

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.И. Корепанов

**ИМПУЛЬСНЫЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 535.37(075.8)

ББК 22.345я73

К66

Корепанов В.И.

К66 Импульсный люминесцентный анализ: учебное пособие / В.И. Корепанов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 131 с.

ISBN 5-98298-312-8

В учебном пособии изложены сведения об электронном строении люминесцирующих систем, даны основные представления о процессах, вызывающих свечение твердых тел при неселективном возбуждении электронным пучком, описаны закономерности и особенности люминесценции атомов, молекул и кристаллов, кратко представлены методы и аппаратура для измерения импульсной катодолюминесценции, особенности и возможности импульсного катодолюминесцентного анализа материалов и веществ.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Неразрушающий контроль» и предназначено для студентов, обучающихся по специальности 200203 «Опτικο-электронные приборы и системы». Также может быть полезно магистрантам и аспирантам, интересующимся спектральными измерениями, оптическими методами анализа, опτικο-электронными системами.

УДК 535.37(075.8)

ББК 22.345я73

Рецензент

Доктор физико-математических наук,
профессор Института сильноточной электроники
Сибирского отделения РАН

В.Ф. Лосев

ISBN 5-98298-312-8

© Корепанов В.И., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с момента открытия, люминесценция – один из распространенных спектроскопических методов изучения строения вещества. С ее помощью получают сведения: об электронной структуре атомов, молекул, кристаллических и аморфных твердых тел; электронном строении, ядерной конфигурации, локальной симметрии собственных и примесных дефектов; степени структурных нарушений решетки в местах нахождения дефектов; закономерностях взаимодействия дефектов структуры, характере химической связи; процессах, сопровождающих взаимодействие излучений с веществом и других явлениях.

После того как были выявлены основные закономерности люминесценции, разработана аппаратура для измерения и возбуждения свечения, люминесценция стала использоваться не только как инструмент познания материи, но и как один из мощных спектроскопических методов анализа вещества. Этот метод, в отличие от атомно-спектрального, позволяет определять не только наличие того или иного элемента в анализируемой пробе, но и устанавливать химический состав, структуру и другие характеристики центра свечения. По чувствительности люминесцентный метод сравним с атомно-эмиссионным и с успехом используется для определения даже следовых количеств вещества.

Кроме спектрального состава излучения, для анализа можно использовать зависимости интенсивности люминесценции от температуры, интенсивности возбуждения, спектрального состава возбуждающего излучения и др. В настоящее время люминесцентный анализ нашел широкое применение для контроля полупроводниковых материалов и изделий, в минералогии для идентификации геологических объектов, в криминалистике, химии, биологии, медицине и т. д.

Дальнейшее совершенствование метода привело к созданию импульсных люминесцентных методов анализа. Их появление также обусловлено развитием научных исследований. В этой области люминесцентная спектроскопия достигла рекордных результатов – измерение кинетики затухания свечения производится уже с фемтосекундным временным разрешением. Однако как метод анализа импульсная люминесценция находится только в стадии становления. Одним из перспективных является импульсный катодолюминесцентный метод анализа с использованием наносекундных электронных пучков для возбуждения свечения. Именно эту люминесценцию и будем называть импульсной катодолюминесценцией (ИКЛ), а метод анализа – ИКЛ-анализ. Главная цель пособия – дать физические основы импульсного катодолюминесцентного анализа вещества.

ГЛАВА 1

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

1.1. Электронное строение вещества

Люминесценция обусловлена излучательными переходами между уровнями энергии в веществе, поэтому его электронное строение напрямую связано с этим явлением. Кратко рассмотрим необходимые в дальнейшем представления об электронном строении основных разновидностей люминесцирующих веществ: атомов, молекул и кристаллов.

Атомы

Их электронное строение изучено наиболее полно. В простейшем случае каждому атому можно приписать определенный набор состояний, в котором он может находиться. Каждому такому состоянию отвечает некоторая дискретная последовательность энергий E , которую называют энергетическими уровнями. Пример схемы таких уровней показан на рис. 1.1.

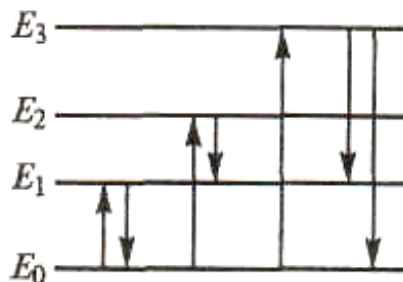


Рис. 1.1. Переходы между энергетическими уровнями атома

Состояние с минимальной энергией называют *основным*, а все остальные – *возбужденными*. Переходы частицы из одних стационарных состояний в другие сопровождаются отдачей или получением ею энергии. Переходы из верхних состояний в нижние могут быть двух видов: излучательные – частица испускает квант электромагнитного излучения – фотон, и безызлучательные, при которых происходит непосредственный обмен энергией данной частицы с другими за счет столкновений, химических ре-

акций и т. д. На рис. 1.1 горизонтальные линии соответствуют уровням энергии различных состояний: E_0 – уровень энергии основного состояния; E_1, E_2, E_3 – уровни возбужденных состояний в порядке возрастания их энергии. Стрелки, направленные вниз, соответствуют испусканию, а стрелки, направленные вверх, – поглощению фотона.

Каждому такому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия. При излучательном переходе этой линии соответствует энергия квантов излучения, которая определяется выражением

$$\Delta E_{ij} = h\nu_{ij} = hc/\lambda_{ij},$$

где ΔE_{ij} – энергия перехода, равная разности энергий i - и j -состояний; h – постоянная Планка; ν_{ij} – частота; λ_{ij} – длина волны кванта; c – скорость света. Энергия кванта обычно измеряется в электронвольтах. Частота измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$). Вместе с ν может использоваться круговая частота ω ($\nu = 2\pi\omega$). Единицами измерения длины волны служат: сантиметр, микрометр ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), нанометр ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Кроме этих единиц используется внесистемная единица – ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). В инфракрасной спектроскопии часто используется волновое число $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, которое измеряется в обратных сантиметрах (см^{-1}).

Линии, возникающие в результате переходов в основное или из основного состояния, и соответствующие им переходы называют *резонансными*. Не все излучательные переходы осуществимы. Часть их запрещена так называемыми правилами отбора. Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее спектр.

В зависимости от расстояния между комбинирующими уровнями E_i и E_j спектральная линия может попасть в любую область шкалы электромагнитных волн. Обычно разделяют уровни энергии внутренних и внешних электронных оболочек. Уровни энергии внутренних оболочек отстоят друг от друга на расстоянии $\Delta E_{ij} \approx n10 - m10^4$ эВ. Переходы между ними вызывают появление спектров в рентгеновской области и изучаются методами рентгеновской спектроскопии. Разность энергий уровней внешних (валентных) электронов существенно меньше: $\Delta E_{ij} \approx 0,1 \dots 10$ эВ. Переходы между этими уровнями вызывают появление спектров в оптическом диапазоне, который подразделяют на ультрафиолетовую (УФ), видимую и инфракрасную (ИК) спектральные области. УФ-область делится на дальнюю (вакуумную) и ближнюю зоны, а ИК-область – на ближнюю, среднюю (фундаментальную) и дальнюю.

Электронное строение атомов и молекул можно описать атомными или молекулярными орбиталями. С точки зрения квантовой механики состояние (движение) электрона в атомах (молекулах) описывается вол-

новой функцией ψ . Вероятность нахождения электрона в заданной области пространства характеризуется квадратом волновой функции ψ^2 .

Атом водорода обладает сферической симметрией. Это позволяет применять сферические координаты, в которых волновая функция ψ может быть представлена в виде произведения:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = R(r) \cdot A(\theta, \varphi), \quad (1.1)$$

где $R(r)$ – радиальная составляющая, а $A(\theta, \varphi)$ – угловая составляющая. Трех степеням свободы соответствуют три квантовых числа n, l, m . Составляющие волновые функции связаны с этими квантовыми числами следующим образом: $R(r) = f_1(n, l)$, $\Theta(\theta) = f_2(l, m)$, $\Phi(\varphi) = f_3(m)$. Главное квантовое число принимает значения $n = 1, 2, 3, \dots$ и определяет энергию электронной оболочки ($E_n \sim n^2$). Побочное (азимутальное) квантовое число определяет орбитальный момент импульса электрона (точнее его квадрат) $\vec{M}^2 = l(l+1)\hbar^2$ и принимает значения, равные: $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$. Атомные орбитали, соответствующие этим значениям, обозначаются: s, p, d, f . Для атома водорода понятия «волновая функция» и «атомная орбиталь» (АО) совпадают. Квантовое число m определяет проекцию орбитального момента импульса \vec{M} на произвольно выбранную ось квантования z ($M_z = m\hbar$), $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. В классической физике орбитальный момент импульса равен $\vec{M} = [\vec{r} \times \vec{p}]$, а в квантовой – $\hat{M} = [\hat{r} \times \hat{p}]$. Квантованность проекции \vec{M} определяет квантованность пространственной ориентации этого вектора относительно выбранной оси (пространственное квантование) и, следовательно, поляризацию излучения. В зависимости от абсолютного значения m различают орбитали σ ($m = 0$), π ($m = \pm 1$), δ ($m = \pm 2$), и т. д.

Существует еще одно квантовое число – спиновое m_s , которое имеет значение для заполнения квантовых состояний в многоэлектронных атомах. Спиновое квантовое число появляется при учете релятивистского характера движения электрона и предполагает существование у него собственного углового момента – *спина*. Если сравнить m_s с орбитальным квантовым числом l , то по аналогии будем иметь следующее. Квадрат спинового момента $\vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2$, где s – аналог азимутального квантового числа l , которое принимает значения, равные только $s = 1/2$. Поэтому проекция спинового момента на выделенное направление z равно $S_z = m_s \hbar$, где квантовое число m_s принимает значения, равные $m_s = \pm 1/2$. Следовательно, волновую функцию можно записать как

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot A(\theta, \varphi) \cdot S(s). \quad (1.2)$$

Таким образом, электронное строение атомов и правила отбора при электронных переходах определяются набором квантовых чисел n, l, m, m_s . В случае излучения атомов с одним валентным электроном, если два состояния характеризуются квантовыми числами n, l, m, m_s и n', l', m', m_s' . Например, для магнитного квантового числа существует следующее правило отбора:

$$\Delta m = m - m' = \pm 1, 0. \quad (1.3)$$

Для анализа электронного строения многоэлектронных атомов используют понятие терм. Характеристикой термина являются квантовые числа полных суммарных моментов электронов L и S , которые получаются при векторном сложении одноэлектронных моментов, а также квантовым числом полного спин-орбитального момента J . Правило отбора для полного спин-орбитального момента следующее:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ при } J \neq 0. \quad (1.4)$$

Важное значение для переходов в молекулярных центрах имеет также интеркомбинационный запрет, согласно которому разрешенными считаются только переходы с $\Delta S = 0$. Общие правила отбора для квантовых систем определены ниже.

Атом представляет собой некое сферическое геометрическое образование, поэтому для такой системы характерна сферическая симметрия поля, в котором совершает движение электрон. В наибольшей степени это соответствует атому водорода. В сферически симметричном поле все направления равнозначны и квантовое число m становится неопределенным, так как выбор направления оси z произволен, поэтому приписывать состоянию, описываемому волновой функции ψ определенного значения квантового числа m не имеет смысла. Сферичность атома водорода приводит к тому, что его энергия зависит только от главного квантового числа n . В этом случае невозможно установить и поляризацию излучения, так как нет возможности определить ориентацию излучающего диполя.

Выделить определенное направление в атоме можно, наложив внешнее поле. Если поместить атом в магнитное поле и выбрать ось z вдоль \vec{H} , то будет наблюдаться так называемый эффект Зеемана. К аналогичным последствиям может привести возбуждение атомов линейно поляризованным излучением. В этом случае направление оси z будет соответствовать направлению электрического вектора возбуждающего света. Иными словами, чтобы получить информацию об электронном строении атома нужно оказать на него определенное воздействие. В этом случае произойдет снятие вырождения (расщепление вырожденных уровней) и определится весь возможный спектр электронных переходов. По этим причинам на по-

ложение уровней, вероятность переходов и интенсивность линий сильное влияние оказывает среда, в которой находится атом или молекула.

Молекулы

Энергию молекулы E приблизительно можно представить в виде суммы электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r энергий:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (1.5)$$

Соотношение значений энергий определяются следующим неравенством: $E_e \gg E_v \gg E_r$. Каждой из входящих в выражение (2.8) энергий соответствует определенный набор дискретных энергетических уровней. Качественная схема энергетических уровней двухатомной молекулы для двух электронных уровней приведена на рис. 1.2. Каждому электронному уровню отвечает свой набор колебательных уровней E_v , а каждому колебательному уровню – свой набор вращательных уровней E_r . При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии и поэтому наблюдаемый переход (то есть и спектр) является по сути электронно-колебательно-вращательным, хотя его обычно называют просто электронным.

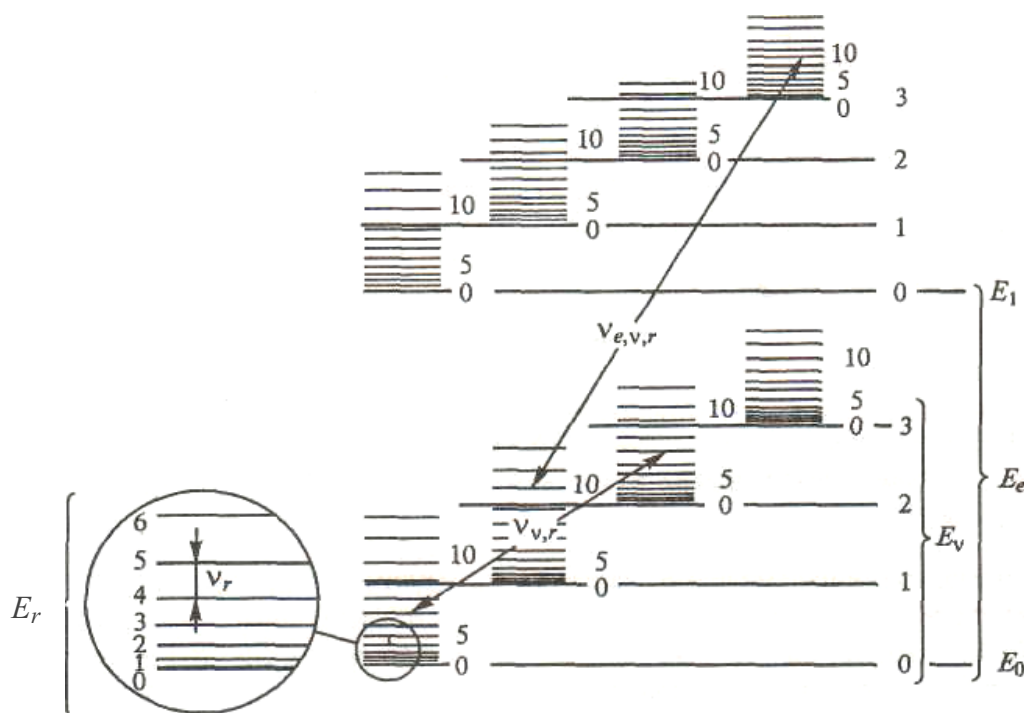


Рис. 1.2. Схема энергетических уровней двухатомной молекулы:
 E_e – уровни электронной энергии; E_v – уровни колебательной энергии;
 E_r – уровни вращательной энергии; $\nu_{e,v,r}$ – переходы,
 соответствующие электронно-колебательному спектру;
 $\nu_{v,r}$ – переходы, соответствующие колебательно-вращательному спектру;
 ν_r – переходы, соответствующие вращательному спектру

Уровни энергии, обусловленные колебаниями ядер в молекуле относительно положения равновесия, расположены на расстояниях между ними, равными $\Delta E_{ij} \approx 0,025 \dots 0,5$ эВ. Их можно изучать, исследуя электронно-колебательные спектры в ультрафиолетовой и видимой областях, или методами инфракрасной и КР-спектроскопии (комбинационного рассеяния).

Вращательные уровни энергии, обусловленные вращением молекулы как целого, расположены друг относительно друга на расстояниях от $n10^{-5}$ эВ для наиболее тяжелых молекул, до $m10^{-2}$ эВ для самых легких. Переходы между вращательными уровнями изучаются методами ИК-спектроскопии (дальняя зона ИК-области), микроволновой спектроскопии и спектроскопии КР. Эти переходы можно также изучать, исследуя колебательно-вращательные спектры в ближней зоне ИК-области и электронно-колебательно-вращательные спектры в УФ и видимой областях.

В спектроскопическом представлении каждое состояние электронной оболочки молекулы характеризуется полным орбитальным L и спиновым S моментом количества движения. Из-за аксиальной симметрии двухатомной молекулы важное значение имеет проекция момента L на это выделенное направление, которая задается величиной квантового числа Λ . Электронные состояния молекул, которым отвечают значения $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, обозначаются символами: $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$. Молекула, помещенная в среду, может изменить свою симметрию, тогда буквенные обозначения того же самого уровня могут быть другими.

Кроме Λ каждое электронное состояние характеризуется спиновым квантовым числом S , которое определяет мультиплетность этого состояния ($g = 2S + 1$), т. е. число энергетических подуровней, на которые оно может расщепиться во внешнем поле. Мультиплетность уровня записывается в виде индекса слева вверху по отношению к символу состояния. Состояния с $S = 0$ называются синглетными, а с $S = 1$ – триплетными.

Электронные состояния двухатомных молекул могут отличаться свойствам симметрии, т. е. поведением волновых функций молекулы, при операциях симметрии. Если волновая функция ψ , характеризующая электронное облако, не меняет знак при изменении знака всех координат ядер и электронов, такое состояние называется положительным (+). Если ψ при этой операции меняет знак, то состояние называется отрицательным (-). Состояние называется четным (g), если полный момент количества движения электронов (L) имеет четное значение (0, 2, 4, ...), и нечетным (u) при нечетном L (1, 3, 5, ...). Состояние молекулы, состоящей из двух одинаковых ядер, симметрично, если оно положительно и четно (+ и g) или отрицательно и нечетно (- и u). Антисимметричное состояние (a) отрицательно и четно (- и g) или положительно и нечетно (+ и u).

Знаки (+) или (-) пишутся сверху справа. Индексы g или u пишутся внизу справа относительно символа состояния. Так, основным электронным состоянием молекулы водорода является синглетное, положительное и четное $^1\Sigma_g^+$, а возбужденное – триплетное и нечетное $^2\Sigma_u^+$.

Правила отбора для радиационных переходов в двухатомных молекуле следующие:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1; \Delta S = 0; - \leftrightarrow -; + \leftrightarrow +; u \leftrightarrow g.$$

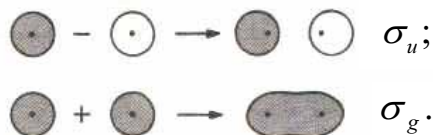
Кроме спектроскопических, существуют обозначения электронных состояний в терминах молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали получают в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Для обозначения электронного состояния используют, например, такие обозначения орбиталей: σ , π – связывающие орбитали; σ^* , π^* – разрыхляющие орбитали. Заполнение этих состояний электронами, например при оптическом возбуждении, может привести к разрыву связи и распаду молекулы на атомы. С учетом символов групп симметрии, орбитали, например двухатомных молекул, обозначают так: σ_g , π_u , σ_u , π_g , σ_g , π_u – связывающие орбитали; σ_u , π_g – разрыхляющие орбитали. Молекула кислорода имеет конфигурацию основного состояния

$$(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^2 (2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (2p\pi^*)^2.$$

Если заменить здесь символы орбиталей на символы представлений группы $D_{\infty h}$ и добавить к ним порядковый номер, указывающий последовательность орбиталей каждого типа симметрии, то эту конфигурацию можно записать как

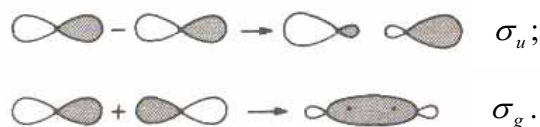
$$(1\sigma_g^+)^2 (1\sigma_u^+)^2 (2\sigma_g^+)^2 (2\sigma_u^+)^2 (3\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2.$$

Примеры построения молекулярных орбиталей показаны ниже на рисунках. В случае гомоядерной двухатомной молекулы водорода (H_2), принадлежащей точечной группе $D_{\infty h}$, в образовании химической связи принимают участие две атомные $1s$ -орбитали. Из этих орбиталей могут образоваться две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая, одна – с симметрией σ_g , а другая – с симметрией σ_u :

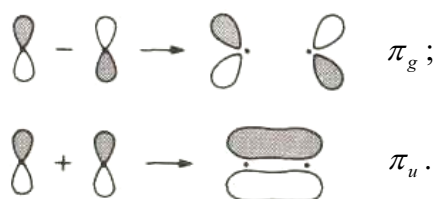


Поскольку в молекуле водорода имеются два электрона, то они занимают связывающую орбиталь, а разрыхляющая остается вакантной.

Орбитали $2p$ двух атомов гомоядерной молекулы, лежащие вдоль оси молекулы, также комбинируются, образуя молекулярные орбитали с симметрией σ_g и σ_u :



Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ атомов гомоядерной молекулы образуют две дважды вырожденные π -орбитали, одна из которых лежит в плоскости yz , а другая в плоскости xz :



Адиабатические потенциальные (конфигурационные) кривые

Множество всевозможных комбинаций начальных и конечных состояний при электронных переходах ограничивается правилами отбора. Однако они распространяются только на электронные и вращательные переходы и не говорят о запретах для колебательных переходов.

Наиболее вероятные комбинации колебательных состояний при электронных переходах можно установить на основе принципа Франка–Кондона. Согласно этому принципу, перестройка электронной оболочки при электронном переходе происходит намного быстрее, чем изменение положения ядер и их кинетической энергии, т. е. электронно-колебательный переход при излучении или поглощении кванта излучения совершается при неизменном межъядерном расстоянии. Это соответствует вертикальным переходам из поворотных точек, в которых скорость частицы равна 0 (рис. 1.3). Принцип Франка–Кондона широко используется для качественного объяснения различных электронно-колебательных спектров. Действительно, с классической точки зрения длительность электронного перехода составляет $\tau_e \approx 10^{-16}$ с, а длительность периода колебаний ядер $\tau_v \approx 10^{-14}$ с.

В дальнейшем было дано квантово-механическое обоснование принципа Франка–Кондона в рамках адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера. При этом из квантово-механического определения этого принципа не следует требований «вертикальности» переходов, или малой, по сравнению с периодом ядерных колебаний, продолжительности электронного перехода. В соответствии с квантово-механическим определением, наиболее вероятными являются те элек-

тронно-колебательные переходы, у которых велики, так называемые, факторы Франка–Кондона:

$$q_{r',r''} = \left\| \int \psi_{r'} \psi_{r''} dr \right\|^2. \quad (1.6)$$

То есть чем больше интеграл перекрытия колебательных волновых функций ψ_r двух комбинирующих электронно-колебательных состояний, тем вероятнее рассматриваемый электронно-колебательный переход и выше интенсивность соответствующей спектральной полосы.

Суть *адиабатического приближения* заключается в том, что внутримолекулярные движения можно разделить на быстрое движение электронов и медленное движение ядер. В этом случае энергию электронного терма молекулы можно найти для каждой фиксированной ядерной конфигурации, а затем определить, как зависит эта энергия от положения ядра. Зависимость $U(r)$ энергии электронного состояния от величины смещения ядер r и называют адиабатическими потенциальными кривыми. В случае двухатомных молекул r может описывать межъядерное расстояние. В сложных молекулах и кристаллах r может соответствовать, например, смещению положения атомов вокруг центра свечения, то есть r – конфигурационная координата. В последнем случае говорят об адиабатических потенциальных поверхностях, а под кривыми понимают сечения этих поверхностей в выбранных направлениях.

