнового края фундаментального поглощения. В свободном ионе Hg^+ A -переходу соответствует энергия 6,6 эВ, переходу B и C – 7,7 и 9,3 эВ соответственно. В разных кристаллических структурах энергии переходов несколько различаются. В табл. 12.1 приведены значения максимумов полос в спектрах поглощения щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), легированных некоторыми ртутеподобными ионами.

Таблица 12.1

**Положение максимумов А, В, С и D полос в спектрах поглощения
некоторых ЩГК, легированных ртутеподобными ионами, эВ**

Полоса	NaJ-Tl	KJ-Tl	CsCl-Tl	CsBr-Tl	CsJ-Tl
<i>A</i>	4,27	4,40	5,17	4,86	4,4
<i>B</i>	4,95	5,10	6,15	–	–
<i>C</i>	5,23	5,30	6,70–6,95	–	–
<i>D</i>	5,40	5,50	7,50	–	–

В спектрах поглощения между активаторной *C*-полосой и экситонным поглощением обнаружена так называемая *D*-полоса, которая в ЩГК соответствует возбуждению околоактиваторного экситона. В ЩГК, активированных таллием, энергия излучательных переходов в спектрах ФЛ (*A*-полоса), как и в спектрах поглощения, различна, в набл. 12.2 приведены значения максимума *A*-полосы излучения для некоторых ЩГК.

Таблица 12.2

**Положение А-полосы излучения в спектрах ФЛ некоторых ЩГК,
легированных ионами Tl⁺**

	NaJ-Tl	CsJ-Tl	CsBr-Tl	CsCl-Tl
Энергия, эВ	3,0	2,3	3,48 – A_T 3,65 – A_x	3,65 – A_T 3,88 – A_x

В спектре люминесценции кристалла NaJ-Tl существует *A*-полоса, свечение характеризуется высоким квантовым выходом, постоянная времени затухания составляет 250–270 нс. В кристаллах CsBr-Tl и CsCl-Tl наблюдается расщепление *A*-полосы, вызванное динамическим эффектом Яна – Теллера, выделяют A_x -, A_T -компоненты. При этом кинетика затухания содержит быструю (17 нс для CsBr-Tl и 23 нс для CsCl-Tl) и медленную составляющие (9 мс в CsCl-Tl).

Суть эффекта Яна – Теллера состоит в следующем. Когда молекула (или центр люминесценции) характеризуется полной симметрией, то испускание электрона с одной из вырожденных орбиталей (возбужденных уровней) понижает симметрию центра и, следовательно, степень его вырождения. Поэтому молекулярный ион (ионизованный центр) может находиться в более чем в одном конечном электронном состоянии. Это разделение конечных состояний по энергии проявляется как расщепление в спектрах ФЛ или спектрах возбуждения ФЛ.

Кристаллы NaJ-Tl, CsJ-Tl широко применяются в сцинтилляционных детекторах различного назначения, являются рекордными по световыходу, имеют достаточно короткое время затухания сцинтилляций. Параметры этих кристаллов как сцинтилляторов представлены в табл. 12.3.

Таблица 12.3

Основные характеристики сцинтилляторов на основе NaJ-Tl и CsJ-Tl

Кристалл	Плотность, г/см ³	Длина волны излучения, нм	Длительность, мкс	Послесвечение спустя 6 мс, %	Конверсионная эффективность, %
NaJ-Tl	3,67	415	0,25	0,3-5	100
CsJ-Tl	4,51	510	1,0	0,3-5	45

Температурная зависимость длительности сцинтилляций в NaJ-Tl показана на рис. 12.2. При понижении температуры происходит затягивание кинетики люминесценции, а также изменение световыхода (рис. 12.3). Эти изменения необходимо учитывать при практическом применении этих сцинтилляционных детекторов в спектрометрии ионизирующих излучений.

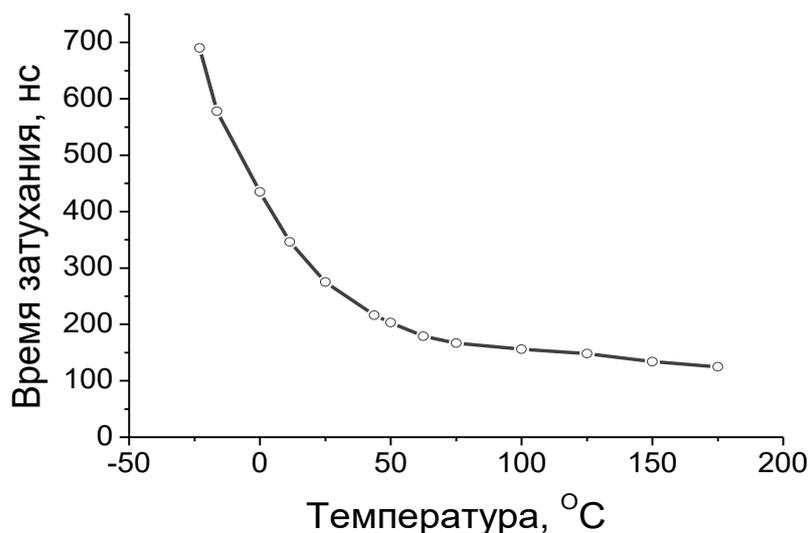


Рис. 12.2. Температурная зависимость длительности сцинтилляций детектора на основе кристалла NaJ-Tl

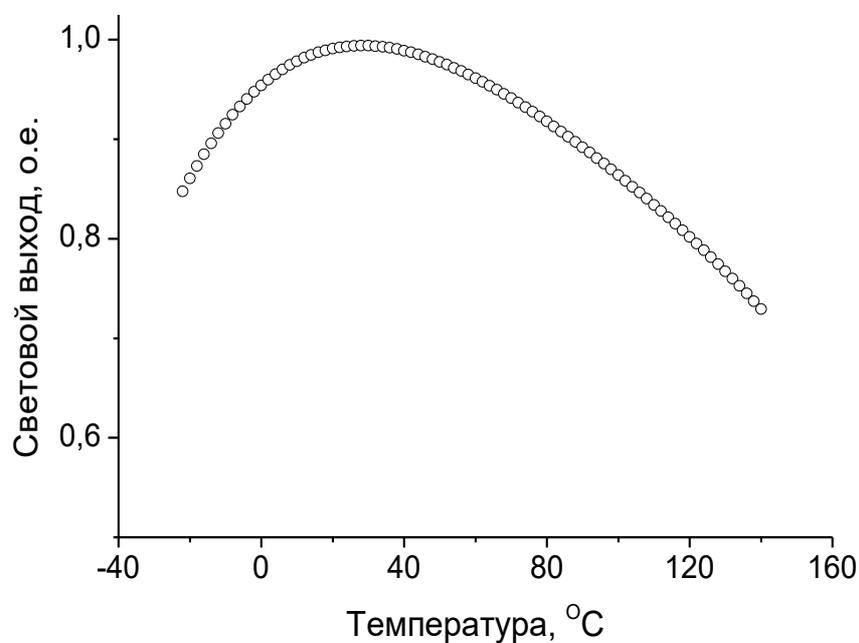


Рис. 12.3. Температурная зависимость светового выхода сцинтилляционного детектора на основе кристалла NaJ-Tl

Рассмотрим вопросы спектроскопии ртутеподобных ионов на примере иона таллия в более сложном по структуре кристалле KH_2PO_4 (KDP) [30]. Эти нелинейно-оптические кристаллы успешно используются в мощной лазерной технике: в качестве оптических затворов, в схемах удвоения частоты световых волн, для модуляции частоты лазерного излучения, в качестве акусто-оптических фильтров. Есть перспективы использования легированных таллием

кристаллов KDP в качестве сцинтилляторов для регистрации ионизирующих излучений.

На рис. 12.4 представлены полученные автором с коллегами [31] спектры ФЛ и возбуждения ФЛ кристалла KDP-Tl⁺. В спектре ФЛ при возбуждении в A-полосе поглощения наблюдается полоса 4,5 эВ ($FWHM = 0,5$ эВ). Свечение обусловлено электронным переходом ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ из возбужденного состояния в основное состояние иона Tl⁺, то есть соответствует A-переходу.

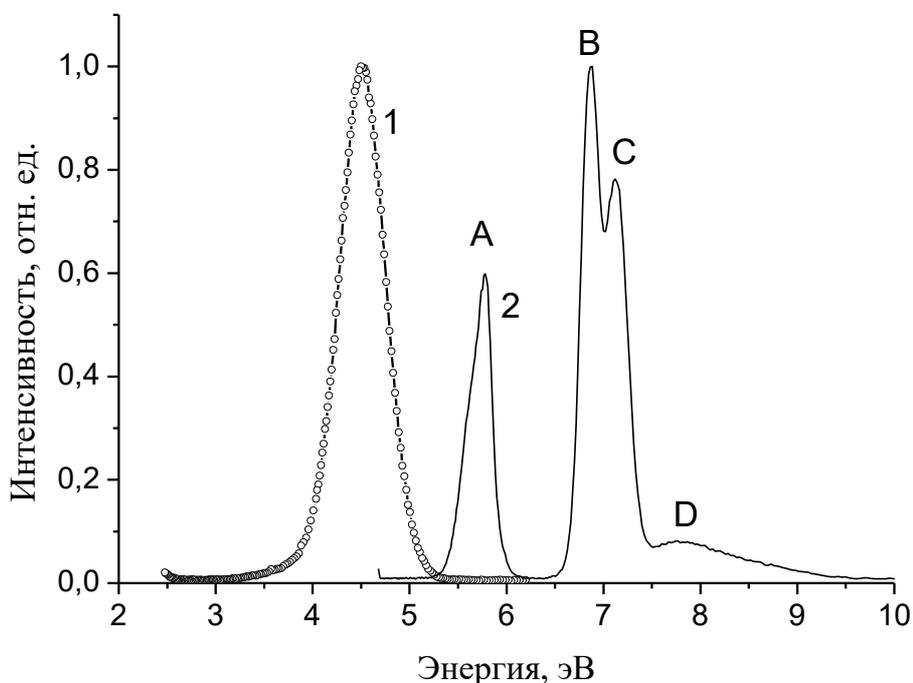


Рис. 12.4. Спектры ФЛ (1) при $E_{\text{возб}} = 5,75$ эВ и возбуждения ФЛ $E_{\text{изл}} = 4,5$ эВ (2) кристалла KDP-Tl⁺ при $T = 295$ K