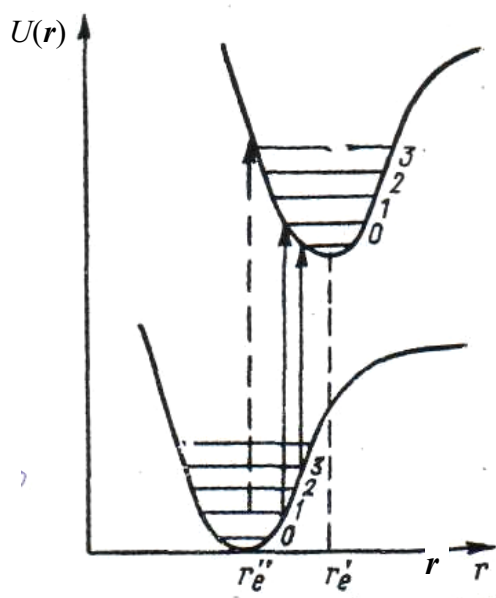


Рис. 1.3. Адиабатическими потенциальными кривые и электронно-колебательные переходы для внутримолекулярных процессов: 0, 1, 2, 3 – колебательные уровни

Очевидно, что вид потенциальных кривых должен быть разным для разных электронных состояний (термов). Типичные кривые для основного и возбужденного состояния молекулы показаны на рис. 1.3. Минимумы на этих кривых соответствуют равновесным для данного состояния расстояниям.

Между возбуждением и излучением имеется промежуток времени – время жизни возбужденного состояния (для данного уровня). За время, разделяющее поглощение и излучение, система успевает приспособиться к данному возбужденному электронному состоянию, выражающееся в смещении окружающих атомов в новое равновесное положение и переходе на более низкий из колебательных уровней, соответствующих данному электронному уровню.

На этой схеме (рис. 1.3) процессы возбуждения (поглощение) и излучения показаны в соответствии с принципом Франка–Кондона вертикальными стрелками. Сплошные стрелки указывают на положения ядер, при которых наиболее вероятны оптические переходы. Переходы с наивысшей вероятностью осуществляются в поворотных точках, в которых скорость движения ядер равна 0, то есть время их нахождения в этих точках наибольшее. Исключения составляют переходы с невозбужденного колебательного уровня $v = 0$. В этом состоянии (на этом уровне) молекула находится преимущественно в области равновесного расстояния между атомами r_e .

Таким образом, вместо одномерной схемы энергетических уровней (в виде прямых линий) при анализе спектров люминесценции удобно пользоваться двухмерной (энергия – расстояние между ионами) схемой тех же уровней в виде конфигурационных кривых. Их применение рассмотрено ниже.

В молекулах можно выделить несколько типов поглощательных *электронных переходов* при их возбуждении:

1. Переходы, связанные с возбуждением электронов, локализованных только около атомов, из которых состоит молекула. Это фактически переходы между внутренними оболочками атомов.
2. Переходы, связанные с возбуждением валентных электронов, не участвующих в связи, то есть находящихся не на молекулярных, а атомных орбиталях, на молекулярные σ , π , σ^* , π^* – орбитали.
3. Переходы при возбуждении только «молекулярных» электронов, то есть переходы между σ и π – орбиталями.
4. Переходы с внутримолекулярным переносом заряда, то есть перераспределением электронной плотности между обособленными системами в пределах одной молекулы.
5. Переходы с переносом заряда между различными молекулами, составляющими некий единый комплекс.

Кристаллы

Современные представления о механизме люминесценции оптических материалов основаны на зонной теории кристаллов. В кристаллических твердых телах электронное строение изучено наиболее полно. В идеальном кристалле расположение атомов или молекул полностью упорядочено, и этот порядок распространяется на большие расстояния. В стеклах и «аморфах» нет дальнего и ближнего порядка, соответственно.

Электронное строение

Электронное строение кристаллов отличается от строения атомов и молекул тем, что в них электронные уровни расщепляются в так называемые зоны. Между двумя такими разрешенными для заполнения электронами зонами находятся «запрещенные» по энергии зоны, в которых электроны отсутствуют.

Эти заключения непосредственно следуют из решения уравнения Шредингера для кристалла. Блох показал, что в адиабатическом приближении для случая периодического потенциального поля, каковым является поле решетки кристалла, в котором атомы располагаются в определенном порядке, состояние электрона описывается волновыми функциями вида

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.7)$$

где $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a})$, то есть обладает трехмерной периодичностью решетки кристалла, где \mathbf{a} – вектор решетки; \mathbf{k} – волновой вектор электрона в кристалле. Абсолютное значение \mathbf{k} определяет длину волны де Бройля для электрона $|\mathbf{k}| = 2\pi\lambda^{-1}$, с размерностью $|\mathbf{k}|$ – обратная длина. Здесь λ – аналог длины волны де Бройля.

Из решения уравнения Шредингера с использованием такой волновой функции следует, что энергия электрона в кристалле складывается из энергии изолированного атома и энергии, являющейся периодической функцией волнового вектора \mathbf{k} , который может принимать множество значений. В кристалле много взаимодействующих атомов, поэтому вместо каждого из уровней в нем образуется энергетическая зона определенной ширины. Границы зоны определяются минимальным и максимальным значением добавочного члена энергии.

Резюмируя результаты решения уравнения можно сформулировать следующие выводы относительно энергетического спектра электронов в кристаллах:

1. Уровень изолированного атома E_a при образовании кристаллической решетки в результате взаимодействия атомов смещается.

2. Атомный уровень в кристаллической решетке расщепляется в полосу или зону, внутри которой энергия электрона периодически зависит от компонентов волнового вектора \mathbf{k} .

3. Ширина энергетической зоны, то есть степень расщепления уровня зависит от степени перекрывания электронных облаков соседних атомов (степени перекрывания волновых функций взаимодействующих атомов). В силу этого уровни внешних валентных электронов из-за большего перекрытия волновых функций образуют более широкую энергетическую зону (рис. 1.4). Поэтому у элементов относительно высокого порядкового номера, расщепленные уровни внутренних оболочек лежат очень близко (слабое расщепление) и их рентгеновские спектры (спектры внутренних оболочек) состоят из относительно тонких линий.

4. Энергетические зоны в общем случае разделены интервалами энергии E_g , называемыми запрещенными зонами. Поскольку с ростом энергии уровня ширина разрешенных зон увеличивается, поэтому ширина запрещенных зон между «верхними» уровнями уменьшается. Отметим, что некоторые разрешенные зоны в материале могут перекрываться и запрещенная зона между ними отсутствовать.

5. Если в изолированном атоме имеется несколько уровней, то в кристалле каждый из них расщепляется в зону. Если уровень E_a в изолированном атоме вырожден, то в кристаллической решетке вырождение может быть частично или полностью снято. При этом атомный уровень расщепляется на несколько зон, число которых соответствует степени вырождения. Например, для p -состояния в кристалле возможно наличие трех зон. Если кристалл образован разными атомами (например, NaCl , MgF_2 и др.), то зоны, образованные уровнями разных типов атомов, могут быть расположены в одинаковой энергетической области, то есть перекрываться.

6. Каждое состояние электрона в кристалле характеризуется значениями энергии E и волнового вектора \mathbf{k} или квазиимпульса $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Вид функции $E(\mathbf{k})$ определяет энергетическую структуру кристалла, ее называют спектром электронов. Функция $E(\mathbf{k})$ периодическая и четная, т. е. $E(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$. Компоненты волнового вектора \mathbf{k} (k_x, k_y, k_z) изменяются не непрерывно, а принимают ряд дискретных значений, поэтому квантованной оказывается и энергия электронов в разрешенной зоне, квазиимпульс $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ также квантован.

7. Если два атома образуют единую систему, то, согласно законам квантовой механики, квантовые уровни их электронов расщепляются, и такая система будет иметь два тесно прилегающих друг к другу энергетических уровня. Если же в одной системе (одном кристалле) объединены N атомов, то каждый отдельный энергетический уровень расщепляется на N уровней. Следовательно, в разрешенной зоне трехмерного

кристалла имеется N энергетических состояний (равно числу атомов в кристалле), соответствующих разным волновым векторам k .

Для энергетических зон кристалла сохраняется действие принципа Паули и на каждом отдельном уровне может быть два электрона. С учетом g -кратного вырождения в энергетической зоне может быть $2gN$ электронов. При большом значении N многие расщепленные уровни лежат настолько близко друг к другу, что практически сливаются в одну полосу. Например, при ширине зоны в 1 эВ расстояние между отдельными уровнями около 10^{-22} эВ, то есть фактически ее можно считать квазинепрерывной.

8. При воздействии на кристалл температуры и давления, приводящих к изменению расстояния между его атомами, будет изменяться область перекрытия волновых функций и, следовательно, это вызовет изменение ширины разрешенной и запрещенной зоны энергии.

Качественно процесс образования зон показан на рис. 1.4. Энергия как функция взаимного расстояния между атомами имеет минимум, а соответствующее ему расстояние равно постоянной решетки a .

Как и в атоме, в кристалле существуют состояния, заполненные и не заполненные электронами. Поскольку в пределах разрешенных зон может быть N состояний (уровней), то для зоны может реализоваться три варианта ее заполнения: полностью *заполнена*, полностью *не заполнена* и *частично заполнена*. Отдельно следует упомянуть случай, когда заполненная и пустая зоны частично перекрываются.

Пусть в энергетической зоне есть свободные уровни, энергия которых, естественно, больше энергии уже заполненных уровней (частично заполненная зона). В таких кристаллах электроны при незначительных затратах энергии способны легко переходить на более высокие уровни и, поэтому способны перемещаться в электрическом поле. Таким образом, кристаллы, у которых энергетическая зона валентных электронов (*валентная зона*) в основном состоянии имеет свободные уровни, хорошо проводят электричество и проявляют свойства металлов.

Однако если валентная зона полностью занята, то находящиеся в ее пределах электроны не могут двигаться под воздействием электрического поля, и такие кристаллы обладают свойствами неметаллов. Поступательное движение электронов в них возможно только тогда, когда они могут перейти в более высокую и не заполненную электронами энергетическую зону, которую и называют *зоной проводимости*. Если энергетическая щель (*запрещенная зона*) между этими зонами велика, то для реализации такого перехода требуется большая энергия и тогда электроны практически неподвижны и кристалл является *диэлектриком*. Если запрещенная зона узкая, то при определенной температуре

возможен переход электрона из валентной зоны в зону проводимости под действием тепловой энергии, и такой кристалл обладает *полупроводниковыми* свойствами.

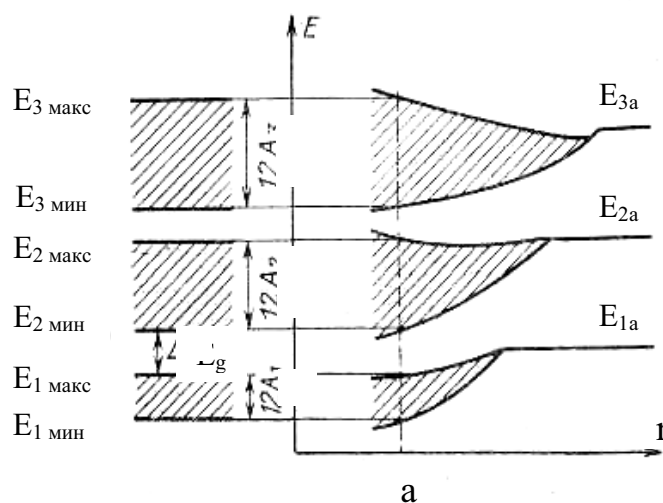


Рис. 1.4. Схема образования зон энергии в кристалле из энергетических уровней атомов при их сближении: а – постоянная решетки кристалла; E_{1a} , E_{2a} , E_{3a} – уровни атомов; E_{\max} и E_{\min} – максимальные и минимальные энергии электронов в зонах

Таким образом, полупроводники и диэлектрики характеризуются тем, что в них существуют полностью заполненные валентные зоны, отделенные запрещенными зонами от полностью не заполненных зон проводимости. Верхняя зона заполненных уровней энергии обычно обусловлена валентными электронами ионов решетки и ее называют *валентной*. Нижняя, из незаполненных зон, называется *зоной проводимости*. Щель между ними называется *запрещенной зоной*. Для большинства задач из всего спектра электронных состояний кристалла имеют значение только эти три зоны и именно они используются при обсуждении различных процессов в этих типах кристаллов, в том числе и люминесценция.

На рис. 1.5 схематично показаны зоны в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК). Зона проводимости образована ионами металла, а верхняя валентная зона – ионами галогена. Таким образом, в этих кристаллах переход электрона из валентной зоны в зону проводимости фактически означает переход электрона от иона галогена к иону металла. Отметим также, что в создании каждой зоны могут участвовать и другие уровни металла или галогена, но преимущественно создаются этими элементами.

Если электрон переведен каким-либо способом из верхней зоны заполненных уровней энергии, например, $3p$ хлора в зону проводимости $3s$ натрия, лежащую выше потенциальных барьеров между ионами ре-

шетки, то в зоне проводимости окажется электрон, а в валентной зоне дырка, которые оба способны двигаться по кристаллу.

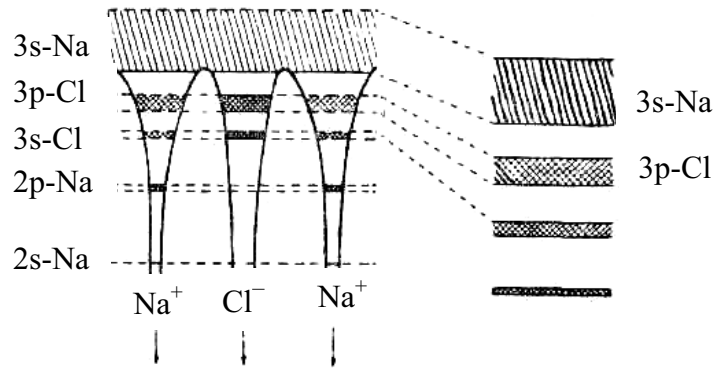


Рис. 1.5. Энергетический спектр электрона в решетке NaCl

Эффективная масса носителей заряда

В области, близкой к дну зоны проводимости, поведение электрона может быть описано как движение электрона с эффективной массой m_e^* . Введение этого понятия обусловлено тем, что движение носителей заряда в зонах несвободно (затруднено), им приходится при движении в периодическом поле кристалла преодолевать потенциальные барьеры. Эту несвободу движения можно компенсировать при записи уравнений движения введением некоей эффективной массы. Тогда энергия (E), импульс (p), групповая скорость (v), волновой вектор (k) и эффективная масса (m_e^*) будут связаны соотношениями:

$$E = \frac{p^2}{2m_e^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad V = \frac{1}{\hbar} \Delta_k E(k), \quad m_e^* = \frac{\hbar^2}{\nabla_k^2 E(k)}. \quad (1.8)$$

Отметим, что движение электрона в твердом теле, как и движение свободного электрона, можно представить движением волнового пакета, составленного из функций Блоха с групповой скоростью $V = d\omega/dk$.

Аналогично описывается поведение дырок вблизи потолка валентной зоны. Эффективная масса частицы обратно пропорциональна ширине зоны и, поэтому, чем шире зона, тем меньше в ней эффективная масса носителей заряда. Для широкощелевых диэлектриков прозрачность барьеров при движении дырок меньше, чем при движении электронов, то есть, как правило, $m_p^* > m_e^*$.

Зоны Бриллюэна

Зависимости $E(k)$ позволяют найти минимумы зон проводимости и максимумы валентных зон, а также определить, какой атомной орбиталью они обусловлены. В кристаллах k -пространство принято разделять

на, так называемые, зоны Бриллюэна. Внутри этих зон $E(\mathbf{k})$ является непрерывной (квазинепрерывной) функцией \mathbf{k} , а на границах претерпевает разрыв. Как правило, в литературе рассматривают только первую зону Бриллюэна, так как свойства кристалла в других повторяются.

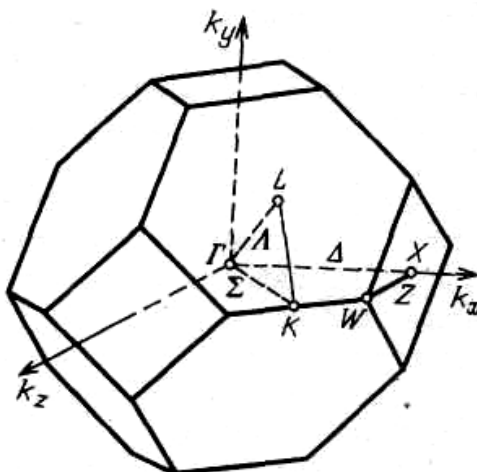


Рис. 1.6. Зона Бриллюэна для гранецентрированных кубических ЦГК

Зона Бриллюэна строится на базисных векторах *обратной решетки* $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$. Эти векторы связаны с векторами прямой решетки \mathbf{a}_i соотношениями: $\mathbf{g}_1 = 2\pi[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]/a_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$, $\mathbf{g}_2 = 2\pi[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]/a_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$, $\mathbf{g}_3 = 2\pi[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]/a_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$, где векторное произведение векторов даны в скобках. Так как $\Omega = a_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$ – объем элементарной ячейки кристалла, то объем элементарной ячейки зоны Бриллюэна равен $\Omega_{\text{ЗБ}} = \mathbf{g}_1[\mathbf{g}_2\mathbf{g}_3] = (2\pi)^3/\Omega$. Отсюда следует, что плотность (число) состояний в кристалле объемом V в \mathbf{k} -пространстве не зависит от \mathbf{k} и равна:

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}. \quad (1.9)$$

Таким образом, все состояния электронов в периодическом потенциальном поле характеризуются значениями волнового вектора \mathbf{k} , лежащими внутри или на поверхности первой зоны Бриллюэна. Отсюда следует, что, и энергия таких состояний, также будет функцией вектора \mathbf{k} . В пределах зоны энергия электронного состояния $E(\mathbf{k})$ меняется непрерывно (квазинепрерывно) в зависимости от значения волнового вектора \mathbf{k} и зависит от его направления. Эти направления связаны с кристаллографическими направлениями в реальном кристалле. Такую непрерывную совокупность значений энергии обычно определяют как энергетическую полосу. Разрывы энергии могут иметь место лишь на границах зон Бриллюэна. Интервалы энергии, в которые попадает зависимость $E(\mathbf{k})$, называются разрешенными зо-

нами. Интервалы энергии, в которые не попадает ни одна из зависимостей $E(\mathbf{k})$, называются запрещенными зонами.

Ограничение области изменения волнового вектора \mathbf{k} значениями, лежащими внутри первой зоны Бриллюэна, условно, так как все k -пространство может быть заполнено зонами Бриллюэна, энергия состояния пробегает одни и те же значения в каждой из зон.

Вид первой зоны Бриллюэна для ГЦК щелочно-галогидных кристаллов, показанный на рис. 1.6, представляет многогранник в форме усеченного октаэдра. Точки высокой симметрии принято обозначать символами T , X , L и т. п. Точка Γ лежит в центре первой зоны Бриллюэна и ей соответствует значение $k = 0$, X -точка лежит в центре квадратной плоскости, L -точка – в центре шестиугольника. Вдоль направления $[100]$ значение волнового вектора изменяется от 0 до k_x , а вдоль $[111]$ – от 0 до k_L . Таким образом, зависимость $E(\mathbf{k})$ в пределах первой зоны Бриллюэна иллюстрирует то, каким образом изменяется энергия электронного состояния в различных направлениях кристалла в пределах элементарной ячейки. Для других типов кристаллических решеток первая зона Бриллюэна имеет иной вид.

Кратко рассмотрим зонную структуру в пределах первой зоны Бриллюэна кристалла NaCl, показанную на рис. 1.7, *a*. При образовании энергетических зон в кристалле из определенных атомных состояний в центре зоны Бриллюэна (в точке Γ) характер этих состояний на 70...90 % сохраняется. Поэтому зону обычно называют по тому атомному состоянию, которое вносит наибольший вклад при образовании электронных состояний в центре зоны Бриллюэна. При образовании электронных состояний в других точках этой зоны вклады различных атомных состояний атомов могут оказаться соизмеримыми, в результате чего однозначно связать эти состояния с определенными атомными состояниями нельзя.

Валентная зона. Верхняя валентная зона в щелочных галогенидах связана с p -состояниями галогена (см. также рис. 1.5). Ее максимум расположен в центре зоны в точке Γ . Валентная зона расщепляется в результате спин-орбитального взаимодействия дырки в p -состоянии на две неперекрывающиеся зоны, которым в центре зоны Бриллюэна соответствуют Γ_8^- и Γ_6^- -состояния. Для верхнего компонента орбитальный и спиновый моменты p -дырки параллельны и суммарный момент $j^+ = 3/2$. Для нижнего – орбитальный и спиновый моменты p -дырки антипараллельны и $j^+ = 1/2$. При удалении от точки Γ верхняя валентная зона ($j^+ = 3/2$) расщепляется кристаллическим полем на подзоны. Это расщепление не превышает нескольких десятых долей электронвольта. Величина расщепления зависит от направления в пространстве волнового

вектора k . Верхняя валентная подзона имеет почти плоскую форму, то есть энергия $E(k)$ почти не зависит от волнового вектора.

Ниже p -валентных зон галоида расположены заполненные зоны атомных остовов: ns – заполненная зона галоида и np – заполненная зона щелочного металла (n – главное квантовое число).

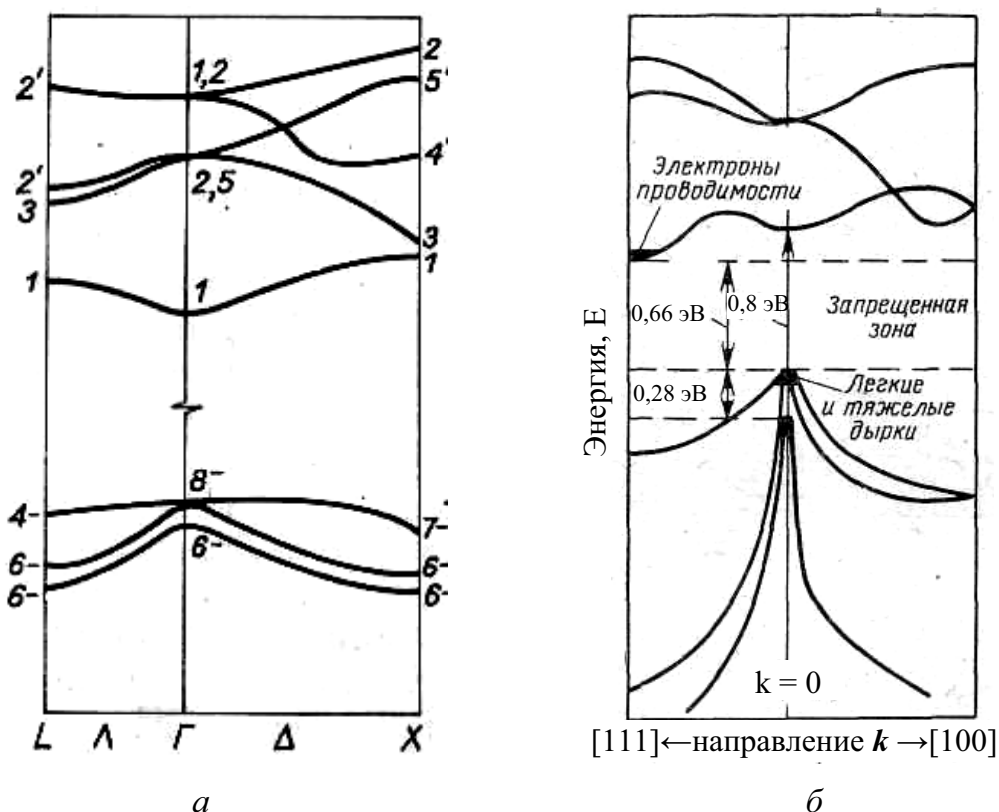


Рис. 1.7. Схемы зонной структуры кристаллов $NaCl$ (а) и германия (б)

Зона проводимости. Самая нижняя ветвь зоны проводимости ЦГК со структурами типа $NaCl$ и $CsCl$ возникает из незаполненных s -состояний щелочного металла. Абсолютный минимум нижней зоны проводимости находится в точке Γ и имеет, в основном, характер s -состояний щелочного металла. Непосредственно над s -зоной проводимости в галогенидах калия и рубидия расположены d -зоны щелочного металла. В центре зоны Бриллюэна кристаллическое поле расщепляет пятикратно вырожденное атомное d -состояние на дублет и триплет (Γ_{12} и Γ'_{25}).

Минимальное значение на зависимости $E(k)$ для зоны проводимости соответствует дну этой зоны, а максимальное значение на зависимости $E(k)$ для валентных зон – потолку валентной зоны. Разница энергий между этими экстремальными значениями соответствует ширине запрещенной зоны. В ЦГК точки экстремумов обеих зон приходятся на точку Γ . В полупроводниковых кристаллах они могут и не совпадать.

На рис.1.7, б показана зонная структура первой зоны Бриллюэна германия. Одна из ветвей зависимости $E(k)$ зоны *проводимости* у германия лежит значительно ниже других и имеет абсолютный минимум в направлении $[111]$. Положение этого абсолютного минимума определяет дно зоны проводимости. Минимумы энергии называют также долинами.