При низкой температуре (9 K) и относительно низкой концентрации ионов Tl⁺ полоса проявляется в виде дублета, что обусловлено, как указывалось выше, эффектом Яна – Теллера. Спектр возбуждения ФЛ A-полосы излучения 4,5 эВ содержит все A-, B-, C-полосы возбуждения, характерные для электронных переходов в Tl⁺-центре. Полоса 7,9 эВ в при $T = 295$ K связана с возбуждением экситона около примесного центра, то есть соответствует D-полосе. Кинетика затухания люминесценции при возбуждении в A-, B-,

C-полосах или при возбуждении электронным пучком моноэкспоненциальная ($\tau = 280 \pm 8$ нс), что характерно для иона Tl^+ (см. рис. 12.2 и табл. 12.3).

Конфигурационная диаграмма Tl^+ центра в кристалле KDP, построенная на основе экспериментальных спектроскопических данных, приведена на рис. 12.5.

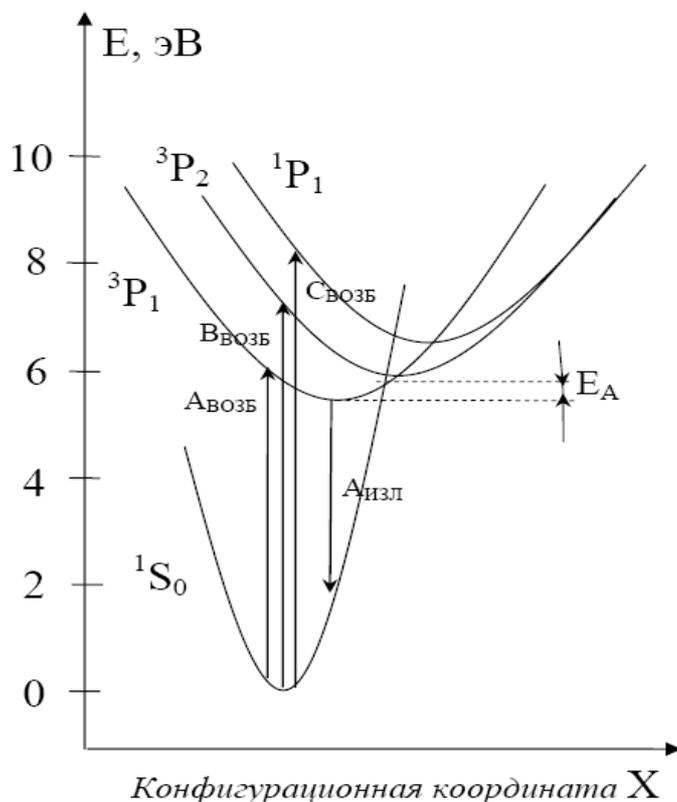


Рис. 12.5. Конфигурационная диаграмма Tl^+ центра в кристалле KH_2PO_4

13. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Измерения основных характеристик и свойств люминесценции твердых тел могут проводиться различными методами с применением разного рода установок. Основные методики и детали эксперимента при проведении измерений подобного рода подробно описаны в работах [32–34]. Для примера на рис. 13.1 показана блок-схема лабораторной установки для исследования люминесценции конденсированных сред, разработанная и находящаяся в эксплуатации на кафедре экспериментальной физики УрФУ.

На данной установке, собранной с применением отдельных промышленно-изготавливаемых блоков и приборов, возможно проведение следующих измерений [34]:

- спектров ФЛ или катодолюминесценции (1,0–6,0 эВ);
- спектров возбуждения ФЛ (3,0–6,0 эВ);
- спектров отражения (3,0–6,0 эВ при угле падения света 5 и 45 градусов);
- спектров термо- и оптически стимулированной люминесценции;
- кинетики затухания ФЛ (временное разрешение 100–200 нс при фотовозбуждении искровым разрядником или 30 нс при лазерном возбуждении) и кинетики затухания катодолюминесценции (временное разрешение 30 нс);
- поляризационных характеристик люминесценции (после первого монохроматора устанавливается поляризатор – призма Глана – Томсона из исландского шпата, дающая линейно-поляризованное излучение УФ-диапазона, а перед вторичным монохроматором устанавливается анализатор-поляроидная пленка);
- спектров рентгенолюминесценции (рентгеновская трубка устанавливается вместо импульсного электронного генератора и рентгеновское излучение вводится в криостат через тонкую бериллиевую фольгу. Используется рентгеновский аппарат УРС-55А ($U = 55$ кВ, $I = 10$ –20 мА).

На установке возможно исследование конденсированных сред, то есть как твердых тел, так и жидкостей с применением специальной кварцевой кюветы, вставляемой в криостат вместо кристаллодержателя.