Максимумы энергии *валентной* зоны приходятся на центр зоны Бриллюэна для всех трех энергетических ветвей (полос). В точке $k = 0$ две ветви соприкасаются, то есть соответствуют вырожденным состояниям. Для третьей ветви вырождение частично снимается за счет спин-орбитального взаимодействия.

Переходы между зонами будут происходить преимущественно между энергетическими состояниями, соответствующими максимуму валентной зоны и минимуму зоны проводимости. Согласно расположению минимумов зоны проводимости и максимумов валентных зон различают прямые и непрямые переходы между ними. При прямых переходах выполняются правила отбора $\Delta k = 0$. Непрямые переходы возможны только с участием фононов решетки кристалла. На рис. 1.8 показаны такие переходы, характерные для полупроводниковых материалов.

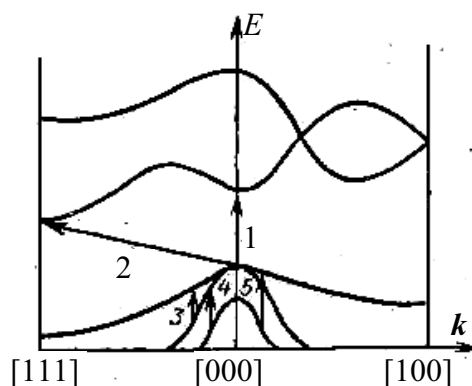


Рис. 1.8. Собственное поглощение в полупроводнике со сложными энергетическими зонами при прямых межзонных переходах (1) и непрямых переходах (2)

Статистика электронов в кристаллах

Часто требуется определить число частиц в зонах, энергия которых лежит в определенном интервале значений (см., например, раздел 1.2). Для ее решения необходимо знать число квантовых состояний и вероятность нахождения частиц в этих состояниях. Таким образом, для определения концентрации носителей заряда в твердом теле необходимо знать фактическое число состояний, занятых электронами и (или) дырками.

Пусть в кристалле единичного объема в интервале энергий от E до $(E + dE)$ имеется dZ квантовых состояний (с учетом спина). Веро-

ятность заполнения состояния с энергией E определяется функцией распределения $f(E)$. Тогда число электронов dn в этих состояниях равно: $dn = f(E)dZ$. Обозначим через $N(E)$ *плотность состояний* – число состояний в единичном интервале энергии для единичного объема кристалла. Тогда

$$N(E) = \frac{dZ}{dE} \quad (1.10)$$

и $dn = f(E)N(E)dE$. Соответственно полное число электронов, для которых возможный интервал энергии лежит в пределах от E_1 до E_2 , будет определяться интегралом

$$n = \int_{E_1}^{E_2} f(E)N(E)dE. \quad (1.11)$$

Для расчетов помимо плотности состояний $N(E)$ необходимо знать также вероятность того, что данное состояние с энергией E занято частицей, т. е. функцию распределения $f(E)$. В условиях теплового равновесия для частиц с полуцелым спином, подчиняющихся принципу Паули, вероятность заполнения данного состояния электроном характеризуется распределением Ферми–Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} + 1}, \quad (1.12)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; F – энергия Ферми или химический потенциал, т. е. работа, которую необходимо затратить для изменения числа частиц в системе на одну единицу. Уровень с такой энергией называют уровнем Ферми. Из анализа соотношения (1.12) следует, что уровень Ферми есть энергетический уровень, вероятность заполнения которого при температуре, отличной от абсолютного нуля, равна 0,5. Иными словами этот уровень отделяет занятые электронные состояния от незанятых. Поэтому в чистых диэлектриках и полупроводниках этот уровень расположен в середине запрещенной зоны, так как в зоне валентной все электронные состояния заполнены, а в зоне проводимости они свободны.

1.2. Основные представления о прохождении ускоренных электронов через вещество [14]

Область пространства, в каждой точке которого определены физические величины, характеризующие пространственно-временное распределение излучения в рассматриваемой среде называют полем излучения.

Характеристика полей излучений электронов:

- в системе СИ единицей энергии является джоуль, однако для отдельной частицы или кванта энергию удобнее выражать в электронвольтах, а в джоулях – суммарную энергию потока частиц или поглощенную энергию, поэтому энергия электронов E представляется в следующих единицах измерения: эВ, кэВ, МэВ, ГэВ;
- поток частиц: $\Phi_n = dN/dt, c^{-1}$;
- плотность потока частиц: $\varphi_n = d\Phi_n/ds, m^{-2} \cdot c^{-1}$;
- флюенс частиц: $F_n = dN/ds, m^{-2}$;
- поток энергии: $\Phi = dE/dt, Вт$;
- плотность потока энергии: $\varphi = d\Phi/ds, Вт \cdot m^{-2}$;
- флюенс энергии: $F_n = dE/ds, Дж \cdot m^{-2}$;
- распределение этих характеристик в пространстве и во времени.

Для мощных импульсных ускорителей электронов эти характеристики обычно используют в расчете на один импульс. Очень часто в научной литературе в качестве характеристики импульса ускоренных электронов приводят значения длительности электронного импульса тока электронов на полувысоте (нс), среднюю энергию электронов (КэВ), плотность тока пучка электронов (A/cm^2) или плотность энергии за один импульс ($Дж/cm^2$).

Основными физическими величинами, служащими для оценки меры воздействия ионизирующего излучения на вещество, являются: переданная веществу энергия, поглощенная доза и мощность поглощенной дозы в объеме облучаемой среды, распределение поглощенной дозы по глубине образца.

Переданная энергия – разность суммарных энергий частиц, входящих в объем вещества и выходящих из него.

Поглощенная доза излучения – отношение средней энергии \overline{dE} ионизирующего излучения, поглощенной в элементарном объеме dV , к массе вещества dm в этом объеме:

$$D = \overline{dE}/dm. \quad (1.13)$$

Единица измерения поглощенной дозы в системе СИ – грей (Гр): $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$. Используют также внесистемную единицу $1 \text{ рад} = 100 \text{ эрг/г}$ и ее производные: $1 \text{ крад} = 10^3 \text{ рад}$, $1 \text{ Мрад} = 10^6 \text{ рад}$. В радиационной физике и химии употребляются также такие единицы, как электронвольт на грамм (эВ/г), электронвольт на миллиметр (эВ/мм). Для характеристики уровня возбуждений в твердых телах часто используют поглощенную энергию в единице объема вещества ($Дж/cm^3$, $эВ/cm^3$). Соотношения между различными единицами измерения поглощенной дозы следующие:

$$1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг} = 100 \text{ рад} = 6,2419 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г}.$$

Мощность поглощенной дозы (P) определена как отношение приращения поглощенной дозы излучения dD за интервал времени dt к этому интервалу $P = dD/dt$. Единицей измерения P в системе СИ является грей в секунду, равный одному джоулю на килограмм в секунду, Дж/(кг·с). Внесистемные единицы P – рад в секунду (рад/с), электрон-вольт на грамм в секунду, эВ/(г·с). Связь между ними следующая:
 $1 \text{ Гр/с} = 1 \text{ Дж/(кг·с)} = 1 \text{ Вт/кг} = 100 \text{ рад/с} = 10^{-4} \text{ Мрад/с} = 6,2419 \cdot 10^{15} \text{ эВ/(г·с)}$.

Для импульсных ускорителей используются: поглощенная доза за импульс $D_{\text{и}}$, Гр; мгновенная мощность поглощенной дозы P , Гр/с.

Процессы взаимодействия электронов с веществом

При количественном люминесцентном анализе требуется знать пространственное и энергетическое распределение электронов в веществе при облучении, так как этим определяется пространственное распределение поглощаемой веществом энергии ускоренных электронов.

Быстрые электроны при прохождении через материал поглотителя испытывают взаимодействия с атомами, теряя при этом энергию и отклоняясь от первоначального направления движения. Потери энергии заряженной частицы происходят дискретно малыми порциями в результате многократных столкновений с атомами среды. В случае толстых мишеней электроны теряют всю свою энергию и полностью поглощаются материалом среды.

Все взаимодействия электронов с атомами можно разделить на *упругие* и *неупругие* рассеяния. В результате *упругих столкновений суммарная кинетическая энергия взаимодействующих частиц не меняется*, а происходит их рассеяние (меняется импульс) на ядрах атомов мишени. При высоких значениях энергий электронов, когда их скорость выше скорости орбитальных электронов атомов мишени, упругое рассеяние преобладает над неупругим. Однократное рассеяние электрона в этом случае происходит на малые углы и может быть описано резерфордской функцией дифференциального сечения рассеяния с учетом экранирования $\sigma(\theta, \acute{u})$. При расчетах в эту функцию вводят также поправки, учитывающие вклад неупругого рассеяния.

С уменьшением энергии электронов возрастает количество электронов, отклоняющихся на большие углы. Поскольку в процессе прохождения через вещество электрон испытывает многократные рассеяния на атомах, то суммарный угол рассеяния даже электронов с высокой начальной энергией может оказаться очень большим (см. рис. 1.9) и их конечное угловое распределение в конце пробега приближается к изотропному. Таким образом, в результате рассеяния изменяются направления движения электронов, приводящие к значительному уширению первоначального пучка падающих на поглотитель электронов.

Средняя энергия E_{cp} , передаваемая атому с массой M , при упругих столкновениях падающим электроном с энергией E_0 и массой m равна:

$$E_{cp} = E_0 \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 \theta / 2, \quad (1.14)$$

где θ – угол рассеяния. Масса электрона по сравнению с массой атомов мала, поэтому доля энергии, передаваемая атому невелика и потерями энергии электронов при упругих столкновениях (по сравнению с неупругими) можно пренебречь.

Потери энергии ускоренных электронов в веществе полностью определяются неупругими процессами взаимодействия падающего электрона с электронами атомных оболочек в отдельных столкновениях. *При неупругих столкновениях суммарная кинетическая энергия частиц уменьшается – происходит поглощение энергии.* В результате каждого акта такого взаимодействия электрон теряет часть своей энергии и испытывает неупругие рассеяния. Этот вид рассеяния преобладает при малых энергиях электронов ($< 5 \dots 10$ кэВ), когда сечение упругого рассеяния значительно уменьшается на сильно экранированных потенциалах ядер. Переданная атому энергия электрона расходуется на возбуждение и ионизацию атомов.

В силу вероятностного характера процесса взаимодействия спектр возможных потерь энергии электронов достаточно широк, хотя энергия преимущественно передается небольшими порциями. Однако в ряде столкновений замедляющиеся в материале поглотителя электроны могут передавать электронам атомов значительную долю энергии, создавая в мишени вторичные электроны с близкими значениями энергий. Вторичные электроны испытывают те же процессы взаимодействия, что и первичные электроны, и их невозможно отличить от первичных.

По мере прохождения через вещество, в результате неупругих столкновений, энергия электрона уменьшается, и он замедляет свое движение. Процессы замедления (торможения) ускоренных электронов в веществе до пороговых значений E_0 (ниже которых электрон не может производить ионизацию) происходят очень быстро и длятся около $10^{-16} \dots 10^{-15}$ с. При этом каждый первичный электрон создает огромное количество вторичных. Например, в широкощелевых полупроводниковых и диэлектрических материалах энергетические затраты на создание одной электронно-дырочной пары составляют 1,5...4 ширины запрещенной зоны ($< 30 \dots 40$ эВ). Поэтому первичный электрон с энергией около 1 МэВ способен создать до $3 \cdot 10^4$ вторичных электронов.

Таким образом, при высоких энергиях падающих на образец электронов можно считать, что торможение электронов (неупругие взаимодейст-

вия) и их рассеяние (упругие взаимодействия) происходят независимо друг от друга, так как неупругие рассеяния малы. В случае малых и средних энергий электронов торможение электронов и их рассеяние происходит вследствие одних и тех же процессов неупругого торможения и рассеяния. Поэтому эти процессы не являются независимыми и расчет пространственных характеристик потерь энергии электронов усложняется.

Кроме потерь энергии электронов, связанных с электромагнитными (неупругими) взаимодействиями с электронными оболочками атомов, электрон может терять энергию в результате торможения в кулоновском поле ядер. Эти потери энергии электронов называются *радиационными*. В результате такого взаимодействия появляется тормозное фотонное излучение со сплошным спектром. Радиационные потери становятся существенными при высоких энергиях падающих на мишень электронов (> 1 МэВ). При поглощении образованных электронами фотонов тормозного излучения также могут рождаться вторичные электроны.

Тормозная способность вещества и пробег электронов

Несмотря на то, что электроны теряют свою энергию в отдельных столкновениях, из-за небольших расстояний между этими столкновениями, для оценки тормозной способности вещества обычно используют приближение непрерывного торможения. В рамках этого приближения считают, что электрон теряет свою энергию вдоль траектории движения непрерывно, и его энергия в любой точке определяется длиной пути x , пройденного электроном до этой точки. В этом приближении вводится понятие удельных потерь энергии электронов $-dE/dx$. В связи с существованием двух основных видов потерь, полные потери энергии равны сумме ионизационных и радиационных удельных потерь энергии:

$$(-dE/dx)_{полн} = (-dE/dx)_{ион} + (-dE/dx)_{рад}. \quad (1.15)$$

На практике обычно используют понятия линейная и массовая тормозные способности:

$$S = dE/dl = (-dE/dx)_{полн} \text{ и } (1/\rho)S = (1/\rho) (-dE/dx)_{полн}, \quad (1.16)$$

ρ – плотность вещества. Тормозную способность вещества, обусловленную ионизационными потерями, для электронов средних и высоких энергий можно вычислить, используя формулу Бете [34]. Величина этих потерь пропорциональна электронной плотности вещества N_0Z , где N_0 – число Авогадро, Z – атомный номер среды.

Вследствие статистической природы потерь энергии и процессов рассеяния, электроны проходят различные пути до полного поглощения в поглотителе и, соответственно, проникают на различную глубину. На рис. 1.9 приведены траектории нескольких электронов. На этом ри-

сунке L_1-L_6 – длины отрезков траекторий электрона между столкновениями (свободных пробег). Траектория C_1 соответствует прохождению электрона через поглотитель, траектория C_2 – поглощению электрона в поглотителе, траектория A – обратному рассеянию. Таким образом, вследствие рассеяния путь электрона в плотной среде представляет ломаную линию. Поэтому для оценки путей прохождения электронов в веществе используют две характеристики: *полный пробег* электронов в веществе и *глубина проникновения* электронов. Сумма длин отрезков ломаной линии, показанных схематично на рис. 1.9, составляет полный пробег электрона (истинный пробег). Полные пробеги электронов измеряют в ядерных эмульсиях и пузырьковых камерах. На практике более полезной информацией является глубина проникновения d , представляющая проекцию пути электрона в поглощающей среде на направление первоначального движения (вдоль оси x).

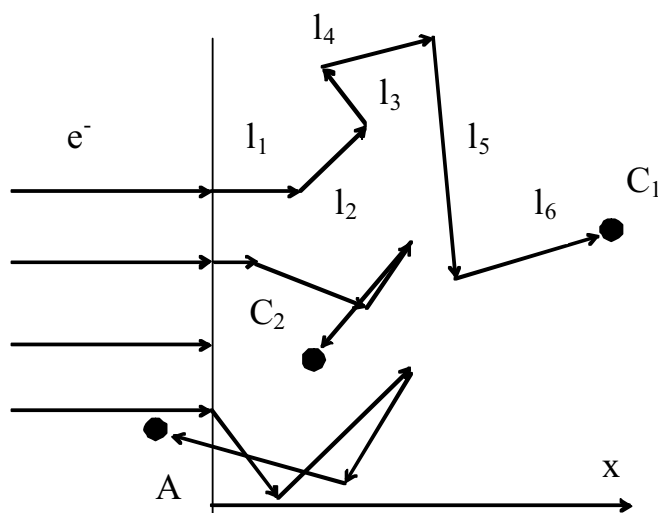


Рис. 1.9. Траектории электронов в поглотителе

Зная тормозную способность вещества на всех участках пути в процессе торможения, можно определить длину пробега электрона до его остановки (полный пробег). Из-за статистической природы потерь и процессов рассеяния, пробеги отдельных электронов (истинные пробеги) отличаются друг от друга и флуктуируют вокруг среднего значения пробега R_0 , который в приближении непрерывного замедления можно записать в виде

$$R_0(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)}, \quad (1.17)$$

где E_0 – начальная энергия электрона; $S(E)$ – тормозная способность вещества. Флуктуации истинных пробегов около R_0 достаточно хорошо описы-

ваются распределением Гаусса. Глубина проникновения электронов в материал поглотителя также флуктуирует вокруг среднего значения \bar{d} . Отношение R_0/\bar{d} тем больше, чем больше атомный номер Z поглотителя и меньше энергия электронов E_0 и R_0/\bar{d} определяется соотношением между тормозной и рассеивающей способностью вещества.

По аналогии с массовой тормозной способностью $(1/\rho)S$ массовая рассеивающая способность вещества может быть записана в виде

$$(1/\rho)T = (1/\rho)d\overline{\theta^2} / dl.$$

Таким образом, массовая рассеивающая способность $(1/\rho)T$ – величина, выражающая увеличение среднего квадрата угла рассеяния $d\overline{\theta^2}$, приходящееся на массовую толщину ρdl и измеряемая в единицах массы, соответствующей единичному поперечному сечению. Зная массовую рассеивающую способность и пренебрегая редкими рассеиваниями на большие углы, можно определить угол рассеяния пучка электронов при прохождении через тонкий слой вещества. В таком приближении получаются гауссовы угловые распределения многократно рассеянных электронов. Угловое распределение важно знать, так как оно влияет на форму распределения поглощенной дозы в веществе, на поправку к показаниям дозиметра при существовании углового распределения чувствительности датчика и т. д.

Наиболее точно проникновение электронов в полубесконечное твердое тело описывается с использованием метода Монте-Карло. В этом случае производится последовательный, от одного соударения до другого, расчет расстояния между соударениями, угол рассеяния и потери энергии в каждом из них с помощью вероятностных функций и выбранных законов взаимодействия сталкивающихся частиц. В этом случае точность расчетов определяется правильным выбором потенциалов взаимодействия между электроном и атомом. Поскольку для выбора того или иного значения параметра рассеяния, используется генератор случайных чисел, то для получения информации о пространственном и энергетическом распределении электронов требуется многократное повторение одной и той же процедуры (несколько тысяч), чтобы получить статистический набор траекторий с необходимой точностью.

Прохождение электронов через различные материалы экспериментально определяют измерением ослабления пучка электронов в барьерной геометрии (рис. 1.10, *а*) и измерением поглощения электронов в полубесконечной геометрии (рис. 1.10, *б*).

В барьерной геометрии на пути электронного пучка перед детектором устанавливают поглотитель (барьер) конечной толщины, меньшей пробега электронов, и измеряют зависимость количества электронов,

прошедших барьер заданной толщины, от толщины барьера. Полученная зависимость называется кривой пропускания (коэффициент пропускания). Вид кривой пропускания моноэнергетических электронов приведен на рис. 1.11. На этой кривой R_{ex} – экстраполированный пробег, а R_{max} – максимальный пробег электронов.

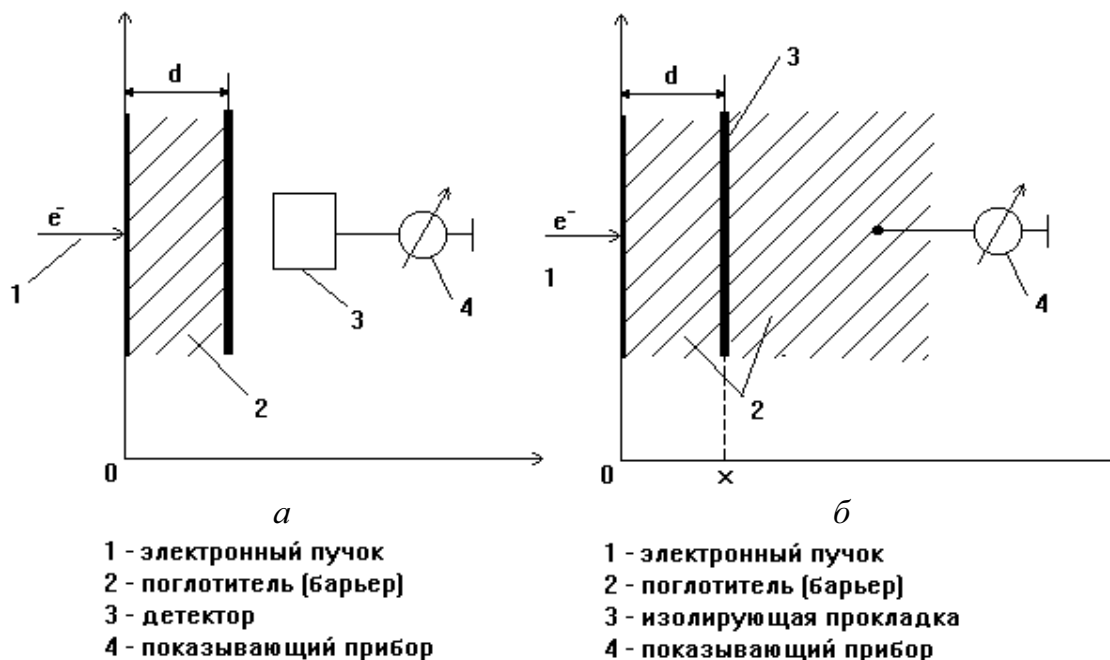


Рис. 1.10. Схема измерения ослабления электронов при прохождении через поглотитель (а) и поглощения электронов в поглотителе (б)

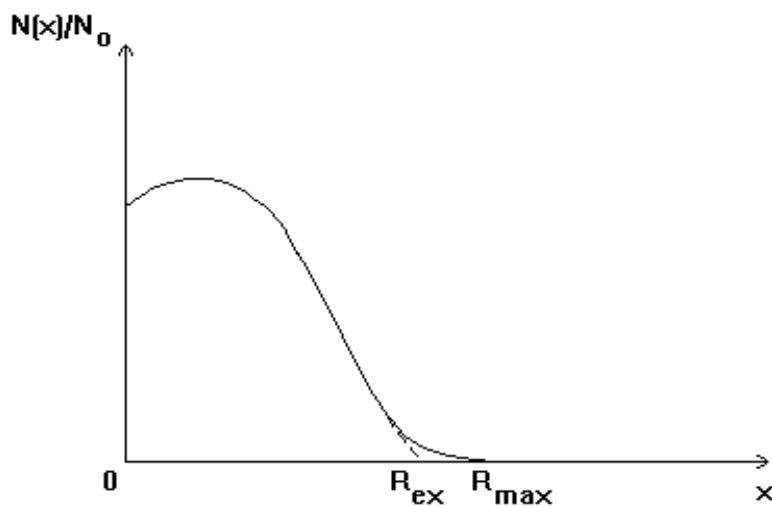


Рис. 1.11. Кривая пропускания моноэнергетических электронов

В полубесконечной геометрии толщина поглотителя заведомо больше пробега электронов. В этой геометрии измеряют зависимость поглощения электронов по глубине поглотителя. Кривая поглощения подобна кривой пропускания. Некоторое отличие обусловлено дополнительным

вкладом компонента электронного излучения, рассеянного в обратном направлении от более глубоких слоев в полубесконечной геометрии.

Кривые пропускания и поглощения электронов в материале поглотителя, наряду с информацией о физических закономерностях взаимодействия электронов, дают практические результаты, позволяющие, например, выбрать оптимальную толщину материала, чтобы эффективно использовать электронный пучок с заданной энергией. Кроме того, по известной зависимости поглощения электронов могут быть определены энергетические характеристики падающего на поглотитель излучения. В частности, для моноэнергетических электронов, поглощаемых в алюминиевом поглотителе, однозначно установлена связь энергии электронов с их экстраполированным пробегом. Эта связь определяется выражением $R_{ex} = 0,53E_0 - 0,106$, г·см⁻².

Распределение поглощенной дозы по толщине образца

Рассмотренные процессы взаимодействия электронов с веществом определяют форму и параметры кривых распределения поглощенной дозы излучения – основной физической величины, служащей для оценки меры воздействия ионизирующего излучения на вещество:

$$D = \overline{dE}/dm. \quad (1.18)$$

Типичный вид кривой распределения поглощенной дозы показан на рис. 1.12. Кривая поглощения характеризуется следующими параметрами: дозой в поверхностном слое D_0 , максимальной дозой D_{max} , экстраполированным пробегом R_{ex} и максимальным пробегом R_{max} . При энергии электронов до нескольких мегаэлектронвольт $D_{max} = 1,6 D_0$. Максимум распределения находится на глубине $R_m = R_{max}/3$, а на глубине $R_0 \approx 2 R_m$ доза вновь становится равной D_0 .

Наблюдаемое в опыте распределение поглощенной энергии по глубине вещества может быть объяснено с использованием рассмотренных выше процессов взаимодействия. Характерное для вещества в конденсированной фазе распределение в случае полубесконечной геометрии облучения обусловлено, главным образом, многократным рассеянием первичных и образованием вторичных электронов. Действительно, поскольку по мере замедления электронов в среде ионизационные потери возрастают и, вместе с тем растет число вторичных, а также число обратно рассеянных из более глубоких слоев электронов, повышается плотность ионизации атомов среды, а, следовательно, и поглощенная в веществе энергия.

С другой стороны, многократное рассеяние первичных электронов приводит к значительному разбросу их пробегов в веществе и, тем са-

мым, уменьшает не только число электронов, двигающихся в первоначальном направлении, но и (как следствие) число обратно рассеянных электронов. Наличие этих двух процессов при большом числе электронов в пучке приводит к образованию широкого суперпозиционного максимума в распределении поглощенной энергии по глубине вещества. Этим же обусловлен и относительно пологий задний фронт распределения поглощенной энергии по глубине образца.

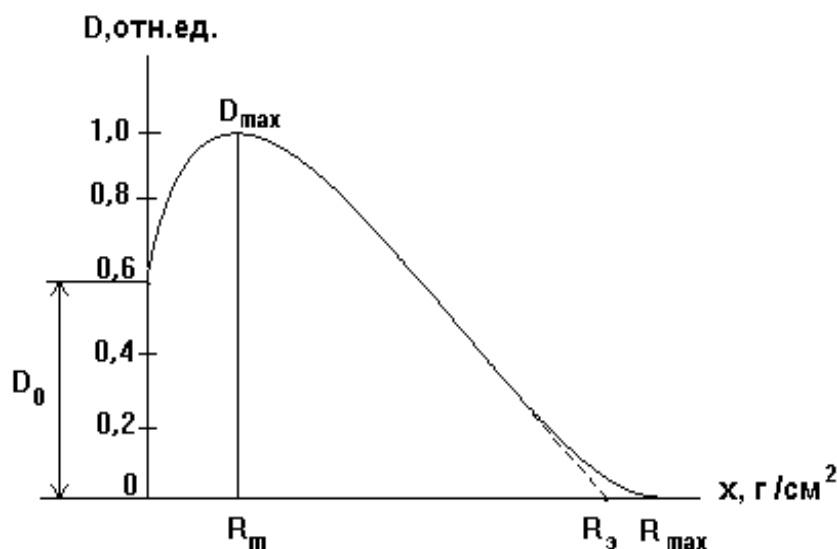


Рис. 1.12. Распределение поглощенной дозы по глубине поглотителя

Ионизационные потери $-dE/dx$ в достаточно широком диапазоне энергий (1...8 МэВ) изменяются сравнительно мало с ростом энергии электронов (10...15 %). Это приводит к тому, что форма распределения поглощенной дозы по глубине вещества слабо зависит от энергии. На рис. 1.12 показано «нормальное» распределение поглощенной дозы, пригодное для практического использования в рассматриваемом интервале энергий при падении электронов на поверхность плоского полубесконечного поглотителя под прямым углом. Максимум распределения находится на глубине $\sim 1/3 R_{ex}$, а на глубине $\sim 2/3 R_{ex}$ доза вновь становится равной дозе на поверхности. При значительных различиях в энергиях падающих электронов вид функции распределения поглощенной дозы по глубине материала сохраняется, но его параметры сильно отличаются. С увеличением энергии электронов максимум распределения постепенно сдвигается вглубь вещества и уменьшается, задний фронт становится еще более пологим. Распределение поглощенной дозы по глубине вещества может быть аппроксимировано выражением

$$D(x) = 0,5D_{\max} \left[1 - \sin \left(\frac{4,5x}{R_{ex}} + 0,2 \right) \right]. \quad (1.19)$$

Следует отметить, что это распределение претерпевает значительные изменения, если падение электронов на облучаемый объект отличается от «нормального». Уже при угле падения пучка электронов 45° максимум кривой сдвигается непосредственно к облучаемой поверхности, а задний фронт становится еще более пологим; заметно увеличивается доля электронов, выходящих из облучаемого объекта за счет обратного и бокового потока, обусловленного обратным рассеянием.

Распределение поглощенной дозы может претерпевать также заметные изменения, если толщина облучаемого объекта меньше экстраполированного пробега. Это особенно заметно тогда, когда объект находится на подложке из материала с большим атомным номером, из-за сильного изменения количества обратно рассеянных электронов, а также при облучении многослойных систем с воздушными промежутками (вследствие потери в них части энергии первичных и вторичных электронов).

1.3. Процессы, возникающие в материалах при воздействии ускоренных электронов

Процессы, возникающие в твердых телах при электронном облучении достаточно сложны, их вид и эффективность зависят от вида материала, температуры облучения и других факторов. В качестве примера опишем динамику основных процессов в ионных кристаллах после воздействия условного «мгновенного» электронного импульса.

1. На первом этапе акта взаимодействия ионизирующих излучений с веществом происходит ионизация последнего и образование вторичных электронов. В твердом теле процесс ионизации сводится преимущественно к переводу электронов из валентных зон или внутренних оболочек атомов (ионов) в зону проводимости, то есть к образованию вторичных электронно-дырочных пар. Если вторичные электроны обладают достаточной энергией, то они также производят ионизацию и возбуждение по механизму ударной ионизации (см. рис. 2). Высокоэнергетические электроны ионизируют преимущественно внутренние оболочки атомов, а низкоэнергетические – внешние, из которых образуются валентные зоны в кристалле. При ионизации внутренних оболочек существенную роль могут играть, так называемые, Оже-процессы, при которых ионизацию и возбуждение производят дырки.

Время электромагнитных взаимодействий при ударной или Оже-ионизации вещества при электрон-электронных столкновениях составляет $10^{-18} \dots 10^{-16}$ с. Поэтому за период времени, меньший 10^{-15} с, первичные и вторичные электроны, передавая в неупругих столкновениях большую часть энергии электронной подсистеме кристалла, теряют ее до уровня E_0 , когда уже не могут производить ионизацию. К окончанию

этого периода времени в кристалле создаются низкоэнергетические электроны, дырки, различные виды экситонов, плазмоны. При этом основная доля энергии первичных электронов тратится на генерацию свободных электронов и дырок. Поэтому эта стадия электронного воздействия называется стадией генерации носителей заряда. В итоге, после окончания «мгновенного» импульса электронов, в кристалле остаются электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне с определенными распределениями по энергиям в пределах зон $n(E)$ и $p(E)$, которые называют «мгновенными» энергетическими спектрами. Вид функций $n(E)$ и $p(E)$ зависит от энергии возбуждения, распределения плотности незаполненных состояний в зонах и др.

На рис. 1.13 представлено взятое из работы Д.И. Вайсбурда, О.С. Королева, С.В. Харитонов [5], рассчитанное распределение электронов по энергиям в кристалле NaCl после воздействия наносекундного электронного импульса с максимальной энергией около 300 КэВ. Показано, что при этих энергиях первичных электронов мгновенный спектр электронов практически повторяет распределение плотности незаполненных состояний в зоне проводимости кристалла. Эти электроны и дырки являются пассивными относительно ионизации вещества.

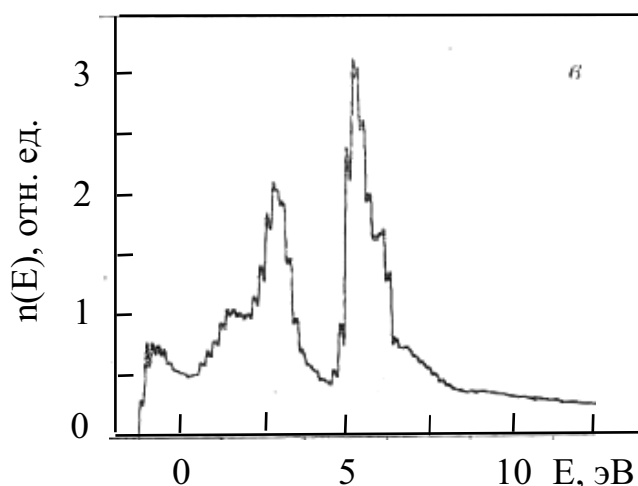


Рис 1.13. Мгновенный спектр электронов после воздействия электронного импульса

2. Эволюция этих «ионизационно-пассивных» электронов и дырок связана с потерями энергии в достаточно «медленных» электрон-фононных взаимодействиях. Теряя энергию, электрон опускается на дно зоны проводимости, а дырка всплывает к потолку валентной зоны. Эти процессы называют обычно термализацией (релаксацией) электронов и дырок. Основные процессы на этой стадии начинаются со времен 10^{-14} с и могут заканчиваться к моментам времени от 10^{-13} до 10^{-9} с.

В процессе термализации электронные возбуждения могут мигрировать по кристаллу. Часть электронов и дырок разделяются на значительные расстояния и перемешиваются, забывая своего генетического партнера. Такие частицы могут захватываться дефектами решетки или вновь создавать пары. Часть их не разделяется и остается в составе генетических пар. Движение нерелаксированных дырок и электронов носит зонный характер, а времена пробега до локализации (или автолокализации) определяются процессами термализации дырок в зонах. На рис. 1.14 показаны схемы, поясняющие процессы ударной ионизации и термализации электронов и дырок в ионных кристаллах.

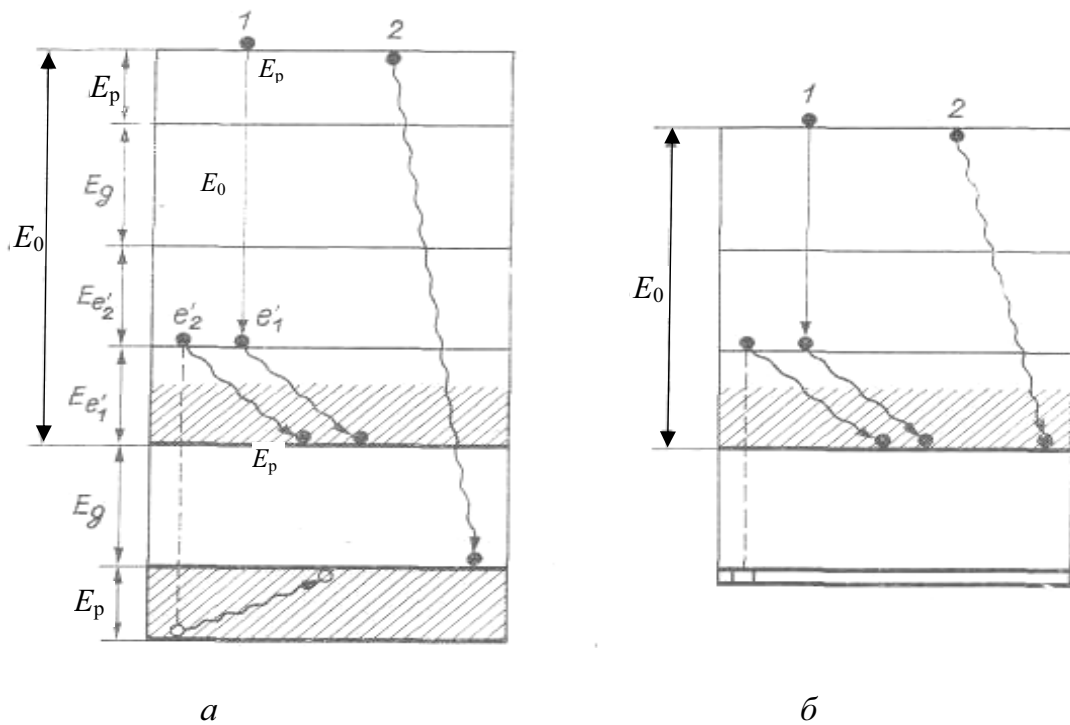


Рис. 1.14. Процессы ударной ионизации и термализации в зонной схеме [4]:
 а – сравнимая ширина зоны проводимости и валентной зоны ($m_e \leq m_h$);
 б – предельный случай нулевой ширины валентной зоны. Точки – электроны, кружки – дырки, вертикальные прямые стрелки – потери энергии на ударную ионизацию, наклонные волнистые стрелки – потери энергии на рождение фононов, пунктир – генетическая связь между электроном и дыркой; E_0 – пороговая энергия ударной ионизации; E_{e_1} – энергия первичного электрона после ударной ионизации; E_{e_2} , E_p – энергии вторичного электрона и дырки, возникших в результате ударной ионизации; E_g – ширина запрещенной зоны

Рождение электронно-дырочной пары при столкновении быстрого электрона e_1 с электроном валентной зоны e_2 происходит по реакции

$$e_1 + e_2 \rightarrow e_1^I + e_2^I + p, \quad (1.20)$$

где e_1' – рассеянный электрон; e_2' – валентный электрон, перешедший в зону проводимости в результате ионизации; p – дырка; 1 – благоприятный для рождения электронно-дырочной пары случай, когда энергия E падающего электрона e_1 при столкновении с электроном валентной зоны e_2 выше пороговой энергии E_0 и ударная ионизация реализуется при их взаимодействии; 2 – неблагоприятный случай $E < E_0$ и ударной ионизации нет.

Процессы термализации описывают, как происходит рассеяние электрона при его столкновении с фононами. В каждом акте рассеяния электрон может отдать определенную порцию избыточной энергии или получить ее от фонона. Ясно, что обладающий избыточной энергией электрон будет преимущественно терять энергию при столкновениях с фононами.

В ионных кристаллах рассматривают рассеяние электронов на оптических и акустических фононах. Закономерности рассеяния на них носят различный характер, который определяется видом потенциала рассеяния при взаимодействиях электрона с этими колебаниями решетки. Таким образом, зонное движение электрона при термализации носит диффузионный характер. В соответствии с двумя видами рассеяния средняя длина свободного пробега электрона l_e определяется как

$$1/l_e = 1/l_{eo} + 1/l_{ea},$$

а время жизни между столкновениями

$$\tau_e = l_e/v_{et},$$

где v_{et} – тепловая скорость электрона; l_{eo} – длина свободного пробега при рассеянии на оптических фононах; l_{ea} – длина свободного пробега при рассеянии на акустических фононах. Соотношение скоростей релаксации энергии электронов при рассеянии на оптических и акустических фононах зависит от энергии электрона. Например, в кристалле NaCl при энергиях электрона $E < 2$ эВ преобладает рассеяние на оптических фононах, а при больших энергиях – на акустических. Полное время термализации $t_T = N\tau_e$, где N – число актов рассеяния. Электрон считается термализованным, когда его энергия становится сравнимой с энергией оптического фонона ω_0 , ω_0 – предельная частота оптических фононов.

В щелочно-галогидных кристаллах, вследствие того, что эффективная масса дырки намного больше массы электрона, огромное значение имеют процессы термализации дырок. В этих материалах после воздействия ионизирующих излучений возможна не только локализация, но и автолокализация дырок (рис. 1.15). После акта ионизации дырка в валентной зоне обладает избыточной кинетической энергией относительно потолка валентной зоны («горячая» дырка). На участке АВ дырка теряет энергию и в точке В превращается в частично релаксированную

дырку. Процесс термализации дырок в ионных кристаллах также может происходить по двум механизмам. Первый обусловлен испусканием оптических фононов, а второй – акустических. Структура промежуточного продукта релаксации – частично релаксированной дырки – точно не установлена. Недавно процесс создания и релаксации таких образований с использованием фемтосекундной техники исследовали в кристаллах KBr, RbBr, KCl и RbCl [8]. В этих кристаллах уже к моменту времени в среднем около 10^{-12} с (время, в течение которого создается около половины этих центров) формируется поглощение так называемой *V*-полосы, которую авторы работы отнесли к поглощению дырки в стадии первичной релаксации. Процесс релаксации дырок состоит из нескольких характерных, но неразрешенных стадий, время формирования *V*-полосы определяется временем локализации дырки в некотором участке решетки с соответствующей степенью релаксации, а характеристики фронта нарастания (крутизна) определяются разбросом этого времени для отдельных дырок относительно импульса возбуждения.

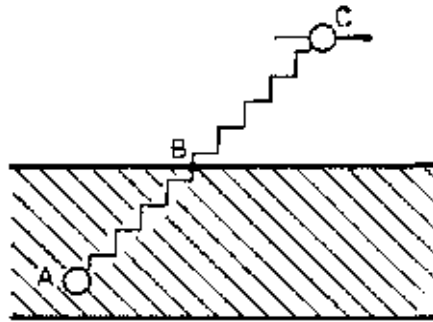


Рис. 1.15. Термализация дырки: *AB* – зонная дырка; *BC* – частично релаксированная дырка; *C* – автолокализованная дырка (V_k -центр)

Кроме электронов и дырок аналогичными закономерностями движения после создания обладают свободные экситоны, которые до автолокализации или локализации в дефектных местах решетки могут совершать пробеги на значительные расстояния. Температурные зависимости коэффициента диффузии свободного экситона при рассеянии на акустических и оптических фононах описываются выражениями:

$$D_a \sim T^{-1/2}; D_o \sim [\exp(\omega_0/kT) - 1].$$

Подчеркнем, что при электронном воздействии на кристаллы преобладает создание электронно-дырочных пар. В других широкощелевых материалах, в полупроводниках процессы ударной ионизации и термализации носителей заряда схожи, но нет двухузельной локализации.

Со средними потерями энергии на термализацию созданных при облучении высокоэнергетических электронов и дырок связывают среднюю энер-

гию создания одной электронно-дырочной пары. Определить значения этих величин можно следующим образом. В соответствии с рис. 1.14, потери энергии при термализации определяются суммой энергий термализации электронов и дырок. Если ширина валентной зоны мала (рис. 1.5), то потери энергии определяются только потерями на термализацию электронов. Закон сохранения энергии E по реакции (1.20) записываются следующим образом:

$$E_{e_1} = E_{e'_{1}} + E_{e'_{2}} + E_p + E_g. \quad (1.21),$$

Минимизируя выражения (1.21) и используя закон сохранения импульса

$$P_{e_1} = P_{e'_{1}} + P_{e'_{2}} + P_p,$$

находят пороговое значение энергии электрона (E_{0e}) и дырки (E_{0p}), при которых еще возможна ионизация

$$E_{0e} = E_g \left(1 + \frac{m_e^*}{m_e^* + m_p^*}\right), \quad E_{0p} = E_g \left(1 + \frac{m_p^*}{m_e^* + m_p^*}\right), \quad (1.22)$$

где m_e^* и m_p^* – эффективные массы электрона и дырки, соответственно.

Из выражения (1.22) следует, что минимальная энергия электрона и дырки, необходимая для ударной ионизации, должна превышать ширину запрещенной зоны E_g , а E_{0e} и E_{0p} – минимальные энергии электрона и дырки, при которых еще возможен процесс ударной ионизации. Разность ($E_0 - E_g$) и есть потери энергии на термализацию, т. е. на нагревание решетки. Средняя энергия электронов, затрачиваемая на создание одной электронно-дырочной пары с энергиями в пределах E_{0e} и E_{0p} :

$$E_{e-p} = E_g + \langle E_e \rangle + \langle E_p \rangle, \quad (1.23)$$

где $\langle E_e \rangle$ и $\langle E_p \rangle$ – средние значения потерь энергии электронов и дырок, обладающих энергиями от 0 до E_{0e} и E_{0p} , т. е. средние энергии, затрачиваемые на термализацию электронов и дырок после формирования мгновенного энергетического спектра электронов и дырок в зонах. Ясно, что эти средние значения определяются видом функций распределения электронов и дырок по энергиям в пределах зон $n(E)$ и $p(E)$, одну из которых иллюстрирует рис. 1.13.

Для полупроводниковых материалов с приблизительно равными эффективными массами электронов и дырок, т. е. когда $m_e^* \approx m_p^*$ оценки дают значения энергии образования одной электронно-дырочной пары $E_{e-p} = (3-4)E_g$, а для щелочных галогенидов, у которых m_p^* в несколько раз больше m_e^* , соответственно и ширина валентной зоны много меньше ширины запрещенной зоны ($E_v \ll E_g$), $E_{e-p} = (1,5-2)E_g$. Экспериментальные данные подтверждают эти оценки.

Отметим также, что термализация носителей заряда в зонах сопровождается не только генерацией фононов, движением носителей в зонах, но и фундаментальной люминесценцией, захватом электронных возбуждений дефектами и другими явлениями.

3. После термализации следующими этапами электронно-дырочной релаксации электронных возбуждений в ионных кристаллах являются: образование автолокализованных состояний, диффузионное движение термализованных и автолокализованных электронных возбуждений и их захват различного рода ловушками, а также образование первичных радиационных дефектов и др. Все эти процессы являются частью процесса возбуждения люминесценции или конкурируют с ней.

За период времени $t < 10^{-11}$ с в KBr и RbBr и $t < 5 \cdot 10^{-12}$ с в KCl и RbCl в результате дальнейшей релаксации термализованных дырок из B -состояния в C (рис. 1.15) происходит образование V_k -центра (автолокализованная дырка), который представляет собой молекулярный ион X_2^- , расположенный в двух узлах решетки. Вероятность автолокализации дырки связана с шириной валентной зоны (E_v), которая определяет эффективную массу дырки до автолокализации. Чем больше E_v , тем меньше масса свободной дырки, тем больше ее скорость и меньше вероятность автолокализации. Процесс автолокализации протекает при всех температурах, но достаточно стабильны автолокализованные состояния только при низких температурах. Пробеги дырок до автолокализации в ШГК составляют 10...100 постоянных решетки, а время жизни тепловой зонной дырки до автолокализации $\tau_p \approx 10^{-12}$ с.

Движение автолокализованных дырок в щелочно-галогидных кристаллах – прыжковое с переброской связи на 60° , 90° или даже без поворота и происходит при температурах выше температуры их делокализации. Такое движение обусловлено структурой дырочного центра, который представляет собой молекулярный ион X_2^- .

Образование экситонов после воздействия импульса ускоренных электронов происходит, в результате взаимодействия электронов и дырок до или после их термализации, в генетических электронно-дырочных парах или после разделения в пространстве компонентов пары. Экситон – связанная электронно-дырочная пара, создающаяся в процессе рекомбинации электрона с локализованной дыркой. Вид дырочного компонента (одногалогидный или двухгалогидный) определяет тип экситона, конкретная конфигурация которого определяется видом материала, условиями создания. Процесс образования экситонов в ШГК можно представить следующим образом.

В чистых кристаллах захват электрона дыркой происходит на стадии ее релаксации до превращения в V_k -центр. При этом образуются, по край-

ней мере, два состояния – так называемые, $(B + e)$ -центры с различными степенями релаксации дырочного компонента. Высокоэнергетическое состояние при релаксации, вследствие существования динамической неустойчивости, может приводить к созданию пары френкелевских дефектов (F -, H -пары). В случае релаксации высокоэнергетического состояния по колебательным уровням $(B + e)$ -центров в менее высокоэнергетическое состояние (на подуровень, расположенный ниже), происходит создание автолокализованного экситона с ядром в виде молекулярного иона X_2^- (V_k -центра). При этом положение ядра в решетке может быть смещено относительно центральносимметричного. В дальнейшем этот экситон, если он обладает избыточной энергией, может превратиться в конфигурацию близкой F -, H -пары. Эффективность этого процесса зависит от энергии, переданной ядру при распаде экситона, и температуры кристалла. Время на создания F -центров на первой быстрой стадии $< 10^{-11}$ с, а на второй медленной стадии находятся в пределах 10^{-10} с.

Если в кристалле имеются ловушки для электронов (например, примеси, способные эффективно захватывать электроны), то в кристалле создаются V_k -центры, способные накапливаться при низких температурах.

Таким образом, после термализации, собственные электронные возбуждения (электроны, дырки, экситоны) могут локализоваться в регулярных узлах решетки (автолокализованные дырки и экситоны – АЛЭ) или, оказавшись в результате миграции в области взаимодействия с присутствующей в кристалле дефектностью, локализоваться в этом месте кристалла (локализованные дырки и экситоны – ЛЭ). В последнем случае энергия ЭВ может передаваться дефектам структуры, например, центрам свечения, которые оказываются в возбужденном состоянии. Обычно рассматривают два вида возбуждения: последовательный захват электронов и дырок (или наоборот) или локализация в дефектной области кристалла свободного экситона с последующей передачей энергии центру. При электронном возбуждении преобладает первый процесс.