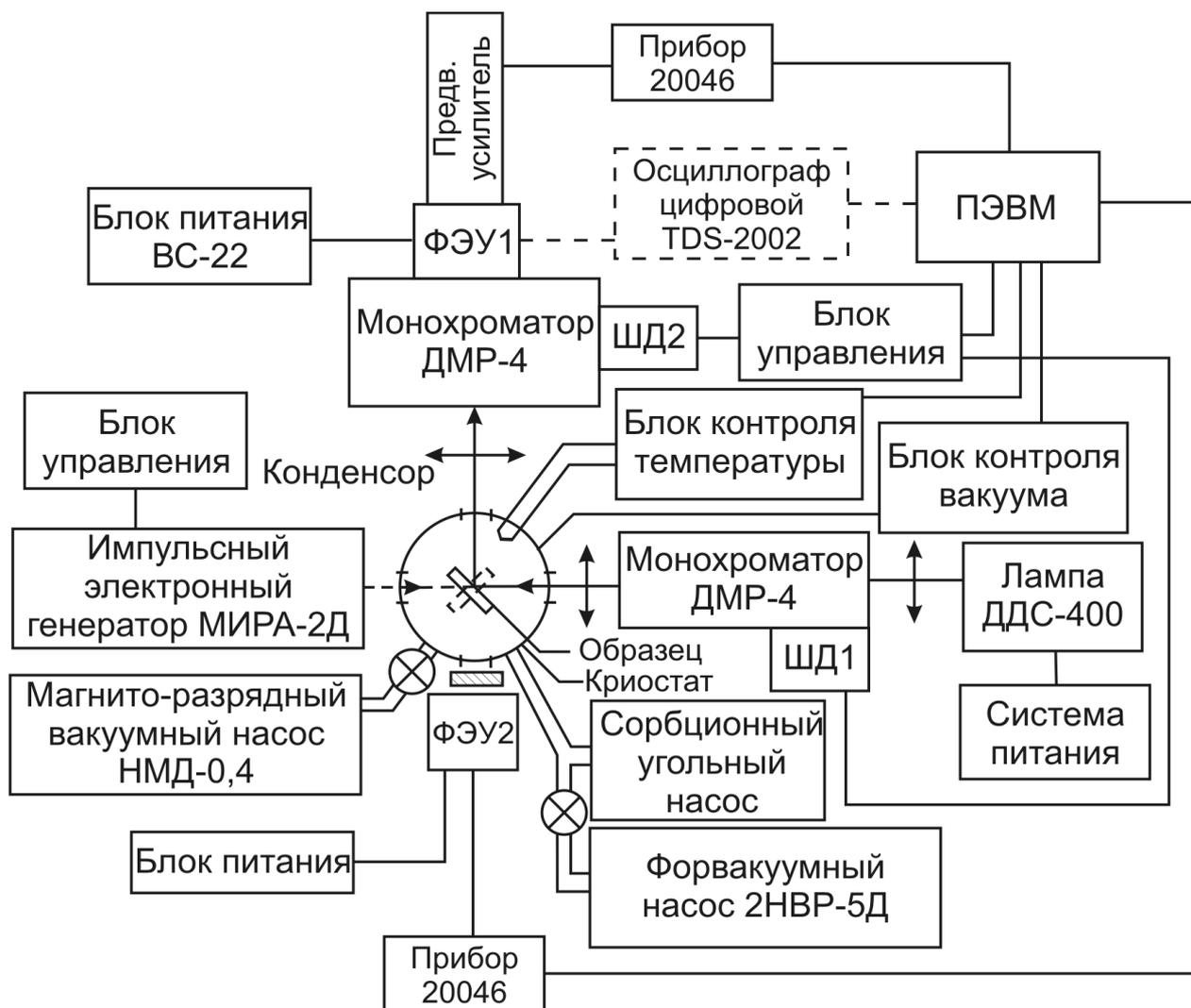


Рис. 13.1. Блок-схема установки для исследования люминесценции конденсированных сред [34]

При работе с твердыми телами рабочий диапазон температур составляет 80–600 К с применением вакуумного криостата. Измерения характеристик люминесценции для жидкостей возможны только при комнатной температуре. В качестве источников возбуждения применяются дейтериевые лампы мощностью 30 или 400 Вт со сплошным спектром излучения в УФ-области; ртутная лампа ДРК-120 с линейчатым спектром; лазер типа ЛГИ-21; импульсный малогабаритный электронный ускоритель (МИРА-2Д);

импульсные разрядники в газовой среде (длительность импульса возбуждения составляет порядка 100 нс).

Регистрация люминесценции проводится ФЭУ типа Hamamatsu R6359-10, ФЭУ-106, ФЭУ-71, работающими в одноэлектронном режиме. При необходимости ФЭУ охлаждаются, оптимальное отношение сигнал/шум достигается при охлаждении фотокатода ФЭУ до температуры 0...–8 °С. Для регистрации излучения в ИК-области (до 1200 нм) применяется ФЭУ Hamamatsu R-5207 с обязательным охлаждением фотокатода парами жидкого азота. Сигнал с ФЭУ подается на прибор 20046, который содержит дискриминатор нижнего уровня, усилитель-формирователь и высоковольтный блок питания ФЭУ. Монохроматор ДРМ-4 – двойной призмный (призмы из кварца или стекла) с обратной линейной дисперсией 10 Å/мм в области 5 эВ.