После окончания воздействия импульса радиации создаются с характерным соотношением между ними, зависящим от типа кристалла, его температуры и степени чистоты, различные конфигурации экситонов, V_k -центры, F - и H -пары, а также большое количество различных примесных центров, если примеси присутствуют в достаточно большом количестве в образце. В дальнейшем большинство первичных дефектов разрушается с испусканием квантов света и (или) фононов. Отметим, что в итоге большая часть энергии ускоренных электронов превращается в тепловую энергию (нагрев образца).

Глава 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

2.1. Сведения из теории излучения света

Поскольку во многих случаях центры люминесценции представляют атомы, молекулы и подобные им квазичастицы, включая конденсированные среды, то обсудим основные представления о процессах излучения света на примерах излучения атомов.

Процессы поглощения или излучения света являются результатом взаимодействия среды с электромагнитным полем. Из анализа электромагнитного поля системы зарядов в рамках классической или квантовой электродинамики следует мультипольный характер излучения. Это означает, что существует ряд излучений, которые определяются электрическим дипольным, магнитным, электрическим квадрупольным и другими моментами системы зарядов. В соответствии с этими представлениями, классическая теория излучения основана на понятиях о неких элементарных излучателях. В качестве прототипа излучателей используется линейный диполь Герца. Другие излучатели: круговые и высшие мультипольные (квадрупольные, октапольные и т. д.) могут быть построены путем различных комбинаций линейных дипольных излучателей. Существуют электрические излучатели, основу которых составляет электрический диполь, и магнитные излучатели, основу которых составляет магнитный диполь. Использование классических представлений о гармонических осцилляторах в качестве источника элементарного акта излучения во многих случаях позволяет достаточно точно и наглядно представить природу излучательных состояний атомов, молекул и кристаллов. Рассмотрим в качестве примера поле излучения и поляризационные свойства простейших типов таких осцилляторов.

Элементарные излучатели в классическом представлении

Линейный дипольный осциллятор. Распределение по углам и частотам энергии излучаемой системой нерелятивистских зарядов, которое полностью определяется дипольным моментом системы зарядов, назы-

вается дипольным излучением. Для такой системы зарядов дипольный момент равен:

$$\mathbf{p}(t) = \sum_a e_a \mathbf{p}_a(t). \quad (2.1)$$

Рассмотрим простейший случай. Пусть электрон совершает относительно точки O линейные гармонические колебания с частотой ω (рис. 2.1, 2.2). Дипольный момент такого гармонического осциллятора будет зависеть от времени по закону

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 \cdot \cos(\omega \cdot t), \quad (2.2)$$

а \mathbf{p} составляет угол ϑ с направлением наблюдения излучения. Используя уравнения Максвелла для описания электромагнитного поля, создаваемого системой зарядов, можно показать, что такой осциллятор будет излучать *плоские линейно поляризованные электромагнитные волны*. Амплитуда колебаний этих волн описывается выражением:

$$|H| = |E| = \frac{\omega^2}{r_0 c^2} |\mathbf{p}| \sin \vartheta, \quad (2.3)$$

r_0 – расстояние от осциллятора до точки наблюдения (много больше его размеров и амплитуды колебаний); c – скорость света. На рис. 2.1 показано пространственное положение векторов \mathbf{E} и \mathbf{H} вдоль направления наблюдения S на сфере, окружающей осциллятор, если колебания совершаются вдоль оси z .

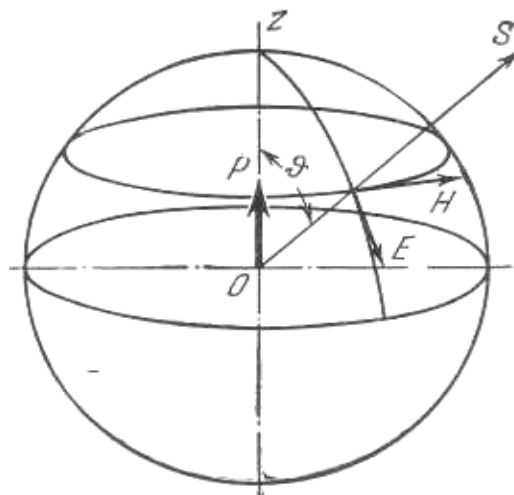


Рис. 2.1. Поляризация в поле излучения электрического диполя

Плотность потока электромагнитной энергии (интенсивность) в данном направлении определяется вектором *Пойнтинга* $S(\vartheta) = (c/4\pi)(\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ и равна

$$S(\vartheta) = \frac{\omega^4 |\mathbf{p}|^2}{4\pi \cdot r_0^2 c^3} \sin^2 \vartheta. \quad (2.4)$$

Выражение (2.4) описывает пространственное распределение интенсивности излучения, генерируемого линейным электрическим гармоническим осциллятором. Это распределение показано на рис. 2.2. Из этого рисунка следует, что интенсивность излучения максимальна в направлении перпендикулярном оси диполя и отсутствует вдоль направления колебаний. Интегрируя выражение (2.4) по всему пространству, получим энергию, излучаемую диполем за 1 с:

$$S = \frac{\omega^4}{3c^3} |\mathbf{p}|^2 = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} |\mathbf{p}|^2. \quad (2.5)$$

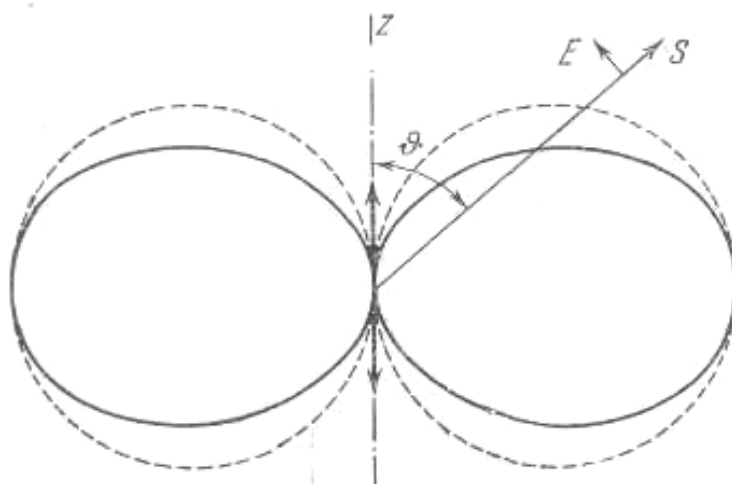


Рис. 2.2. Поле излучения электрического диполя:
 ----- амплитуда колебаний; — интенсивность излучения

Из двух линейных гармонических осцилляторов, совершающих взаимно перпендикулярные колебания с одинаковыми частотами и амплитудами и фазами, отличающимися на $\pm \pi/2$ можно сконструировать еще один вид элементарного излучателя – электрический *ротатор*. Характер колебаний, поляризация излучения и распределение в пространстве интенсивности излучения ротатора показаны на рис. 2.3. Интенсивность излучения и интегральная энергия ротатора описывается выражениями:

$$= S(\vartheta) = \frac{\omega^4 \mathbf{p}^2}{4\pi \cdot r_0^2 c^3} (2 - \sin^2 \vartheta) \text{ и } S = \frac{2\omega^4}{3c^3} |\mathbf{p}|^2 = \frac{32\pi^4 \nu^4}{3c^3} |\mathbf{p}|^2. \quad (2.6)$$

Из рис. 2.1–2.3 следует, что излучение линейного электрического осциллятора полностью линейно поляризовано, а излучение ротатора в общем случае поляризовано эллиптически. Амплитуды взаимно перпендикулярных колебаний диполей в ротаторе относятся как 1: $\cos \vartheta$. Поэтому, при наблюдении излучения вдоль оси ротатора, излучение максимально и поляризовано по кругу, а, при наблюдении излучения перпендикулярно оси, излучение в два раза меньше и поляризовано ли-

нейно. В последнем случае электрический вектор E находится в плоскости ротатора (плоскости взаимно перпендикулярных колебаний диполей его моделирующих). Эти два вида излучателя (электрический диполь и ротатор) могут быть полезны при анализе поляризованной люминесценции анизотропных центров свечения в кристаллах.

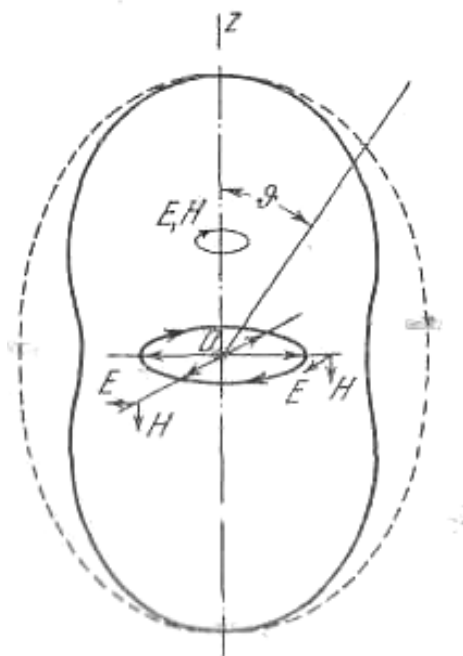


Рис. 2.3. Поле излучения электрического ротатора:
— амплитуда колебаний; ---- интенсивность излучения

Элементарные излучатели в квантовой теории

С позиций квантовой механики электромагнитное поле рассматривается как совокупность квантов этого поля, которые называют фотонами. Фотоны обладают энергией $E = h\nu$, импульсом $p = \hbar k$ (где k – волновой вектор; h – постоянная Планка). Излучение одного фотона происходит в результате перехода квантовой системы из состояния с энергией E_1 в состояние с энергией $E_2 = E_1 - h\nu$. Энергия квантовой системы дискретна, поэтому спектр излучения представляет собой набор отдельных спектральных линий конечной ширины. Такой линейчатый спектр характерен для излучения слабо взаимодействующих между собой атомов. В молекулах и особенно в веществах, находящихся в конденсированном состоянии из-за различного рода взаимодействий, существования колебательных и вращательных движений, атомные линии уширяются, перекрываются, и спектр излучения таких систем может состоять из широких полос.

Также, как в классическом рассмотрении, испускание и поглощение света связано с изменением электрического дипольного, магнитного, квадрупольного и других моментов. Представление энергии излуче-

ния квантовых систем в виде совокупности излучений, соответствующих мультипольным моментам различных порядков, справедливо при условии, что длина волны испускаемого света (λ) много больше размера источника излучения (a), $\lambda \gg a$. В этом случае интенсивность излучения мультиполя убывает в $(a/\lambda)^2$ раз при возрастании порядка мультипольности на единицу от n до $(n + 1)$. Для атомного излучения в видимой области спектра, когда размер атома $a \approx 10^{-8}$ см и $\lambda \approx 500$ нм, множитель $a/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-4}$. В этом случае уже квадрупольное излучение чрезвычайно мало по сравнению с дипольным, а излучения более высоких порядков вообще можно не принимать во внимание.

Несмотря на то, что вероятность дипольного излучения, по крайней мере, в видимой области спектра на несколько порядков выше излучений более высокой мультипольности, последние также наблюдаются экспериментально. Такого рода излучения становятся заметными в том случае, когда дипольные переходы запрещены правилами отбора. Вероятность мультипольных излучений высокого порядка возрастает также в случае излучения рентгеновских лучей или γ -излучения ядер, когда отношение a/λ становится равным $1/10$ и выше.

Время жизни атома в возбужденном состоянии для электрического дипольного перехода составляет величину около 10^{-9} с, для магнитного дипольного — $10^{-3} \dots 10^{-1}$ с, а электрический квадрупольный переход может иметь еще большее время жизни. В общем случае время жизни возбужденного состояния увеличивается для мультипольного излучения порядка n в $(\lambda/a)^{2(n-1)}$ раз. В том случае, когда разрешен переход более высокого порядка, но не электрический дипольный, время жизни состояния становится значительным (увеличивается в $(\lambda/a)^{2(n-1)}$ раз). Такие состояния называют обычно *метастабильными*.

Таким образом, вероятности электрических дипольных переходов в атомах во много раз выше, чем вероятности, обусловленные другими видами переходов. Поэтому именно дипольное излучение имеет наиболее важное значение при исследовании люминесценции веществ, и в дальнейшем будем обсуждать закономерности излучения только применительно к этим видам переходов.

Вероятность дипольного перехода квантовой системы из состояния m в состояние n определяется квадратом матричного элемента дипольного момента, который можно записать следующим образом:

$$|R^{mn}|^2 = \left| \int \psi_m \mathbf{p} \psi_n \right|^2, \quad (2.7)$$

где \mathbf{p} — дипольный момент (или оператор дипольного момента); ψ_m и ψ_n — волновые функции, описывающие состояния атома (молекулы) с энерги-

ей E_m и E_n . Пространственная анизотропия переходов матричных элементов определяет анизотропию поля излучения, т. е. состояние поляризации излучения. Если матричный элемент дипольного момента перехода между двумя состояниями ψ_m и ψ_n отличен от нуля, то между этими состояниями переход разрешен, и результатом такого перехода может быть излучение кванта света. Если $R^{mn} = 0$, то переход запрещен. Для квантовой системы значение R^{mn} будет принимать дискретные значения, которые определяются квантовыми числами, характеризующими состояния с волновыми функциями ψ_m и ψ_n . Правила отбора – это соотношения между квантовыми числами для состояний ψ_m и ψ_n , при которых $R^{mn} \neq 0$. Природа электронных переходов, в том числе излучательных, определяется электронным строением центра свечения.

2.2. Что такое люминесценция?

По определению С.И. Вавилова, люминесценция – избыточное излучение над тепловым, равновесным, с длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Что это значит? Равновесное тепловое излучение испускают нагретые тела. Такой же тепловой характер носит возбуждение атомов в равновесной плазме, например в дуге. В этом случае возбужденные и невозбужденные атомы находятся в термодинамическом равновесии между собой, и их конкретное состояние описывается законом распределения Больцмана:

$$N^*/N_0 = g^*/g_0 \exp(-E/kT), \quad (2.8)$$

где N^* и N_0 – количество возбужденных и невозбужденных атомов; g^* и g_0 – статистический вес возбужденных и невозбужденных состояний атомов; E – энергия возбуждения; k – постоянная Больцмана; T – температура, K . Интенсивность свечения пропорциональна доле возбужденных таким способом атомов $I \sim N^*$.

В отличие от теплового возбуждения, люминесценция возникает при действии внешнего источника. Поэтому количество возбужденных атомов, т. е. и интенсивность люминесценции, зависит не от температуры, а от интенсивности передачи энергии атомам от этого внешнего источника возбуждения и процессов в самом веществе, которые могут приводить к тушению люминесценции. В случае фотостимулированной люминесценции интенсивность свечения можно представить следующей зависимостью:

$$I = 2,3I_0\varphi klc, \quad (2.9)$$

где I_0 – интенсивность источника возбуждения; φ – квантовый выход люминесценции; k – коэффициент поглощения возбуждающего излучения веществом; l – длина оптического пути возбуждающего излучения; c – концен-

трация центров люминесценции. Квантовый выход люминесценции (см. ниже) с ростом температуры, в определенном температурном диапазоне, сильно уменьшается. Поэтому чаще всего интенсивность люминесценции при повышении температуры падает. В случае теплового возбуждения интенсивность излучения растет с повышением температуры.

Таким образом, *люминесценция* – это излучение, возникающее в так называемых «центрах свечения» при их переходе из возбужденного состояния, в котором они долго находиться не могут, в основное. Такими центрами могут быть атомы и молекулы в газе, паре или в составе конденсированных сред, дефекты структуры кристаллических и аморфных веществ, различные квазичастицы, возникающие в твердых телах в процессе диссипации энергии электронных возбуждений и др. Люминесценцию отличает от теплового излучения неравновесный характер свечения, которое возбуждается за счет любого вида энергии кроме тепловой. От видов свечения, близких по времени затухания к периоду световой волны (рассеяние и отражение света, тормозное излучение, свечение Вавилова–Черенкова и др.), она отличается длительностью затухания (10^{-9} с и более), которая существенно превышает период световых колебаний.

Виды люминесценции

Существует достаточно много способов классификации этого явления применительно к излучению атомов, простых и сложных молекул и различных конденсированных состояний (см., например, [9], [10], [11]). В их основе могут лежать: тип (источник) возбуждения, временные характеристики свечения, механизмы элементарных процессов, приводящих к возникновению свечения, агрегатное состояние тела и другие явления, вызывающие или сопровождающие люминесценцию. К настоящему времени обнаружено и изучено огромное количество этих явлений.

По способу возбуждения различают следующие виды люминесценции:

- *катодолюминесценция* – свечение, вызываемое ускоренными электронами;
- *электролюминесценция* – свечение люминесцирующих веществ под действием приложенного к нему электрического поля;
- *радиолюминесценция* – свечение люминесцирующих веществ под действием быстрых частиц – продуктов радиоактивного распада (α -, β -, γ -лучей), ядерных частиц и осколков, а также космической радиации;
- *сцинтилляция* – вспышки свечения, возникающие при воздействии отдельных частиц на люминесцентное вещество;
- *триболлюминесценция* – люминесценция веществ, возникающая при трении;

- *хемилюминесценция* – свечение продуктов химических реакций, возникающее в тех случаях, когда один из компонентов химической реакции оказывается в возбужденном состоянии;
- *биолюминесценция* – один из видов свечения, возникающий у различных живых организмов;
- *сонолюминесценция* – люминесценция, возникающая при прохождении ультразвуковых волн через вещество.

Можно эти способы возбуждения люминесценции условно разделить на *селективные* и *неселективные*. Наиболее распространена из селективных способов возбуждения фотостимулированная люминесценция. В этом случае перевод центра (атом, молекула, квазичастица и т. д.) в возбужденное состояние осуществляется в результате поглощения фотонов с энергией квантов, соответствующей энергетической системе электронных поглощательных переходов в этом центре. При селективном возбуждении все этапы возникновения свечения, начиная от поглощения энергии и заканчивая испусканием фотона, происходят внутри одного центра. Отдельные фазы процесса оказываются разделенными только во времени. Поэтому ее часто называют люминесценцией *дискретных центров*. Возбужденные центры (частицы) обычно очень быстро теряют свою избыточную энергию и переходят в основное невозбужденное состояние. Переход может произойти безызлучательно, путем передачи энергии окружающей среде в виде тепла, или с излучением, которое и называется люминесценцией. При таком способе возбуждения спектральный состав, параметры и характеристики люминесценции определяются электронным строением только возбуждаемого центра.

Неселективное возбуждение реализуется при воздействии на вещество высокоэнергетических фотонных и корпускулярных излучений: ультрафиолетового излучения с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны кристалла, приводящее к ионизации центров свечения, или атомов и молекул, находящихся в газах или конденсированных средах; рентгеновское и γ -излучения; ускоренные электроны, ионы и другие подобные виды возбуждений.

В твердом теле при таком возбуждении создается большое количество свободных электронов, дырок или экситонов (см. раздел 1.3), с помощью которых и производится возбуждение всего спектра присутствующих или образующихся в процессе возбуждения в образце центров свечения. По этим причинам спектральный состав, параметры и характеристики наблюдаемой при неселективном возбуждении люминесценции определяются электронным строением всего набора возбуждаемых и создаваемых в возбужденном состоянии центров люминесценции. При таком возбуждении часть или все эта-

пы развития люминесценции осуществляются с участием основы, в которой находятся центры свечения.

Длительность свечения разных типов центров может сильно отличаться. Отметим, что люминесценция дискретных центров осуществляется преимущественно в результате электрических дипольных переходов, вероятность которых во много раз выше, чем вероятности, обусловленные другими видами переходов. Наиболее коротким временем затухания обладает свечение газов, паров, молекул в растворах, а также некоторых центров люминесценции в кристаллах. Это разрешенные правилами отбора переходы, которые не требуют тепловой активации. Медленное затухание свечения происходит в тех системах, в которых переходы, приводящие к испусканию света, запрещены или происходят в результате мультипольного излучения более высокого порядка. Длительное, по сравнению с разрешенными переходами, излучение наблюдается и тогда, когда требуется энергия активации на стадии преобразования энергии возбуждения. В соответствии с длительностью свечения, все виды люминесценции делятся на два больших класса: *флюоресценция* с длительностью около 10^{-9} с и *фосфоресценция* с длительностью $>10^{-6}$ с.

С.И. Вавилов предложил положить в основу классификации характер кинетики процесса и разделить свечение вещества на виды: резонансное, спонтанное, вынужденное и рекомбинационное. Схемы электронных переходов для этих видов люминесценции показаны на рис. 2.4.

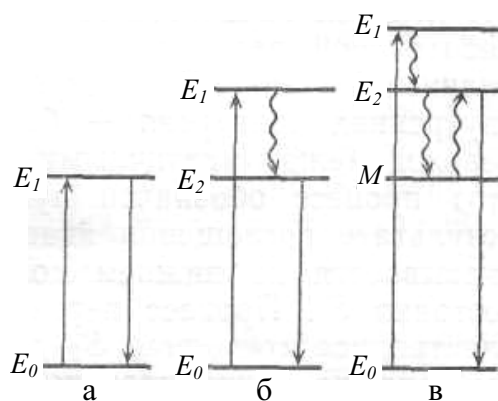


Рис. 2.4. Схема энергетических уровней и электронных переходов между ними при люминесценции: резонансной (а), спонтанной с одним промежуточным переходом (б), вынужденной с промежуточным переходом и одним метастабильным уровнем (в). Энергетические уровни: E_0 – невозбужденный; E_1, E_2 – возбужденные; M – метастабильный

Резонансная люминесценция (флюоресценция) – процесс излучения фотонов с энергией, равной энергии поглощаемых фотонов. Такая флюоресценция характерна для атомов.

Спонтанное излучение происходит в результате самопроизвольного перехода частицы из верхнего состояния в нижнее. Самопроизвольных переходов снизу вверх не бывает. При спонтанной люминесценции происходит безызлучательный переход с возбужденного уровня с энергией E_1 на излучательный E_2 , затем излучается квант света при спонтанном переходе с уровня E_2 на основной E_0 .

Вариант развития *вынужденной* люминесценция показан на рис. 2.4, в. В этом случае, кроме возбужденных уровней E_1 и E_2 , есть метастабильный M . Между уровнями E_2 и M возможны переходы в результате тепловой энергии извне или внутренней колебательной энергии. Переход $M \rightarrow E_2$ – вынужденный, а $E_2 \rightarrow E_0$ – спонтанный.

Развитие *рекомбинационной* люминесценции носит сложный характер. Этот вид типичен для неселективного способа возбуждения люминесценции твердых тел. При этом происходит создание и разделение в пространстве разноименно заряженных частиц, которые случайным образом мигрируют в объеме вещества, а при встрече происходит их рекомбинация.

Во всех случаях можно выделить следующие основные стадии развития процессов свечения:

- поглощение возбуждающей энергии и переход тела в неравновесное состояние;
- преобразование энергии возбуждения внутри тела;
- испускание света и переход тела в равновесное состояние.

Первые две стадии зависят от способа и режимов возбуждения. При этом процессы передачи энергии центрам люминесценции, а также механизмы элементарных процессов, осуществляющихся после передачи энергии излучающей системе, отличаются большим разнообразием. Заключительным актом всех видов люминесценции является спонтанный (самопроизвольный) переход излучающей микросистемы из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией. Поэтому последняя стадия в большинстве твердых и жидких веществ почти целиком определяется внутренним строением центров люминесценции и мало зависит от того, в каком виде энергия первоначально была поглощена люминесцирующим веществом.

Для *импульсной катодолюминесценции* наиболее характерен рекомбинационный характер возбуждения люминесценции. Рекомбинация может приводить к передаче энергии центрам свечения (их возбуждению), безызлучательной диссипации энергии, выделяющейся при рекомбинации, или излучению кванта света. Однако акты возбуждения и испускания люминесценции по рекомбинационному механизму могут быть разделены как во времени, так и в пространстве. Поэтому, не смотря на рекомбинационный характер возбуждения свечения, дли-

тельность и спектральный состав люминесценции могут определяться резонансными, спонтанными, вынужденными, интеркомбинационными и другими переходами, а также процессами передачи энергии центрам свечения или диффузионными процессами миграции электронных возбуждений по кристаллам.

2.3. Основные характеристики и закономерности люминесценции

Основными стационарными характеристиками люминесценции являются: интенсивность люминесценции, энергетический выход люминесценции, спектры излучения (их положение максимума и полуширина полосы), внутренние и внешний квантовые выходы, спектры возбуждения, их температурные зависимости, а также механизмы преобразования энергии. Для импульсной катодлюминесценции, кроме перечисленных выше, важнейшими являются также: время затухания люминесценции, амплитудная (максимальное значение) интенсивность, высвеченная светосумма и их температурные зависимости. Все эти характеристики используют в методах контроля и анализа различных материалов.