Вакуумная система содержит форвакуумный насос 2НВР-5Д с азотной ловушкой, сорбционный угольный насос (активированный уголь СКТ с температурой регенерации 360 °С) и магниторазрядный насос НМД-0,4. Вакуумная система полностью выполнена из нержавеющей труб с сильфонной развязкой и позволяет поддерживать в криостате безмасляный вакуум не хуже 10^{-4} Па. Температура образца в криостате контролируется платиновым термометром сопротивления типа HRTS-5760В. При измерении спектров ТСЛ температура образца изменяется по закону, близкому к линейному, со скоростью 8–10 град/мин. Измерения проводятся с использованием специально разработанного программного обеспечения. Экспериментальные спектры, полученные в электронном виде, математически обрабатываются и анализируются с применением программы *ORIGIN*.

Измеренные спектры люминесценции приводятся так, как они были измерены, то есть без их нормировки на чувствительность оптического тракта. При этом оговариваются условия получения спектров (типы монохроматоров и ФЭУ, оптика и т. д.). В настоящее время это общепринятая мировая практика. Такая методика связана с тем, чтобы каждый экспериментатор при необходимости смог воспроизвести приведенный в литературе спектр. Однако

это не относится к спектрам возбуждения люминесценции. Они обязательно *нормируются* на равное число падающих фотонов. Это достигается измерением спектра возбуждения порошка салицилата натрия или желтого люмогена, квантовый выход люминесценции которых зависит не от энергии возбуждающих фотонов, а только от их числа. Истинный спектр возбуждения получается как частное от деления спектра возбуждения ФЛ, записанного от кристалла, на спектр возбуждения ФЛ, записанный от салицилата натрия или желтого люмогена.

Блок-схема установки для проведения импульсных измерений показана на рис. 13.2. Вместо газового разрядника может использоваться лазер ЛГИ-21 (длина волны излучения 337 нм).

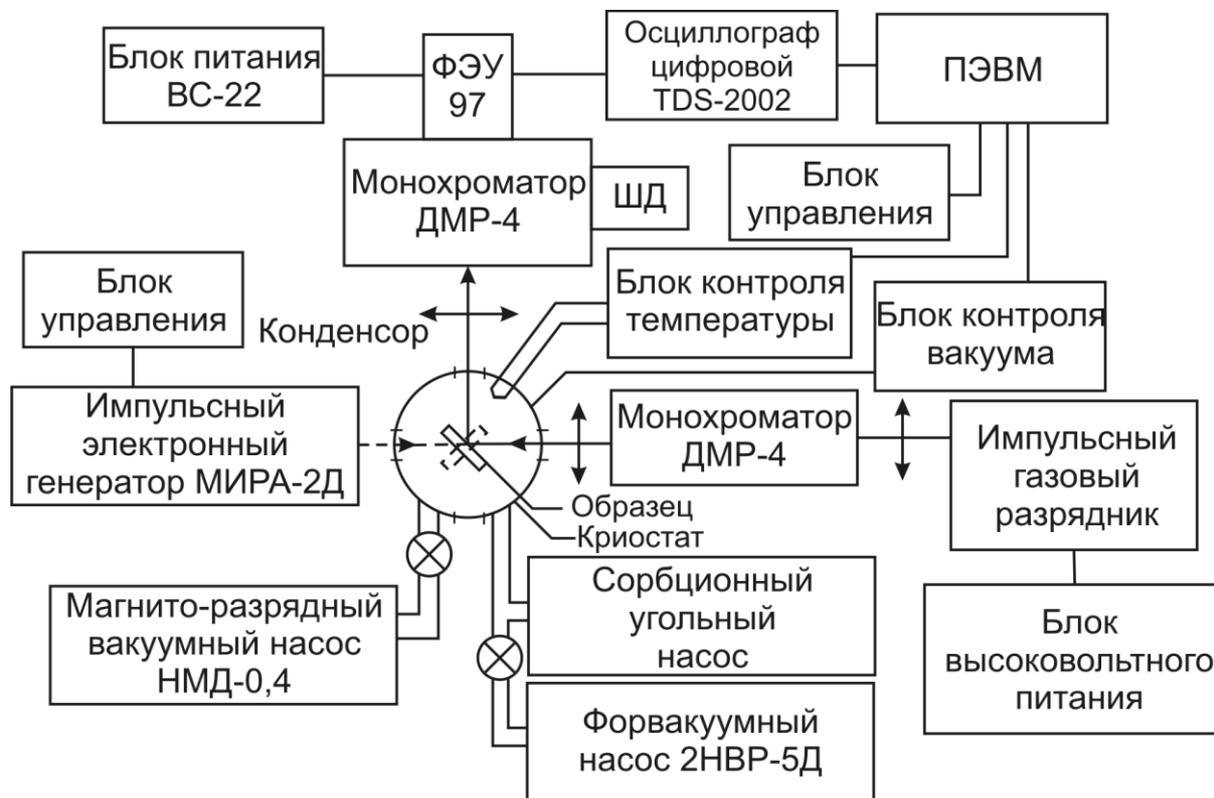


Рис. 13.2. Блок-схема установки для проведения импульсных измерений [34]