Интенсивность, I . Под интенсивностью понимается плотность потока излучения, падающая на единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению распространения излучения, (поверхностная плотность мощности излучения) и измеряемая в Вт/м². В спектрометрии под интенсивностью излучения понимается поверхностная плотность мощности излучения в плоскости приемника излучения или входной щели монохроматора. В фотометрии понятию интенсивности излучения эквивалентны понятия облученности, освещенности.

Часто количественную оценку интенсивности делают, оперируя количеством фотонов с заданной энергией, падающих в единицу времени на единичную площадку. Это количество пропорционально числу актов излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, или числу излучательных переходов в центрах свечения, или числу N , убывающих в результате излучательного перехода частиц в возбужденном состоянии в единицу времени:

$$I \sim -(dN/dt). \quad (2.10)$$

Интенсивность линий (полос) в спектрах испускания атомов, молекул описывается следующим выражением:

$$I = hv_{mn}A_{mn}N_m, \quad (2.11)$$

где N_m – заселенность уровня E_m , с которого осуществляется переход на уровень E_n ; hv_{mn} – энергия кванта излучения в результате перехода $m \rightarrow n$; A_{mn} – коэффициент Эйнштейна, определяющий скорость спонтанного перехода, т. е. вероятность испускания кванта света за 1 с (об-

судим только этот вид перехода). Коэффициенты Эйнштейна являются константами: определяются только природой конкретного электронного перехода. Для спонтанного перехода

$$A_{mn} = (64\pi^4/3hc^3)v_{mn}^3 |R^{mn}|^2. \quad (2.12)$$

Следовательно, интенсивность линии излучения определяется частотой перехода ν_{mn} и квадратом матричного элемента дипольного момента перехода.

Спектр люминесценции. В основе всех спектроскопических методов лежит анализ зависимости интенсивности от длины волны, частоты или энергии излучения. Эти зависимости $I = f(h\nu)$, $I = f(\nu)$, $I = f(\lambda)$ и называют *спектрами люминесценции*. Таким образом, спектр излучения показывает распределение излучаемой веществом энергии по длинам волн (или частотам). Как получают эту зависимость, будет показано в главе 3.

Спектр излучения атомов и молекул чаще всего состоит из серии линий или симметричных по форме полос шириной 50...150 нм. Значительная асимметричность полосы излучения – признак сложности ее состава. Примеры спектров люминесценции атомов, молекул и кристаллов приведены ниже. Вид спектра свидетельствует об электронном строении центра свечения (атом, молекула, электронное возбуждение, дефект и др.), т. к. излучение есть результат переходов между уровнями с разными значениями энергии $E = h\nu$. Это строение зависит от состава и структуры самого излучающего центра, а также от химической природы вещества основы, в котором он находится. В конденсированных средах влияние основного вещества на спектральный состав излучения может быть весьма значительным. Оно проявляется, главным образом, в изменении положения электронных уровней центра, в расщеплении их в кристаллическом поле и изменении вероятностей соответствующих переходов (снятие запрета). Поэтому анализ спектров люминесценции, а также их температурных изменений может служить источником важных сведений о природе излучающих центров, их энергетическом строении, а также о матрице, в которую помещен этот центр.

Спектр возбуждения. Для фотостимулированной люминесценции конденсированных систем важной характеристикой является спектр возбуждения, который связан со *спектром поглощения* вещества. Спектр поглощения измеряют путем пропускания потока излучения через слой исследуемого вещества. Монохроматическое излучение при прохождении через вещество ослабляется без изменения спектрального состава, а мерой этого ослабления служит коэффициент поглощения вещества. Согласно закону Бугера–Ламберта–Бера, интенсивность монохроматического света, прошедшего через слой вещества толщиной l , определяется уравнением:

$$I = I_0 e^{-k_\lambda l c} \text{ или } I = I_0 10^{-k_\lambda l c}, \quad (2.13)$$

где I_0 – интенсивность падающего потока света; I – интенсивность потока света после прохождения слоя вещества толщиной l ; k_λ – коэффициент поглощения, $k_\lambda = 0,434 \kappa_\lambda^1$.

Зависимость коэффициента поглощения k_λ от длины волны (частоты, энергии) падающего на вещество излучения представляет *спектр поглощения*. Спектры поглощения могут быть представлены в виде зависимостей светопропускания от длины волны λ (частоты, энергии кванта):

$$T_\lambda = I/I_0 = 10^{-k_\lambda l c}; \quad (2.14)$$

или оптической плотности от длины волны

$$D_\lambda = -\lg T_\lambda = \lg(I_0/I) = k_\lambda l c; \quad (2.15)$$

иногда пропускание измеряют в процентах, тогда

$$D_\lambda = \lg(1/T_\lambda) 100 \% = 2 - \lg T_\lambda (\%). \quad (2.16)$$

У кристаллических твердых тел относительная величина поглощаемой энергии и спектральная область, в которой происходит поглощение, определяется свойствами центра свечения и кристаллической решетки. Возбуждающий свет может поглощаться самим кристаллом (основная или фундаментальная полоса поглощения), активаторами (примесное поглощение) и структурными дефектами. По значению k_λ можно судить, где происходит поглощение: в основной полосе (k_λ достигает значений $10^5 \dots 10^6 \text{ см}^{-1}$) или полосе, обусловленной дефектами. У большинства люминесцирующих твердых тел основная полоса поглощения находится в ультрафиолетовой области спектра. Полосы поглощения, вызванные примесными центрами или дефектами собственной структуры кристалла, могут располагаться как в ультрафиолетовой области спектра, так и в видимой области, обуславливая разнообразную окраску кристаллов.

Спектр возбуждения – это зависимость интенсивности люминесценции в определенной полосе излучения от длины волны или частоты возбуждающего света при постоянной его интенсивности. Спектр возбуждения повторяет лишь те полосы поглощения, которые принадлежат данному центру свечения, или полосы основы вещества при его внутренней ионизации возбуждающим излучением.

В общем случае полосы поглощения и возбуждения одного и того же центра должны совпадать. Однако они могут отличаться соотношением интенсивностей полос или отсутствием их части в спектрах возбуждения, т. к. эффективность преобразования в люминесцентное излучение поглощаемого веществом излучения может отличаться в разных участках спектра. Спектры возбуждения позволяют изучать процессы преобразования

поглощенной энергии в люминесценцию, например, устанавливать, является ли она внутрицентральной (о чем свидетельствует отсутствие излучения при возбуждении в основной полосе) или рекомбинационной.

Закон Стокса. Этот закон характерен для фотостимулированной люминесценции. В процессе поглощения и последующего излучения света обычно происходит изменение его спектрального состава, т. е. максимумы линий или полос люминесценции отличаются от максимумов линий или полос поглощения (возбуждения). Их полное совпадение наблюдается лишь при резонансной флуоресценции атомов.

Правило Стокса гласит: частоты возбужденного света всегда больше или равны частотам спектра флуоресценции:

$$\nu_{\text{возб}} \geq \nu_{\text{исп.}}$$

Причина этого явления состоит в том, что часть энергии поглощенных квантов превращается в тепловую энергию движения атомов, молекул:

$$h\nu_{\text{возб}} = h\nu_{\text{исп}} + Q,$$

$h\nu_{\text{возб}}$ – энергия поглощенного фотона возбуждающего излучения; $h\nu_{\text{исп}}$ – энергия фотона излучения; Q – тепловая энергия, переданная центру свечения.

Смысл правила Стокса продемонстрируем на примере, показанном на рис. 2.5, а. Допустим, возбуждение спектра люминесценции происходит при поглощении света частоты $\nu_{\text{возб}}$, сопровождающееся переходом с нижнего уровня энергии на один из высоких уровней. В спектре испускания может появиться несколько линий меньших частот, переходы между уровнями для которых показаны стрелками вниз.

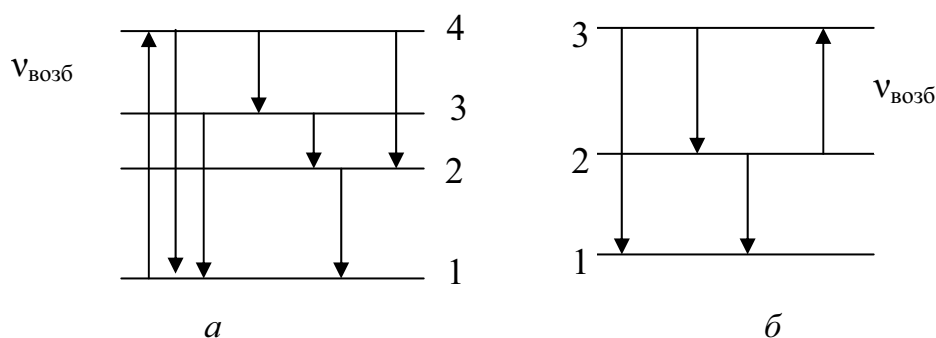


Рис. 2.5. Стоксова (а) и антистоксова (б) люминесценция

Пример антистоксовой люминесценции, т. е. свечения с частотой, большей частоты возбуждающего излучения показан на рис. 2.5, б. Пусть при температурах, отличных от нуля, большая часть атомов находится в состоянии 2 за счет тепловых переходов из состояния 1. Поглощая свет частоты ν_{32} , атом переходит в состояние 3. В дальнейшем они могут пе-

рейти в состояние 2 с испусканием квантов, частоты которых равняются частоте поглощенного света, а также перейти в состояние 1 с испусканием частоты $\nu_{31} \geq \nu_{возб}$. Чем больше температура и меньше расстояние $E_2 - E_1$, тем легче наблюдать отклонение от правила Стокса.

В сложных системах со сплошным спектром уровней энергии появление антистоксовой люминесценции значительно вероятнее. На рис. 2.6 стрелками 1 и 2 изображены переходы, соответствующие стоксову излучению, а стрелками 3 и 4 – антистоксову излучению в молекуле. Кроме электронных переходов изображены колебательные энергии с меньшим расстоянием между уровнями энергии – $E_{кол}^*$. Согласно рис. 2.6, в процессе поглощения и последующей стоксовой флюоресценции всегда происходит выделение некоторого количества колебательной, т. е. по сути, тепловой энергии. При нарушении правила Стокса положение обратное: запас колебательной энергии молекулы уменьшается, часть ее превращается в излучение.

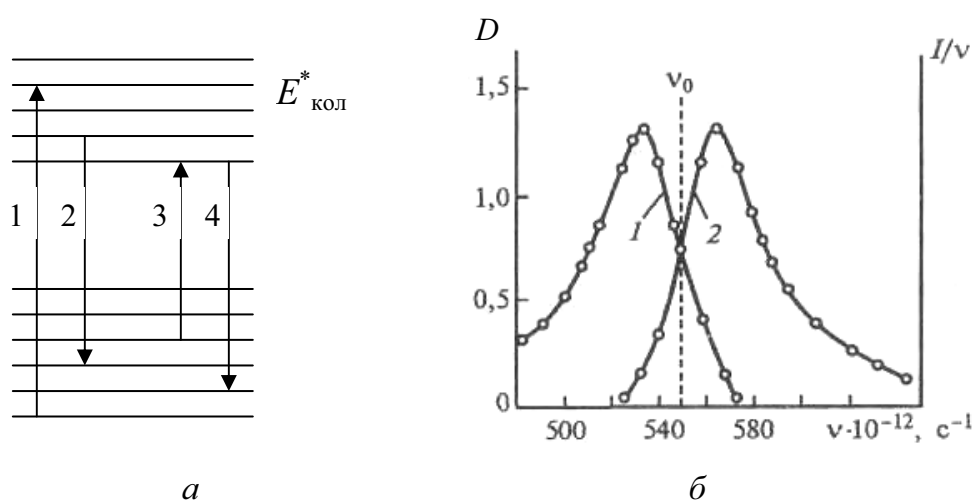


Рис. 2.6. Стоксова и антистоксова люминесценции при переходах между электронно-колебательными уровнями молекул (а), и полосы поглощения и люминесценции сложных молекул (б)

Более наглядно закономерности проявления и нарушения закона Стокса можно представить с использованием адиабатических потенциальных кривых, которые будут обсуждаться при рассмотрении механизмов люминесценции в различных системах.

Выход люминесценции. Люминесценция – результат поглощения энергии возбуждения и ее последующего выделения в виде электромагнитного излучения. При этом не вся поглощенная веществом энергия преобразуется в энергию излучения. Часть ее может преобразоваться в тепловую или другой вид энергии. Для характеристики количествен-

ного преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции вводят понятие энергетического выхода. *Энергетическим выходом* люминесценции называется отношение энергии, излучаемой веществом (E_l), к поглощаемой энергии возбуждения (E_n):

$$\varphi_E = E_l/E_n. \quad (2.17)$$

Кроме энергетического выхода, для характеристики эффективности трансформации поглощаемой люминофором энергии возбуждения вводится понятие о квантовом выходе. *Квантовым выходом* называется отношение числа испускаемых квантов люминесценции (N_l) к числу поглощенных квантов света (N_n), возбудивших эту люминесценцию:

$$\varphi_k = N_l/N_n. \quad (2.18)$$

Поскольку $E = Nh\nu$, соотношение между энергетическим и квантовым выходами равно:

$$\varphi_E = E_l/E_n = N_l h\nu_l / N_n h\nu_n = \varphi_k (\nu_l/\nu_n). \quad (2.19)$$

Правило Каши касается формы спектров люминесценции. При возбуждении свечения излучением разных длин волн электрон может оказаться на любом из колебательных уровней центра свечения (см., например, рис. 1.3). Время колебательной релаксации $\sim 10^{-11} \dots 10^{-13}$ с, т. е. значительно меньше времени жизни центра в возбужденном состоянии. Следовательно, за время, много меньшее времени высвечивания люминесценции, в системе успевает установиться термодинамическое равновесие по колебательным уровням. По этой причине испускание квантов люминесценции всегда происходит из низшего электронно-возбужденного состояния молекулы. Отсюда следует, что спектр люминесценции всегда будет одним и тем же независимо от того, на какой энергетический уровень попал электрон в результате поглощения фотона. Это означает, что форма спектра люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения.

Правило Левшина, или правило зеркальной симметрии, утверждает, что нормированные спектры поглощения и флуоресценции, представленные в виде графиков $D = f(\nu)$ и $I/\nu = f(\nu)$, зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной оси частот и проходящей через точку пересечения спектров ν_0 (рис. 2.6, б). При этом $(\nu_n + \nu_l) = 2\nu_0$, ν_n и ν_l – симметричные относительно ν_0 частоты поглощения и флуоресценции. Частота ν_0 может быть интерпретирована как частота только электронного перехода. Зеркальная симметрия спектров поглощения и флуоресценции характерна для сложных молекул и не наблюдается в простых молекулах. Ее можно объяснить тем, что геометрия молекул мало меняется при электронном возбуждении, а расстояния между ко-

лебательными уровнями и вероятности переходов на них у молекул в основном и электронно-возбужденном состоянии близки.

Закон Вавилова устанавливает зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего излучения. Согласно этому закону фотолюминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающее излучение преобразуется в более длинноволновое. Напротив, выход фотолюминесценции резко уменьшается при обратном превращении длинноволнового излучения в коротковолновое. На рис. 2.7 представлена зависимость квантового выхода флуоресценции некоторых веществ от длины волны возбуждающего излучения [9].

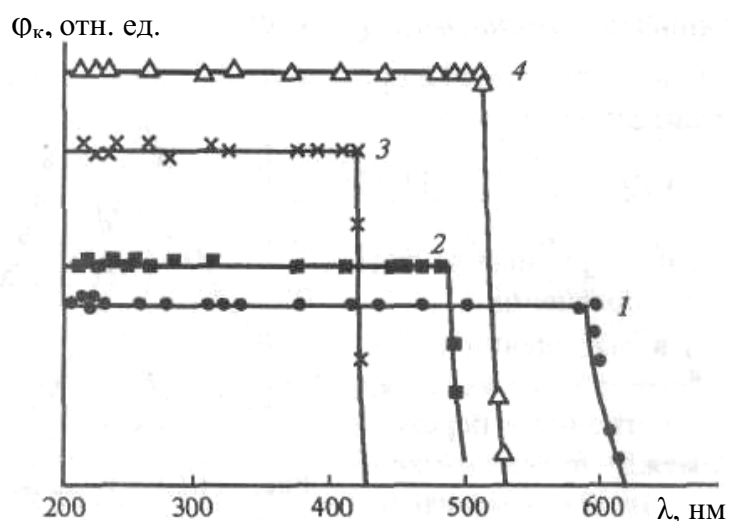


Рис 2.7. Зависимость относительного квантового выхода флуоресценции некоторых веществ от длины волны возбуждающего излучения:
1 – родамин БЖ; 2 – урановое стекло; 3 – гидросульфат хинина; 4 – флуоресцеин

Закон Вавилова уточняет закон Стокса–Ломмеля и предусматривает возможность возникновения люминесценции при ее возбуждении излучением с большей длиной волны, чем излучение люминесценции (антистоксова область возбуждения). Такая возможность реализуется вследствие того, что молекулы до поглощения квантов возбуждения могут обладать значительным запасом колебательной энергии, которая, суммируясь с энергией поглощенных квантов, может приводить к излучению квантов с большей энергией, чем энергия поглощенных квантов:

$$h\nu_n = h\nu_n + E_r, \quad (2.20)$$

где E_r – энергия колебательного движения молекулы.

Кинетика люминесценции

Под кинетикой понимают изменение интенсивности люминесценции во времени после воздействия импульса возбуждения $I(t)$. Это важ-

нейшая характеристика для импульсного люминесцентного анализа, т. к. именно она является источником существенной информации о центрах свечения. Кинетика складывается из двух процессов: *разгорание* и *затухание* свечения. Эти стадии присутствуют всегда, но если длительность процессов, приводящих к возбуждению люминесценции мала (см. раздел 1.3), а временное разрешение импульсного спектрометра велико, то стадию разгорания зафиксировать невозможно. В этом случае вид кинетики на начальной стадии будет определяться соотношением длительностей импульса возбуждения и затухания свечения. Подробно это описано в книге «Спектральные изменения с временным разрешением» [7], а вид кинетик свечения для двух крайних случаев этого соотношения приведен на рис. 2.8.

В случае существования заметной стадии разгорания при данном временном разрешении измерительного тракта спектрометра, вид кинетики подобен кривой 3 на рис. 2.8, но при условии, что длительность импульса возбуждения соответствует случаю воздействия мгновенным импульсом.

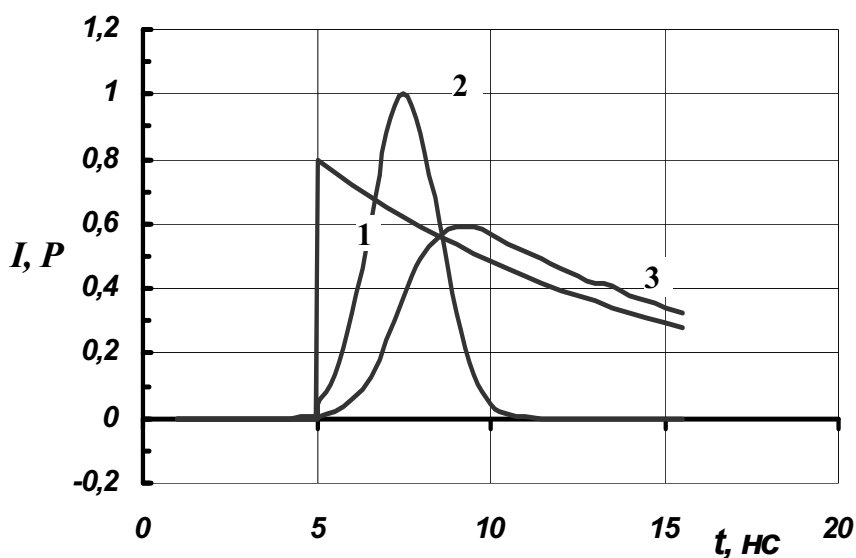


Рис. 2.8. Кинетика нарастания и затухания люминесценции:
 1 – возбуждение мгновенным импульсом; 3 – возбуждение импульсом
 излучения конечной длительности, имеющим форму 2

Затухание люминесценции. Стадия затухания люминесценции изучается в подавляющем большинстве случаев. Чтобы полностью описать изменение интенсивности люминесценции во времени после импульсного воздействия, необходимо четко представить и расписать возможный и наиболее вероятный механизм затухания люминесценции. В простейшем случае следует задать наиболее вероятную схему электронных переходов (уровней) и вероятности (скорости) переходов между уров-

нями. Затем составить систему уравнений, описывающую скорость изменения количества электронов на уровнях и решить ее.

Для анализа кинетических кривых на практике чаще всего используют два механизма затухания люминесценции. Первый описывается кинетикой первого порядка, а второй – кинетикой второго порядка.

Кинетика первого порядка. Рассмотрим процесс затухания внутрицентральной люминесценции после «мгновенного» выключения возбуждения в момент времени $t = 0$. Такой люминесценцией обладают атомы, молекулы, локальные центры в твердых телах и др. Пусть N_0 – концентрация возбужденных центров свечения в момент выключения возбуждения; N – концентрация центров в момент времени t ; p – вероятность перехода в единицу времени из возбужденного состояния свечения в основное с излучением света.

Тогда изменение концентрации возбужденных центров свечения за промежутки времени dt может быть записано в виде

$$dN = -pNdt. \quad (2.21)$$

Интегрируя это уравнение с учетом начальных условий (при $t = 0$, $N = N_0$), получим

$$N = N_0 e^{-pt}. \quad (2.22)$$

Интенсивность люминесценции, измеренная числом квантов света, излученных в единицу времени, может, в соответствии с выражением (2.11), теперь быть записана в виде

$$I = pN h\nu = pN_0 h\nu e^{-pt} = I_0 e^{-pt}, \quad (2.23)$$

где $I_0 = pN_0 h\nu$ – начальная интенсивность свечения в момент времени $t = 0$. Таким образом, внутрицентровое свечение характеризуется экспоненциальным законом затухания свечения.

Поскольку p имеет смысл скорости перехода, то, обозначив $p = 1/\tau$, получим

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.24)$$

где τ , в соответствии с формулой (2.24), определяется как время, в течение которого интенсивность люминесценции уменьшается в e раз. Для внутрицентровых переходов τ соответствует среднему времени жизни центра в возбужденном состоянии, из которого осуществляется излучательный спонтанный переход. Это легко показать, воспользовавшись формулой для среднего

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (2.25)$$

и подставив в нее $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$.

Длительность послесвечения дискретных центров (значение τ) определяется тем, разрешен или запрещен правилами отбора переход электрона из возбужденного в основное состояние. Для разрешенного перехода характерна малая величина постоянной затухания свечения τ . Если переход запрещен, то это не значит, что люминесценция невозможна, хотя значение τ для таких переходов будет велико.

Встречаются случаи, когда существует несколько способов попадания электрона на излучательный уровень центра свечения. В этом случае кинетика затухания свечения может описываться суммой экспонент с различными значениями амплитуды сигнала I_{0i} и постоянной времени затухания τ_i :

$$I_t = \sum_i I_{0i} \exp(-t/\tau_i). \quad (2.26)$$

В общем случае возбужденное состояние характеризуется двумя процессами – вероятностями (скоростями) спонтанного излучательного (p_R) и безызлучательного (p_0) переходов. Тогда $p = p_R + p_0$ и длительность возбужденного состояния будет определяться выражением:

$$\tau = 1/p = 1/(p_R + p_0). \quad (2.27)$$

Для *рекомбинационной* люминесценции закон затухания определяется соотношением концентраций рекомбинирующих частиц (электронов и дырок в твердом теле). Рассмотрим два крайних случая.

Пусть мощный импульс возбуждения создает высокие концентрации неравновесных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне кристалла в равных концентрациях $N_e = N_p = N_0$. Если k – константа скорости реакции рекомбинации (постоянная рекомбинации) электронов и дырок, то уравнение убыли частиц в результате рекомбинации запишется следующим образом:

$$dN = -k N_e N_p dt = -k N_0^2 dt. \quad (2.28)$$

Решение дает гиперболический закон (2.30) уменьшения количества электронов и дырок:

$$N = N_0/(N_0 k t + 1), \quad (2.29)$$

а интенсивность люминесценции равна:

$$I(t) = -dN/dt = N_0^2 k / (k t N_0 + 1)^2 = I_0 / (1 + a t)^2. \quad (2.30)$$

Таким образом, при равенстве концентрации создаваемых при возбуждении носителей заряда, кинетика затухания люминесценции при их рекомбинации описывается гиперболическим законом.

Поскольку в этом случае $I_0 = N_0^2 k$, а количество генерируемых облучением частиц N_0 прямо пропорционально интенсивности возбуждения $I_{\text{возб}}$, то амплитудное значение люминесценции I_0 квадратично зависит от интенсивности возбуждающих импульсов электронов, $I_0 \approx I_{\text{возб}}^2$.

В силу сложности и разветвленности процессов, приводящих к возникновению свечения, кинетика рекомбинационной люминесценции часто описывается законом Беккереля:

$$I(t) = I_0/(1 + a t)^b, \quad (2.31)$$

где показатель степени b изменяется в пределах: $1 \leq b \leq 2$.

Пусть теперь в твердом теле при фотовозбуждении генерируется небольшое количество неравновесных электронно-дырочных пар, по сравнению с генерацией равновесных носителей, образующихся, например, путем теплового возбуждения. Тогда количество убывающих неравновесных электронов (дырок) после выключений оптического возбуждения будет пропорционально только количеству неравновесных электронов (дырок). Таким образом, люминесценция возникает в результате рекомбинации небольшого количества неравновесных электронов (дырок) с большим количеством дырок (электронов), число которых можно считать постоянным. Тогда в уравнении (2.28) N_p (или N_e) можно принять за константу C и кинетика убыли частиц будет описываться законом

$$dN = -k N C dt, \quad (2.31a)$$

решением которого является зависимость

$$N = N_0 e^{-k N t}, \quad (2.32)$$

где N – концентрация рекомбинирующих электронов или дырок. Интенсивность люминесценции будет равна:

$$I(t) = -dN/dt = N_0 k C \exp(-k C t) = I_0 \exp(-t/\tau). \quad (2.33)$$

Следовательно, затухание люминесценции в данном случае, несмотря на бимолекулярный характер рекомбинационной люминесценции, описывается кинетикой первого порядка.

Такой случай также может реализоваться, когда одного из носителей заряда (электрона или дырки) много больше другого, например $N_e \gg N_p$. Это возможно, например, при наличии ловушек в данном случае для дырок и можно ожидать, что после прекращения возбуждения число свободных дырок окажется много меньше числа свободных электронов, т. к. они почти все захвачены ловушками.

В твердом теле при неселективном возбуждении, например при облучении ускоренными электронами, скорость преобразования энергии возбуждения в энергию излучения может определяться процессами, происходящими внутри дискретных центров свечения, т. е. кинетика затухания люминесценции будет лимитироваться конечной стадией преобразования энергии – внутрицентровыми переходами. Тогда люминесценция, являясь по сути рекомбинационной, также будет описываться кинетикой первого порядка по законам спонтанных переходов в центре свечения.

При измерениях кинетики затухания люминесценции после воздействия короткого возбуждающего импульса за I_0 принимают обычно максимальное (амплитудное) значение интенсивности. В соответствии с выражением (2.33) это значение равно $I_0 = N_0 k C$, а $\tau = 1/kC$, т. е. обе характеристики зависят от C . Если C увеличивается с ростом интенсивности возбуждающего излучения $I_{\text{возб}}$ (N_0 также пропорциональна $I_{\text{возб}}$), то с ростом $I_{\text{возб}}$ интенсивность люминесценции будет пропорциональна $I_{\text{возб}}^2$, а τ обратно пропорционально $I_{\text{возб}}$. Таким образом, в случае рекомбинационной люминесценции с кинетикой затухания первого порядка, амплитудная интенсивность I_0 и τ зависят от $I_{\text{возб}}$ следующим образом:

$$I_0 \sim I_{\text{возб}}^2, \tau \sim 1/I_{\text{возб}}. \quad (2.34)$$

Тушение люминесценции

При фиксированных внешних условиях и значениях параметров возбуждения выход люминесценции является характеристическим параметром вещества. Однако существуют процессы, приводящие к уменьшению выхода люминесценции (тушению). Эти процессы разнообразны по своей природе: выход люминесценции чувствителен к внешним воздействиям, зависит от длины волны возбуждающего света, температуры, концентрации люминесцирующего вещества, присутствия примесей и т. д., и может меняться от 0 до 1. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием различных факторов называют *тушением* люминесценции. Отметим, что в некоторых случаях один фотон поглощающего излучения может породить более одного фотона люминесценции (фотонное умножение), тогда квантовый выход будет больше единицы.

Все механизмы процессов тушения центров свечения можно условно разделить на два вида.

К *первому* относят механизмы тушения, связанные с процессами воздействия на невозбужденные молекулы. Такое тушение может быть связано с образованием нелюминесцирующих комплексов в основном состоянии при увеличении концентрации люминофора в растворе.

Ко *второму* виду относят процессы тушения, обусловленные воздействием на люминесцирующие частицы, находящиеся в возбужденном состоянии. Девозбуждение может происходить в результате передачи энергии возбужденных частиц невозбужденным или преобразования энергии возбуждения молекул в энергию колебания их ядер. После передачи энергии возбужденных частиц невозбужденным последние могут оказаться в излучательном состоянии и в дальнейшем испустить квант света, но с энергией, соответствующей электронным переходам в этой молекуле (частице). Такая люминесценция называется сенсibilизированной.

Концентрационное тушение. При больших концентрациях центров люминесценции в твердом теле или концентрации люминесцирующих молекул в растворе наблюдается эффект концентрационного тушения, т. е. уменьшается вероятность излучательных переходов. Причины уменьшения выхода люминесценции с увеличением концентрации люминесцирующих частиц могут быть следующие.

В случае атомной люминесценции вероятность их девозбуждения увеличивается с ростом концентрации атомов в паре или газе за счет столкновений. Между молекулами в газе или паре также возможны столкновения и энергия возбуждения может переходить в колебательно-вращательную энергию молекул.

В растворах тушение свечения молекул может быть вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава, а с другой – миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным, в том числе к нелюминесцирующим ассоциатам. Этот эффект начинает проявляться с некоторого «порогового» значения концентрации люминесцирующих частиц c_0 .

$$\varphi = \varphi_0 \exp[-\theta(c - c_0)], \quad (2.35)$$

где φ_0 – выход люминесценции при бесконечно малой концентрации люминофора в растворе; θ – постоянная. Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов выход люминесценции вновь достигает максимального значения, указывая на отсутствие сложных физико-химических превращений молекул люминофоров.

В конденсированных средах также присутствуют эффекты концентрационного тушения, которые связаны преимущественно с процессами миграции и передачи энергии возбуждения от одних люминесцирующих частиц другим.

Тушение посторонними веществами. Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых тушителями. Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.

Статическое тушение обусловлено образованием нелюминесцирующего продукта взаимодействия люминофора с тушителем. Частным случаем статического тушения является *концентрационное тушение*, связанное с образованием нелюминесцирующих агрегатов молекул люминофора.

Динамическое тушение происходит за счет передачи энергии от электронно-возбужденных молекул люминофора к частицам тушителя в результате случайных столкновений. Как для статического, так и для

динамического тушения степень тушения люминесценции выражается уравнением Штерна–Фольмера:

$$\varphi/\varphi_n = 1 + Kn, \quad (2.36)$$

где φ и φ_n – выходы люминесценции в отсутствии и в присутствии тушителя; K – константа тушения; n – концентрация тушителя. В случае статического тушения константа K равна константе устойчивости p нелюминесцирующего комплекса, а в случае динамического тушения она определяется константами скоростей различных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул люминофора.

Температурное тушение. Повышение температуры вызывает уменьшение выходов люминесценции. Это может быть связано с безызлучательной дезактивацией электронно-возбужденных состояний. Чаще всего анализ процессов тушения производят на основе рассмотрения внутренних процессов в центрах свечения. Основой для анализа при стационарных измерениях служат зависимости от температуры значений квантового выхода или интенсивности люминесценции. В процессе нагревания образцов проб при определенных температурах наблюдается уменьшение квантового выхода с повышением температуры, т. е. тушение. В случае импульсного люминесцентного анализа исследуют также температурные зависимости постоянных затухания люминесценции τ , амплитудных значений интенсивностей (интенсивностей в момент достижения максимального значения) I_0 , а также высвеченных светосумм $S = \tau I_0$.

Рассмотрим причины тушения свечения, обусловленные наличием излучательных и безызлучательных переходов внутри центров свечения. Наиболее наглядно это можно сделать, используя адиабатические потенциальные кривые. Такое рассмотрение обосновано только тогда, когда точно известно, что тушение обусловлено внутрицентровыми процессами, а не процессами возбуждения.

На рис. 2.9 показаны три варианта адиабатических потенциальных кривых для основного и возбужденного состояний молекулы, соответствующие трем видам температурного тушения.

Пусть молекула совершает колебательные движения между точками A и B около положения равновесия. В невозбужденном состоянии I она обладает запасом колебательной энергии, соответствующим колебательному уровню A_1B_1 (рис. 2.9, *a*). Согласно принципу Франка–Кондона наиболее вероятными являются переходы из крайних точек. Если переход осуществляется из точки A_1 , то электрон перейдет на электронно-колебательный уровень A_2B_2 возбужденного состояния II. После колебательной релаксации и теплового возбуждения молекула может оказаться в состоянии с энергией, превышающей уровень правой

части потенциальной кривой II. Следовательно, при повышении температуры может произойти разрыв связи и диссоциация молекулы на атомы. Обратного излучательного перехода не произойдет, т. е. будет наблюдаться температурное тушение люминесценции.

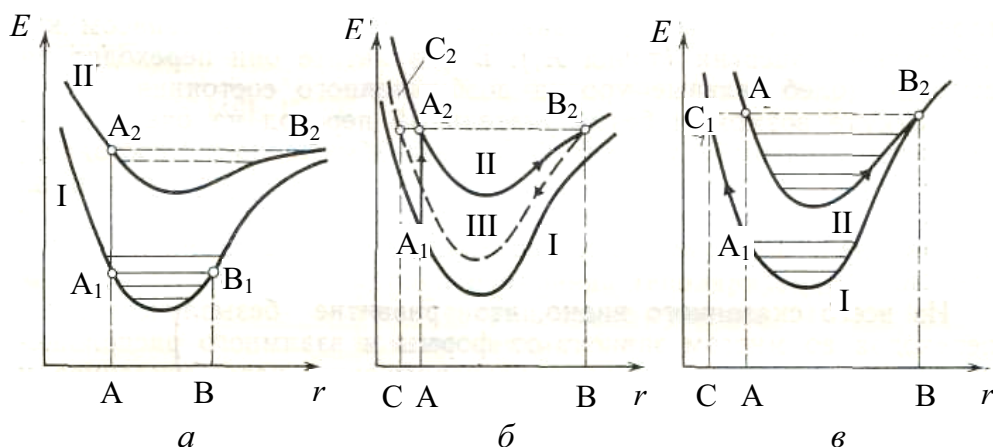


Рис. 2.9. Схемы, поясняющие возникновение температурного тушения люминесценции молекул [11]: а) диссоциация молекул при возбуждении; б) переход молекул в новую модификацию; в) безызлучательный переход молекул в невозбужденное состояние; I, II, III – потенциальные кривые соответственно невозбужденного, возбужденного и модифицированного электронных состояний молекул

На рис. 2.9, б кривые возбужденного состояния II и модифицированного состояния III молекулы расположены так, что они пересекаются в точке B_2 . В этом случае, поглощая кванты возбуждающего света, молекула переходит из точки A_1 в точку A_2 состояния II. При этом через точку B_2 может происходить безызлучательный переход молекулы из состояния II в состояние III, что также приводит к температурному тушению люминесценции.

На рис. 2.9, в изображен случай пересекающихся потенциальных кривых невозбужденного I и возбужденного II состояний. При повышении температуры возбуждающий свет поглощается молекулами, обладающими значительным запасом колебательной энергии. В результате они переходят на высокие колебательные уровни возбужденного состояния (точка A_2), из которых возможен безызлучательный переход на более высокий колебательный уровень C_1B_2 невозбужденного состояния I, также приводящий к температурному тушению флуоресценции. Избыток колебательной энергии в этом случае передается окружающей среде.

Таким образом, механизм безызлучательных переходов во многом зависит от формы и взаимного расположения потенциальных кривых, характеризующих невозбужденное и возбужденное состояния исследуемой молекулы.

двух молекул. Форма потенциальных кривых может существенно изменяться при сильных воздействиях на молекулы. Следует отметить, что в случае рекомбинационной люминесценции существует множество конкретных способов (механизмов), по которым может происходить температурное тушение свечения. Их выяснение составляет одну из задач люминесцентного анализа.

В общем случае возбужденное состояние определяется двумя величинами: вероятностями спонтанного и безызлучательного переходов. С формальной точки зрения температурное тушение люминесценции происходит потому, что при увеличении температуры повышается вероятность безызлучательных переходов, в результате которых энергия тратится, в конечном счете, на возбуждение колебаний (в тепло). Если через p_R обозначить вероятность спонтанного излучения света, которая не зависит от температуры, а через p_0 – вероятность безызлучательного перехода, то относительная интенсивность свечения I будет пропорциональна отношению:

$$\frac{I}{I_0} \approx \varphi = \frac{p_R}{p_R + p_0}, \quad (2.37)$$

которое называют выходом люминесценции. Здесь $(p_R + p_0)$ – вероятность излучательных и безызлучательных переходов; I_0 – интенсивность свечения в отсутствие тушения, т. е. интенсивность при низких температурах, когда $\tau = \tau_R$.

По Мотту, если энергия возбужденного состояния центра такова, что достигает точки пересечения двух состояний, то возможен безызлучательный переход центра из возбужденного в основное состояние. Этому случаю в точности соответствует схема на рис. 2.9, в. Для осуществления безызлучательного перехода требуется энергия активации E . В соответствии с больцмановским характером процесса, вероятность достижения точки пересечения конфигурационных кривых по колебательным уровням, т. е. скорость безызлучательных переходов центра равна:

$$p_0 = v_0 \cdot \exp(-E/kT); \quad (2.38)$$

$$p = p_R + p_0 = 1/\tau_R + 1/\tau_0 = 1/\tau; \quad p_0 = 1/\tau_0; \quad p_R = 1/\tau_R, \quad (2.39)$$

где τ_R – постоянная излучательного распада центра свечения (низкотемпературный предел постоянной скорости переходов или радиационное время жизни); k – постоянная Больцмана; v_0 – частотный фактор (эффективная частота колебаний); E – энергия активации, имеющая в данном случае смысл величины барьера для термоактивированного перехода из возбужденного состояния в основное через точку пересечения конфигурационных кривых, соответствующих этим состояниям (рис. 2.9).

Тогда температурная зависимость выхода люминесценции для механизмов температурного тушения, показанных на рис. 2.9, будет описываться выражением:

$$\varphi = \frac{\tau}{\tau_R} = \frac{1}{1 + (\tau_R / \tau_0) \exp(-E / kT)}. \quad (2.40)$$

Температурные зависимости $\tau(T)$ и $I(T)$ будут равны, соответственно:

$$\tau(T) = [1/\tau_R + \nu_0 \exp(-E/kT)]^{-1}; \quad (2.41)$$

$$I(T) = I_0 \cdot \tau(T) / \tau_R = I_0 [1 + \tau_R \nu_0 \exp(-E/kT)]^{-1}. \quad (2.42)$$

Энергия активации E может быть определена из температурной зависимости $\tau(T)$ или $I(T)$

Формула Мотта (2.42) для интенсивности излучения используется при стационарных измерениях, когда фиксируются только значения $I(T)$ при разных температурах. При измерениях с временным разрешением при разных температурах регистрируется изменение со временем интенсивности люминесценции, центров возбужденных за время действия импульса. В этом случае в качестве $I_0(T)$ используют максимальное (амплитудное) значение интенсивности. Произведение

$$S = I_0(T) \tau(T) \quad (2.43)$$

обычно называют высвеченной светосуммой. Этой характеристике соответствует интенсивность $I(T)$, определяемая при стационарных измерениях, когда время измерения много больше $\tau(T)$. Таким образом, в импульсных измерениях можно по отдельности измерить температурные зависимости $I_0(T)$ и $\tau(T)$ – появляются дополнительные возможности для анализа процессов свечения, основанные на этих зависимостях.

2.3. Люминесценция атомов и молекул

Люминесценция атомов

Этот вид люминесценции используется в атомно-спектральном анализе, который получил название атомно-флуоресцентная спектроскопия. Аналитическим сигналом служит интенсивность свечения, соответствующая оптическому диапазону спектра. Название «флуоресценция» обусловлено тем, что фиксируются разрешенные правилами отбора излучательные переходы, обладающие малым временем затухания (жизни) τ . Для атомов характерны дискретные спектры, состоящие из отдельных спектральных линий (линейчатые спектры). Наиболее богаты линиями оптические спектры атомов. Количество спектральных линий в них растет по мере увеличения числа электронов на внешних электронных оболочках. Главное достоинство метода атомно-флуоресцентной спектроскопии –

самая высокая среди методов оптической атомной спектроскопии *селективность*, обусловленная исключительной простотой спектров атомной флуоресценции и, в связи с этим, отсутствием наложения спектральных линий различных элементов.

Ширины спектральных линий не являются бесконечно узкими из-за их уширения вследствие размытия уровней. Причины естественного уширения уровней – принцип неопределенности Гейзенберга. Кроме того, линии уширяются за счет эффекта Доплера и ударного уширения, поэтому при высоких температурах линии становятся более широкими. Таким образом, линия характеризуется максимальной интенсивностью $I_{\text{макс}}$, положением длины волны $\lambda_{\text{макс}}$ или частоты $\nu_{\text{макс}}$ максимума, а также полушириной $\Delta\nu$, равной разности частот (или энергий $\Delta h\nu$) на высоте линии (см. рис. 2.12).

Ввиду того, что атомно-флуоресцентный анализ, как и другие методы оптической атомной спектроскопии, для получения вещества в атомарном состоянии требует высокой температуры, величины квантовых выходов ϕ_k , как правило, крайне малы из-за температурного тушения. В этом случае необходимо использовать как можно более мощные источники возбуждения. Поэтому этот метод сейчас развивается, в основном, в лазерном варианте – лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия.

Типы флуоресцентных переходов. Существуют пять основных типов атомно-флуоресцентных переходов, которые приведены на рис. 2.10 в возможных вариациях [24].

Резонансная флуоресценция имеет место, когда процессы возбуждения и излучения связаны с одними и теми же нижними и верхними уровнями. Интенсивность ее излучения, как правило, значительно выше, чем для других переходов, поэтому большинство аналитических измерений основано на использовании именно этих резонансных линий. На рис. 2.10: *a* и *b* – резонансная и «возбужденная» резонансная флуоресценция.

Прямая линейчатая флуоресценция. Этот тип свечения реализуется в том случае, когда в процессах возбуждения и излучения участвует один и тот же верхний уровень. На рис. 2.10: *в* – стоксова прямая линейчатая флуоресценция; *г* – «возбужденная» стоксова прямая линейчатая флуоресценция; *д* – антистоксова прямая линейчатая флуоресценция; *е* – «возбужденная» антистоксова прямая линейчатая флуоресценция;

Ступенчатая флуоресценция. Если различные верхние уровни принимают участие в процессах возбуждения и излучения, то такое явление называется *ступенчатой флуоресценцией*. На рис. 2.10: *ж* – стоксова ступенчатая флуоресценция; *з* – «возбужденная» стоксова ступенчатая флуоресценция; *и* – антистоксова ступенчатая флуоресценция; *к* – «возбужденная» антистоксова ступенчатая флуоресценция; *л* – стоксова или

антистоксова ступенчатая флуоресценция при термической активации (в зависимости от того, короче или длиннее длина волны поглощенного излучения, чем длина волны флуоресценции); m – «возбужденная» стоксова или антистоксова ступенчатая флуоресценция при термической активации (в зависимости от того, короче или длиннее длина волны поглощенного излучения, чем длина волны флуоресценции).

Сенсибилизированная флуоресценция происходит, когда одна частица, называемая донором, после возбуждения передает энергию атому такой же или другой частицы, называемой акцептором, который и испускает фотоны (люминесцирует). На рис. 2.10: n – сенсибилизированная флуоресценция (D – донор; D^* – возбужденный донор; A – акцептор; A^* – возбужденный акцептор; $h\nu_B$ – возбуждающее излучение; $h\nu_\Phi$ – флуоресценция).

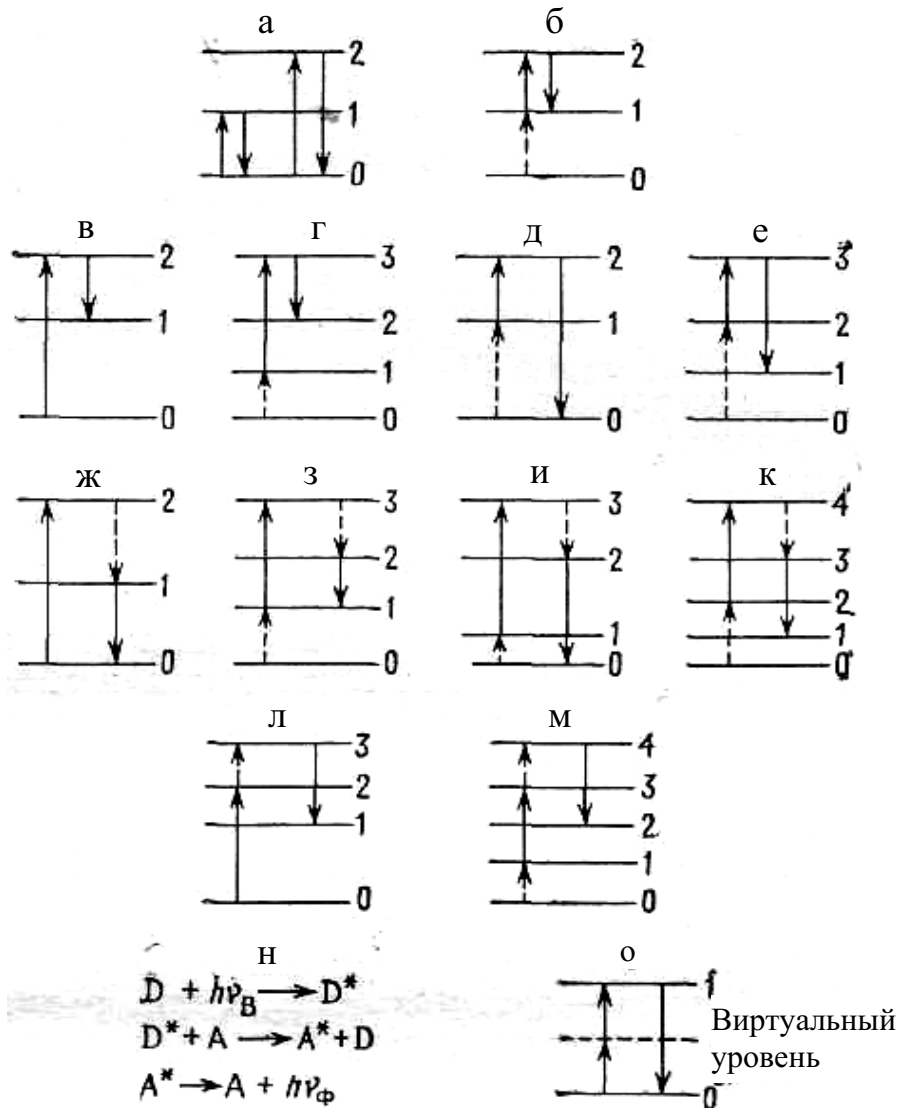


Рис. 2.10. Типы атомно-флуоресцентных переходов [24]

Многофотонная флуоресценция имеет место тогда, когда атомы возбуждаются при поглощении двух или более фотонов, а излучают с испусканием одного фотона. На рис. 2.10: *о* – двухфотонное возбуждение флуоресценции (многофотонные процессы, в которых участвует более двух фотонов, еще менее вероятны, чем двухфотонный процесс).

Вспомним, что если энергия возбуждающего фотона *больше*, чем энергия фотона флуоресценции, такая флуоресценция называется *стоксовой*, если энергия фотона флуоресценции больше энергии возбуждающего фотона – *антистоксовой*. Если возбуждение и флуоресценция связаны с переходами только между возбужденными уровнями, то процесс флуоресценции называют «*возбужденным*». Если после радиационного возбуждения имеет место возбуждение за счет столкновений, такой процесс называется *термически активированным*.