Как показывает практика, наиболее информативным методом измерения параметров люминесценции является метод люминесцентной спектроскопии с временным разрешением. Суть его сводится к следующему. В ПЭВМ записывается кинетика затухания люминесценции в каждой точке спектра (с определенным шагом) при фиксированной энергии возбуждения от

импульсного источника. Затем берется «выборка» из каждой кинетики как функция энергии излучения при определенной временной задержке относительно возбуждающего импульса. Временная задержка определяется исходя из формы кинетики затухания и может варьироваться. Возбуждающий импульс должен быть достаточно короткий (в идеале он должен представлять собой δ -функцию), чтобы не исказить форму кинетики затухания люминесценции объекта. Вся процедура автоматизируется, в итоге можно получать спектры люминесценции с любой задержкой относительно импульса возбуждения. Трудность этого метода состоит в необходимости тщательной стабилизации интенсивности импульса возбуждения во время записи кинетики затухания как функции энергии (или длины волны) люминесценции. С применением газоразрядных ламп или импульсных электронных ускорителей это достигается со значительной погрешностью.

Такая трудность исключается с применением в качестве источника возбуждения синхротронного излучения. Здесь импульсы равной интенсивности следуют с определенной заданной частотой. В этом случае погрешность измерения указанным выше методом намного сокращается. Часто используют наиболее оптимальный «метод временных окон». Его суть поясняется на рис. 13.3. По оси ординат приведен логарифм интенсивности ФЛ, максимум нормирован на единицу. В диапазоне более двух декад кинетика описывается экспонентой с постоянной времени $\tau = 2,8$ нс. Это «быстрый» компонент кинетики затухания. Кроме нее, есть «медленный» компонент. Исходя из формы кинетики затухания люминесценции, с применением время-амплитудных преобразователей выделяются временные окна Δt_i (обычно одно или два), каждое из которых задержано относительно начала импульса возбуждения на время δt_i . В итоге получают спектр люминесценции, записанный в каждом из временных окон, то есть спектр люминесценции с временным разрешением. Пример таких спектров приведен на рис. 13.4.

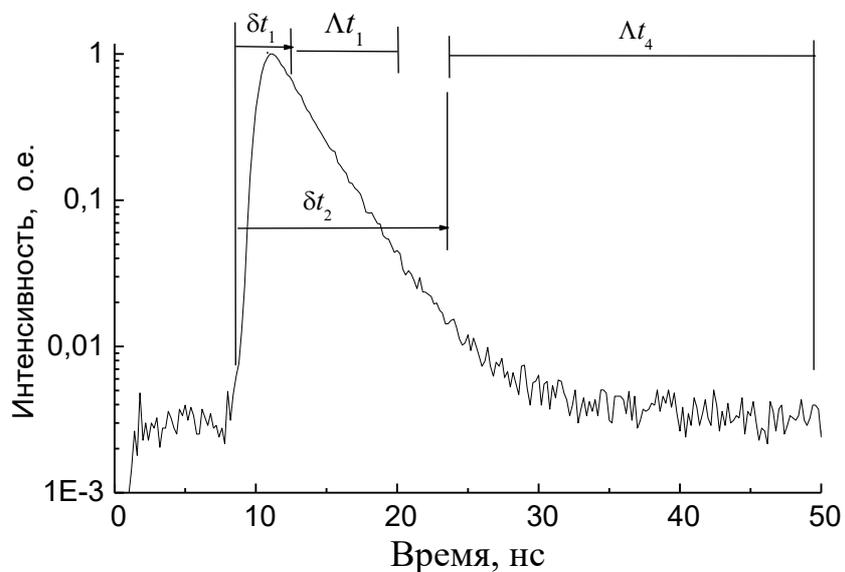


Рис. 13.3. Кинетика затухания фотолюминесценции (пример)

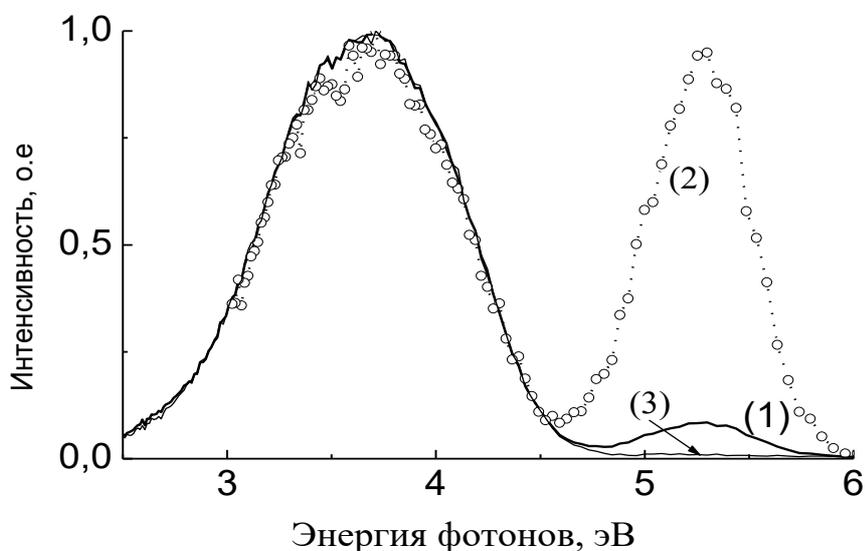


Рис. 13.4. Нормированные спектры ФЛ кристалла $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ при $T = 9,6 \text{ K}$, энергия возбуждения 11,3 эВ: (1) – спектр без временного разрешения; (2) – спектр, записанный в «быстром» временном окне ($\delta t_1 = 1 \text{ нс}$, $\Lambda t_1 = 7,5 \text{ нс}$); (3) – спектр, записанный в «медленном» временном окне ($\delta t_2 = 30 \text{ нс}$, $\Lambda t_2 = 125 \text{ нс}$)

Как видно из спектров, полоса в области 5,3 эВ проявляется только в «быстром» временном окне Λt_1 , это спектр «быстрого» компонента кинетики затухания, приведенной на рис. 13.3. Эта полоса за время задержки δt_2 полностью затухает и в спектре медленного компонента (во временном окне Λt_2) отсутствует. То есть полоса в области 3,8 эВ есть спектр люминесценции

«медленного» компонента. В спектре без временного разрешения такое разделение полос проявляется значительно хуже. Поэтому информативность метода люминесцентной спектроскопии с временным разрешением существенно выше. Метод широко применяется в современных исследованиях динамических быстропротекающих процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы конверсии энергии излучения, поглощенной твердым телом, весьма разнообразны. Они зависят как от энергии поглощенного излучения, так и от свойств твердого тела, в первую очередь, от ширины запрещенной зоны. В металлах часть каналов преобразования энергии поглощенного излучения закрыта вследствие отсутствия в металлах запрещенной зоны. В кристаллах полупроводников с узкой запрещенной зоной ($E_g < 2-3$ эВ) появляются новые каналы релаксации созданных электронных возбуждений, но излучательные процессы наблюдаются, как правило, лишь при низких температурах и в инфракрасной области спектра. Наиболее полно общая картина релаксационных процессов (как излучательных, так и безызлучательных), связанных с выделением тепла или образованием френкелевских дефектов кристаллической структуры, наблюдается в кристаллах диэлектриков, имеющих ширину запрещенной зоны 4–14 эВ. Под релаксацией электронных возбуждений (электронов, дырок, экситонов) понимается процесс конверсии энергии высокоэнергетических электронных возбуждений, созданных в твердом теле в момент облучения, во вторичную эмиссию электронов (фотоэффект, Оже-процессы), рентгеновскую флуоресценцию, различной природы люминесценцию, образование дефектов кристаллической решетки (дефектов Френкеля) и, наконец, в колебания кристаллической решетки с генерацией фононов, то есть в нагрев твердого тела. Каждый из перечисленных каналов релаксации ЭВ имеет определенную последовательность и эффективность, конкурентоспособность, зависит от температуры, работает в определенное время после воздействия внешнего излучения на твердое тело и зависит от его энергии, а иногда и от плотности возбуждения.

Люминесценция диэлектрических кристаллов может иметь самую различную природу. Для совершенных чистых кристаллов наблюдается собственная люминесценция – свечение свободных и (или) автолокализованных экситонов, кросслюминесценция. В кристаллах с

примесями (или точечными дефектами) может наблюдаться люминесценция примесных центров (внутрицентровая или рекомбинационная в зависимости от энергии возбуждения), люминесценция связанных на примеси экситонов, термостимулированная люминесценция, оптически-стимулированная люминесценция. В кристаллах с примесями некоторых редкоземельных ионов наблюдается антистоксовая люминесценция, каскадная эмиссия фотонов.

Все виды этих излучательных процессов в кристаллах диэлектриков рассмотрены в настоящем учебном пособии. В то же время было показано место и роль этих процессов в общей картине конверсии энергии поглощенного твердым телом внешнего излучения.

Люминесценция кристаллических диэлектриков активно исследуется в разных странах ввиду самых разнообразных ее применений уже в настоящее время и ввиду наличия ближайших перспектив новых применений в различных сферах человеческой жизнедеятельности. В первую очередь, это детекторы ионизирующих излучений (сцинтилляторы, спектрометры, запоминающие среды, например, такие как ТЛ-, ОSL-детекторы), эффективные люминофоры, узкополосные и высокоэффективные «белые» светодиоды. Люминесцентный анализ веществ на содержание примесей является одним из наиболее чувствительных и доступных. Антистоксовая люминесценция активно применяется в сфере защиты объектов интеллектуальной собственности, в контроле над распространением контрафактной продукции, в качестве меток при биологических исследованиях и медицинской диагностике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М. : Мир, 1978. – 791 с.
2. *Займан, Дж.* Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. – М. : Мир, 1982. – 492 с.
3. *Ашкрофт, Н.* Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Т. 1, 2. – М. : Мир, 1979.
4. *Давыдов, А.С.* Теория твердого тела / А.С. Давыдов. – М. : Наука, 1976. – 693 с.
5. *Левшин, В.Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых веществ / В.Л. Левшин. – М. : Л. : Наука, 1951. – 262 с.
6. *Адирович, Э.И.* Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов / Э.И. Адирович. – М. :Л. : Наука, 1951. – 156 с.
7. *Марфунин, А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – М. : Недра, 1975. – 327 с.
8. *Гурвич, А.М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров: Учеб. пособие для вузов / А.М. Гурвич. – М. : МГУ, 1982. – 376 с.
9. *Парфианович, И.А.* Люминесценция кристаллов : учеб. пособие / И.А. Парфианович, В.Н. Саломатов. – Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 1988. – 248 с.
10. *Парфианович, И.А.* Люминесценция центров окраски в кристаллах : учеб. пособие / И.А. Парфианович, Э.И. Пензина. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 1986. – 217 с.
11. *Пустоваров, В.А.* Люминесценция твердых тел и релаксация электронных возбуждений : учеб. пособие / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2003. 53 с.
12. *Вавилов, С.И.* Собрание сочинений. Т. 2. / С.И. Вавилов. – М. : Наука, 1952. – 416 с.

13. *Феофилов, П.П.* Поляризованная люминесценция атомов, молекул, кристаллов / П.П. Феофилов. – М. : ГИФМЛ, 1959. – 142 с.
14. *Ландсберг, Г.С.* Общий курс физики. Т.4. Оптика / Г.С. Ландсберг. – М. : ГИФМЛ, 1964. – 924 с.
15. *Шварц, К.К.* Термолюминесцентная дозиметрия / К.К. Шварц, З.А. Грант, Т.К. Межс, М.М. Грубе. – Рига : Зинатне, 1968. – 120 с.
16. *Иванов, В.И.* Курс дозиметрии / В.И. Иванов. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 400 с.
17. *Штольц, В.* Дозиметрия ионизирующего излучения / В. Штольц, Р. Бернхард ; под ред. К.К. Шварца. – Рига : Зинатне, 1968. 143 с.
18. *Пустоваров, В.А.* Термостимулированная люминесценция твердых тел: учеб. пособие / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2003. – 36 с.
19. The Harshaw Chemical Company. Crystal and Electronic Products. 6801 Cochran Rd. Solon, Ohio 44139, USA.
20. Патент РФ № 239992. Способ возбуждения дозиметрического сигнала оптически-стимулированной люминесценции детекторов ионизирующих излучений на основе оксида алюминия / И.И. Мильман, А.В. Кружалов, Е.Н. Литовченко [и др.] Оpubл. 20.09.2010. Бюл. № 26.
21. *Карлсон, Т.* Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Т. Карлсон. – Л. : Машиностроение, 1981. – 431 с.
22. *Лущик, Ч.Б.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. – М. : Наука, 1989. – 264 с.
23. *Антонов-Романовский, В.В.* Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / В.В. Антонов-Романовский. – М. : Наука, 1966. – 324 с.
24. *Ельяшевич, М.А.* Спектры редких земель / М.А. Ельяшевич. – М. : Гос. изд-во технико-теорет. литературы, 1953. – 456 с.
25. *Марфунин, А.С.* Введение в физику минералов / А.С. Марфунин. – М. : Недра, 1974. – 328 с.

26. *Шпольский, Э.З.* Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронных оболочек атома / Э.З. Шпольский. – М. : Наука, 1974. – 447 с.
27. *Петрик, В.И.* Антистоксовые соединения и материалы на их основе / В.И. Петрик. – Иркутск: Обл. типография № 1, 2012. – 400 с.
28. *Пустоваров, В.А.* Время-разрешенная люминесценция кристаллов $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$, легированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , при селективном UV-VUV-XUV возбуждении / В.А. Пустоваров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 10. С. 60–65.
29. *Benedek G.* An evaluation of raman spectra, phonon relaxation time, infrared and ultraviolet absorptions induced by Tl^+ substitutional in KI / G. Benedek, N. Terzi // Physics of impurity centers in crystals. Tallinn, 1972. P. 321–341.
30. Luminescence properties of Tl^+ center doped in KH_2PO_4 / K. Ichimura, T. Fuyuki, T. Kawai, T. Hirai, N. Ohno // Phys. status solidi. 2006. № 10. P. 3607–3610.
31. A luminescence and absorption spectroscopy study of KH_2PO_4 crystals doped with Tl^+ ions / I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, V.M. Puzikov, V.I. Salo, A.P. Voronov // Optical materials. 2012. Vol. 34. P. 1522–1528.
32. *Эпштейн М.И.* Спектральные измерения в электровакуумной технике / М.И. Эпштейн. – М. : Энергия, 1970. – 114 с.
33. *Зайдель, А.Н.* Техника и практика эксперимента. Серия – физика и техника спектрального анализа / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. – М. : Наука, 1972. – 376 с.
34. *Пустоваров, В.А.* Физика твердого тела: лабораторный практикум. 2-е изд., доп. / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. – 63 с.

Учебное электронное текстовое издание

Пустоваров Владимир Алексеевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ДИЭЛЕКТРИКАХ**

Учебное пособие

Ответственный редактор	<i>Н.В. Лутова</i>
Редактор	<i>А.В. Овчинникова</i>
Компьютерная верстка	<i>А.В. Овчинниковой</i>

Рекомендовано Методическим советом УрФУ

Разрешено к публикации 07.12.15

Электронный формат – pdf

Объем 6,78 уч.-изд. л.



620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Информационный портал УрФУ
<http://urfu.ru>