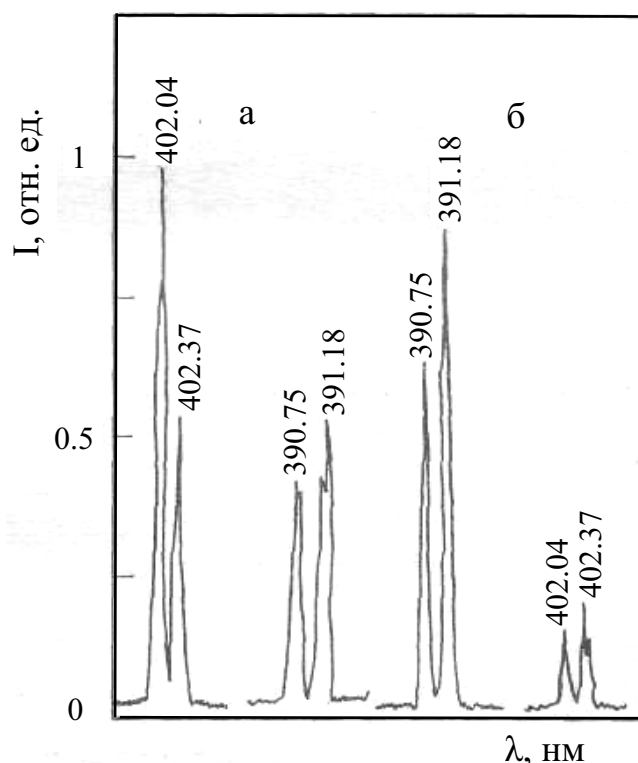


Рис. 2.11. Атомно-флуоресцентные переходы в атоме скандия [24]

Люминесценция молекул

В средней и ближней ИК зонах, УФ и видимой областях у молекул наблюдаются спектры, состоящие не из линий, как у атомов, а из достаточно широких структурированных или бесструктурных полос. Для простых молекул характерны дискретные полосатые спектры, состоящие из относительно узких полос со сложной линейчатой структурой. У сложных молекул наблюдаются широкие сплошные полосы, не

обладающие линейчатой структурой. Появление полос в молекулярных спектрах связано с существованием в молекуле трех видов движения: электронного, колебательного и вращательного.

При изменении энергетического состояния электронов у молекулы одновременно изменяются и колебательная, и вращательная энергии, поэтому, вместо только электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы. Частоты линий, отвечающие этим переходам, будут равны $\nu_{евт} = \nu_e + \nu_v + \nu_r$. Поскольку число линий велико, то электронно-колебательно-вращательный спектр может принимать вид широких полос. Электронные спектры испускания наблюдаются в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра. Спектры молекул в радиочастотном диапазоне и дальней зоне ИК области имеют линейчатый характер, т. к. в этих областях поглощение обусловлено только переходами между колебательно-вращательными уровнями.

В зависимости от степени перекрывания колебательно-вращательных составляющих контур электронно-колебательно-вращательной спектральной полосы может быть гладким колоколообразным или обнаруживать тонкую структуру (рис. 2.12). Полосу без разрешенной тонкой структуры принято характеризовать, как и спектральную линию, тремя параметрами: частотой в максимуме полосы $\nu_{\text{макс}}$ (длиной волны $\lambda_{\text{макс}}$, энергией $h\nu_{\text{макс}}$); значением максимальной (пиковой) интенсивности $I_{\text{макс}}$; полушириной $\Delta\nu$ (энергий $\Delta h\nu$). Ширина полос в колебательно-вращательном спектре может достигать нескольких десятков обратных сантиметров, а в электронном – нескольких тысяч обратных сантиметров.

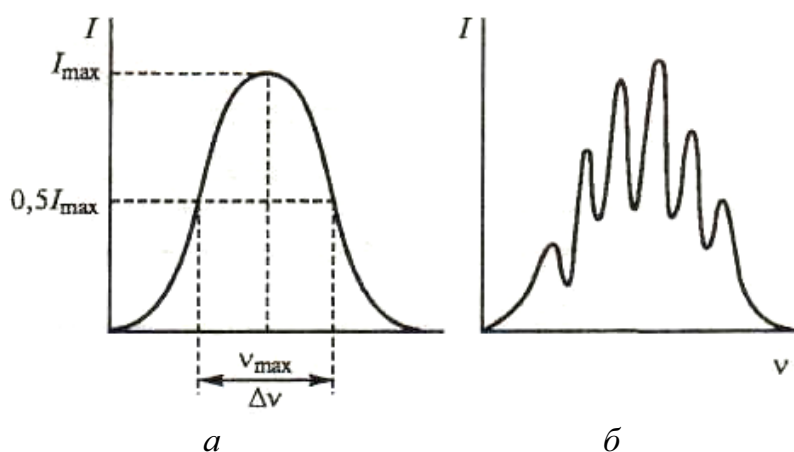


Рис. 2.12. Формы полос в молекулярных спектрах:
а – гладкая; б – с разрешенной тонкой структурой

По длительности и спектральному составу молекулярную люминесценцию можно разделить на *кратковременную* и *замедленную флуоресценцию*

цию и фосфоресценцию. Ясно, что увеличение длительности люминесценции в молекулах следует искать в их электронном строении. Долгое время для объяснения увеличения затухания люминесценции использовали представления о существовании метастабильных уровней. Вероятность излучательных переходов с этих уровней мала, поэтому под действием различных факторов, например температуры, становился возможным переход на излучательные уровни с последующим испусканием кванта излучения (см. рис. 2.4). Такие процессы реальны и присутствуют во многих центрах.

Льюис и Теренин [11] предположили, что в качестве таких метастабильных уровней могут выступать триплетные состояния молекул. В основе объяснений закономерностей люминесценции лежит возможность существования неодинакового направления спинов на различных молекулярных орбиталях.

Основное состояние почти всех молекул с четным числом электронов таково, что молекулярные орбитали заполнены парами электронов, которые, согласно принципу Паули, имеют противоположно направленные спины. Следовательно, результирующее спиновое квантовое число молекул в основном состоянии равно нулю $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, а мультиплетность $g = 2S + 1 = 1$, т. е. основное состояние синглетное – его обычно обозначают S_0 .

Когда при поглощении кванта света один из электронов переходит на верхнюю орбиталь, направление его спина может либо сохраниться, либо в возбужденном состоянии (хотя и с низкой вероятностью) измениться на противоположное. В первом случае электрон оказывается в возбужденном синглетном S_1 состоянии (см. схему 2.14), т. к. суммарное спиновое квантовое число равно нулю.

Во втором случае (параллельная ориентация спинов) результирующее спиновое квантовое число возбужденного состояния $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, мультиплетность $g = 2S + 1 = 3$, т. е. молекула будет находиться в триплетном (T) состоянии. Проекция спина этого состояния может принимать три значения: $+1, 0, -1$. Эти три значения спинового квантового числа соответствуют разным энергиям. Расщепление на три компонента триплета происходит в магнитном поле, а в его отсутствие в результате взаимодействия спинового и орбитального момента движения.

Таким образом, молекула после возбуждения может оказаться в двух разных состояниях: синглетном или триплетном. Отметим, что могут присутствовать и более высокоэнергетические синглетные и триплетные состояния S_2, T_2 и др. Между S и T состояниями возможны излучательные и безызлучательные переходы.

В соответствии с правилами отбора, *излучательные* переходы осуществляются только между состояниями одинаковой мультиплетности:

синглет-синглетные ($S-S$) и триплет-триплетные ($T-T$) переходы. Излучательные переходы на схемах обычно обозначают сплошными стрелками. Разрешенные синглет-синглетные излучательные переходы имеют длительность $\approx 10^{-10} \dots 10^{-7}$ с и относятся к *флуоресценции*.

Однако с излучением квантов могут осуществляться также запрещенные $T_1 \rightarrow S_0$ переходы. Такие переходы называются интеркомбинационными. В общем случае *интеркомбинационные квантовые переходы в атомных системах – квантовые переходы между состояниями системы, сопровождающиеся изменением ее полного спина S ($\Delta S \neq 0$)*. В данном конкретном случае к *интеркомбинационным* квантовым переходам относятся переходы между уровнями энергии с *разной мультиплетностью*. В случае излучательного интеркомбинационного $T_1 \rightarrow S_0$ перехода запрет снимается магнитными взаимодействиями, причем основную роль при этом играет *спин-орбитальное взаимодействие*. В отличие от разрешенного перехода длительность интеркомбинационного излучательного перехода в молекулах может составлять $10^{-4} \dots 10^{-2}$ с. Такой излучательный интеркомбинационный переход и приводит к возникновению *фосфоресценции* (длительного свечения) в молекулах.

Излучательный переход из триплетного T_1 состояния может реализоваться также по механизму замедленной флуоресценции. В этом случае спектр излучения идентичен спектру флуоресценции, возникающей в результате разрешенного $S_1 \rightarrow S_0$ перехода, но характеризуется длительностью, свойственной фосфоресценции. Один из механизмов ее возбуждения можно представить следующим образом (см. рис. 2.14). Молекулы, находящиеся на нулевом ($r = 0$) колебательном уровне триплетного состояния T_1 , за счет внутренней колебательной энергии, а также тепловой энергии, сообщенной извне, переходят на более высокие колебательные уровни этого состояния. В дальнейшем с колебательных уровней $r \geq 3$, вследствие интеркомбинационной конверсии, может произойти переход в первое возбужденное синглетное состояние S_1 . Такой переход показан горизонтальной волнистой стрелкой на рисунке. Из этого состояния после релаксации по колебательным уровням до нижайшего состояния (на нулевой колебательный уровень) происходит излучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$.

Концентрация молекул на возбужденном колебательном уровне T_1^* , с которого происходит интеркомбинационная конверсия $T_1^* \rightsquigarrow S_1$, определяется больцмановским процессом с энергией активации $\Delta E = \Delta E_{ST}$ и равна:

$$N_1^* = N_1 \exp(-\Delta E_{ST}/kT), \quad (2.44)$$

где ΔE_{ST} – энергетическое расстояние между уровнями S_1 и T_1 . Константа скорости реакции термической активации k_{TA} равна:

$$k_{TA} = k_{TS} \exp(-\Delta E_{ST}/kT), \quad (2.45)$$

где k_{TS} – константа скорости $T_1^* \rightsquigarrow S_1$ конверсии.

Таким образом, длительность замедленной люминесценции определяется скоростью теплового больцмановского процесса перевода электрона на возбужденные колебательные уровни триплетного состояния и скоростью интеркомбинационной конверсии. Длительность интеркомбинационной конверсии, за счет запрета этого перехода по спине, составляет величину около $10^{-9} \dots 10^{-7}$ с. При низких температурах длительность такой люминесценции, безусловно, лимитируется больцмановским процессом. По сравнению с флуоресценцией и фосфоресценцией, ее интенсивность невелика, но с повышением температуры растет, достигая максимального значения.

При *безызлучательных* процессах, которые на схемах обозначаются волнистыми линиями, избыток электронной или колебательной энергии переходит в тепло. Существует два типа безызлучательных переходов. Первый – внутримолекулярный между электронными состояниями одной мультиплетности: синглет-синглетный ($S \rightsquigarrow S$) и ($T \rightsquigarrow T$) триплет-триплетный. Такие переходы называют внутренней конверсией. Длительность внутренней конверсии составляет $10^{-10} \dots 10^{-13}$ с.

Второй тип безызлучательных переходов – переходы между уровнями энергии с разной мультиплетностью, т. е. между синглетными и триплетными состояниями молекулы ($S \rightsquigarrow T$, $T \rightsquigarrow S$) в результате интеркомбинационной конверсии. Для качественного объяснения механизма безызлучательных переходов при интеркомбинационной конверсии удобно воспользоваться адиабатическими потенциальными кривыми синглетных и триплетных состояний, которые показаны на рис. 2.13.

Интеркомбинационная конверсия $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Предположим, что потенциальные кривые первых возбужденных синглетного S_1 и триплетного T_1 состояний пересекаются в некоторой точке B , т. е. интеграл перекрывания колебательных волновых функций двух состояний (см. рис. 2.13) велик. Тогда при наличии спин-орбитального взаимодействия и достаточного запаса колебательной энергии часть времени молекула может проводить на колебательных уровнях состояния S_1 , а часть – на изоэнергетических колебательных уровнях состояния T_1 . В дальнейшем в результате колебательной релаксации молекула может оказаться на нулевом ($r = 0$) колебательном уровне триплетного состояния T_1 и остаться в триплетном состоянии. Время колебательной релаксации триплетных и синглетных состояний происходит за период времени около 10^{-13} с.

Точка B является точкой поворота колебаний ядер обоих состояний S_1 и T_1 , в этой точке они имеют одинаковую конфигурацию ядер, нуле-

вую кинетическую энергию и равные потенциальные энергии. Для того, чтобы молекула оказалась в состоянии T_1 ($r = 0$), необходима переориентация спина в точке B . Таким образом, единственное различие между интеркомбинационной и внутренней конверсией – необходимость переориентации спина для интеркомбинационного процесса.

Безызлучательный переход $T_1 \rightsquigarrow S_0$ осуществляется по такому же механизму, но длительность этого процесса гораздо больше, чем $S_1 \rightsquigarrow T_1$ конверсия и составляет $10^{-2} \dots 10^2$ с. Это, возможно, связано с разницей энергетических зазоров между состояниями T_1-S_0 и S_1-T_1 . Разница энергий между уровнями T_1 и S_0 больше, поэтому и время осуществления конверсии больше. Отметим, что для осуществления безызлучательных переходов нет необходимости в классическом пересечении поверхностей потенциальной энергии, т. к. переходы из одного электронного состояния в другое могут происходить за счет туннельных процессов.

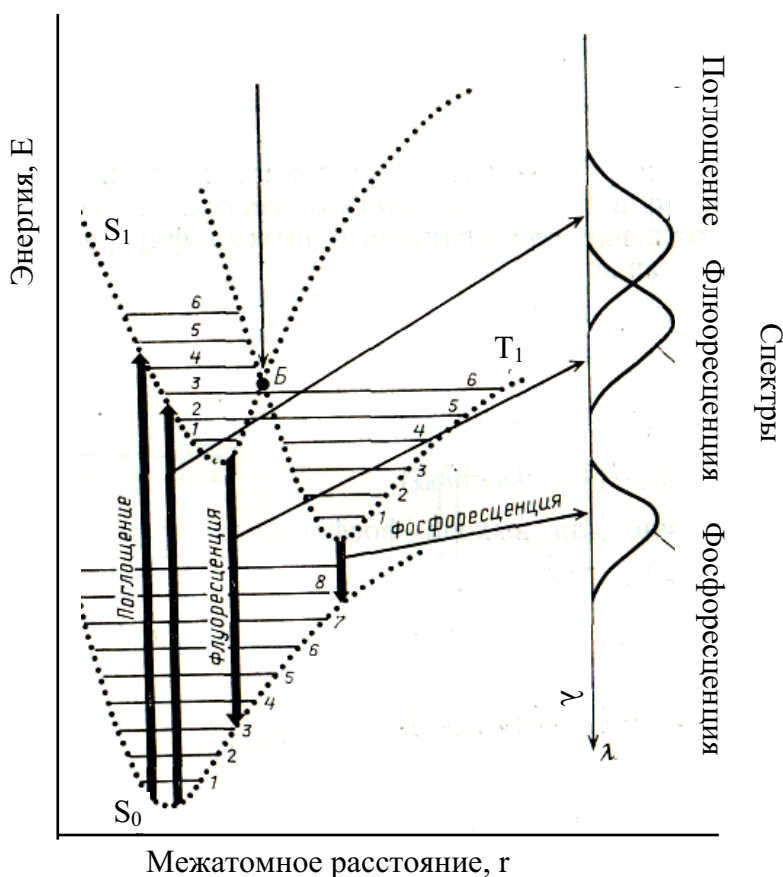


Рис. 2.13. Переходы между кривыми потенциальной энергии электронно-возбужденного и основного состояний двухатомной молекулы [11]

Таким образом, процессы, вызывающие появление различных видов излучательных и безызлучательных переходов, можно описать следующими реакциями, которые начинаются с перевода электрона на раз-

личные возбужденные синглетные уровни при возбуждении светом молекулы вещества:

$h\nu_0 + S_0 \rightarrow S_1$ – возбуждение;

$S_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{тепловая энергия}$ – внутренняя конверсия;

$S_1 \rightsquigarrow T_1 + \text{тепловая энергия}$ – интеркомбинационная конверсия;

$T_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{тепловая энергия}$ – интеркомбинационная конверсия;

$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фос}}$ – фосфоресценция;

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фл}}$ – флюоресценция;

$T_1 + \text{тепловая энергия} \rightsquigarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фл}}$ – замедленная флюоресценция.

Процессы, соответствующие этим реакциям показаны на рис. 2.14. Основное состояние молекулы с четным числом электронов – синглетное – S_0 . В этом состоянии энергия молекулы минимальна, все электроны спарены, а их спины антипараллельны. Поглощение фотона с энергией E_1 сопровождается переходом электрона за время $\sim 10^{-15}$ с на возбужденный синглетный уровень S_1 без изменения спина. После возбуждения молекула обладает некоторым избытком колебательной энергии, поэтому электрон находится на одном из верхних колебательных уровней (на рис. 2.14 – на уровнях $r = 1, 2, 3, \dots$) синглетного состояния S_1 .

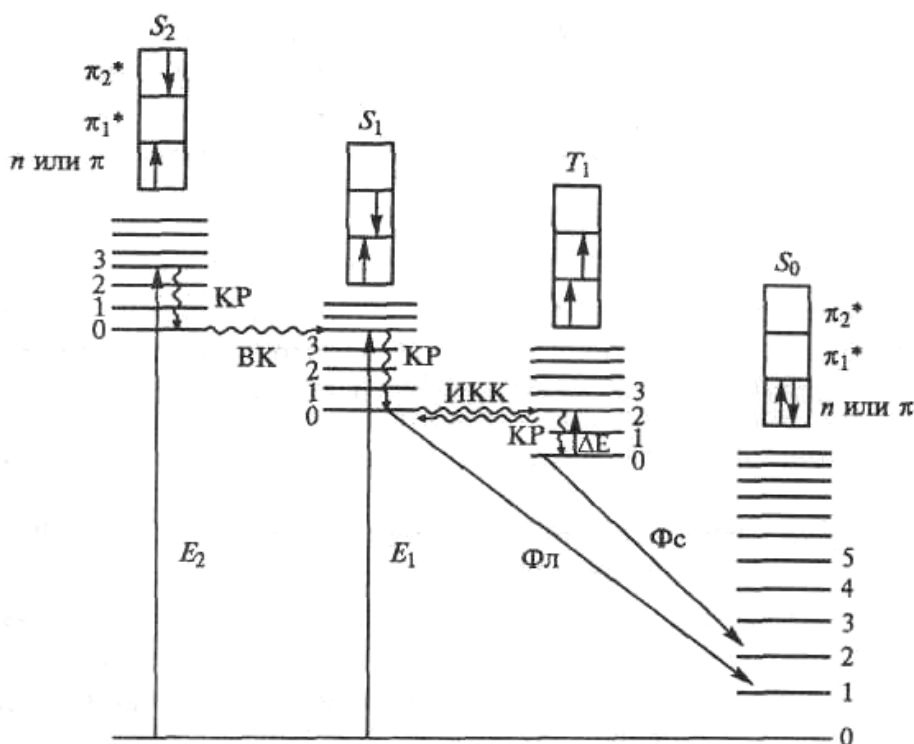


Рис. 2.14. Диаграмма энергетических уровней и электронных переходов в молекуле:

S_0 – основное синглетное состояние;

S_1 и S_2 – первое и второе возбужденные синглетные состояния;

T_1 – триплетное состояние; $\downarrow\uparrow$ – излучательные переходы;

\rightsquigarrow – безызлучательные переходы; E_1 и E_2 – энергии поглощенных фотонов [9]

В результате последующей колебательной релаксации молекула быстро теряет избыток энергии возбуждения в виде тепла и попадает на нулевой колебательный уровень состояния S_1 ($r = 0$). Если энергия поглощенного фотона равна E_2 , то она может оказаться достаточной для перевода молекулы на более высокий синглетный уровень S_2 . Из этого состояния за время $\sim 10^{-10} \dots 10^{-13}$ с в результате внутренней конверсии, обусловленной перекрыванием колебательных уровней, и колебательной релаксации, молекула может, как и в первом случае, оказаться на нижнем колебательном уровне состояния S_1 .

Флуоресценция возникает в результате последующих переходов с нулевого колебательного уровня S_1 на различные колебательные уровни основного невозбужденного состояния S_0 . Ее длительность может составлять $10^{-10} \dots 10^{-7}$ с, а энергия фотонов быть меньше энергии фотонов поглощения. Поскольку состояние S_1 отделено от основного состояния S_0 значительным энергетическим интервалом, безызлучательная дезактивация энергии за счет внутренней конверсии и колебательной релаксации затруднена.

Если электрон возбужденной молекулы изменит свой спин, то она окажется в триплетном состоянии T_1 . Его энергия ниже энергии синглетного состояния S_1 . Безызлучательный интеркомбинационный переход между синглетным интеркомбинационным и триплетным T_1 состояниями за время $10^{-9} \dots 10^{-7}$ с может конкурировать с флуоресценцией и даже полностью подавлять ее. Молекула, перешедшая в результате интеркомбинационной конверсии на возбужденный колебательный уровень триплетного состояния, быстро релаксирует до самого низшего колебательного состояния T_1 . При определенных условиях (обычно при низких температурах, в отсутствие парамагнитных молекул) оказывается возможным запрещенный переход с уровня T_1 на уровень S_0 с излучением фотонов фосфоресценции. Это излучение имеет длительность $10^{-4} \dots 10^{-2}$ с, а энергия излучаемых фотонов меньше энергии фотонов флуоресценции.

Относительное расположение спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции (замедленной флуоресценции) показана на рис. 2.14. Соотношение между излучательными и безызлучательными переходами зависит от конкретного электронного строения молекул.

2.4. Люминесценция кристаллов

В кристаллах различают два вида люминесценции: собственная и люминесценция примесей или дефектов структуры.

Остановимся вначале на собственной люминесценции. К этому типу отнесем межзонную, внутризонную, а также экситонную люминесценции. В свою очередь, межзонная люминесценция может возникать в результате

рекомбинации электрона зоны проводимости с дыркой валентной зоны или в результате электронных переходов между валентными зонами. Характер как собственной, так и примесной люминесценции имеет свои специфические особенности в материалах различных типов.

***Собственная люминесценция,
обусловленная переходами «зона проводимости – валентная зона»***

Для собственной люминесценции кристаллов основные закономерности излучательных переходов изучены менее обстоятельно, чем для примесной люминесценции. Первое упоминание о возможности не связанных с дефектами или примесями собственных свечений твердых тел содержится в работе Рэндола [10, 12, 16]. К настоящему времени удалось обнаружить и обосновать существование собственной люминесценции полупроводников, молекулярных, атомарных и ионных кристаллов. Для многих полупроводников обнаружили линейчатое излучение экситонов большого радиуса – экситонов Ванье. После тщательной очистки молекулярных кристаллов в них также обнаружена линейчатая люминесценция экситонов. Рассмотрена собственная люминесценция атомарных кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe. В ионных кристаллах подробно изучены особенности узкополосной и широкополосной люминесценции сосуществующих свободных и автолокализованных экситонов.

Наиболее значима люминесценция, возникающая при рекомбинации «зона – зона» для полупроводниковых кристаллов. Некоторые процессы, приводящие к созданию неравновесных носителей в зонах в процессе возбуждения, описаны в разделе 1.3. Свечение, как правило, возникает при рекомбинации термализованных носителей заряда. В полупроводниковых кристаллах, как и в поглощении, существуют прямые и непрямые излучательные переходы. Форма полосы излучения, положение ее максимума, интенсивность свечения при рекомбинации «зона – зона» определяются характером оптических переходов (прямые или непрямые), спектральной зависимостью коэффициента поглощения на краю поглощательных переходов «зона – зона», способом возбуждения, от которого зависит вид функции распределения по глубине образца созданных электронно-дырочных пар. Вид спектра излучения полностью определяется реабсорбцией испускаемого излучения.

Прямые переходы. Прямая излучательная рекомбинация электронов и дырок наиболее вероятна, когда после релаксации носителей заряда волновые векторы электрона и дырки одинаковы ($k_e = k_p$). Такой случай реализуется, когда минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны приходится на центр зоны Бриллюэна, т. е. при $k = 0$ (см. рис. 1.7). Следует подчеркнуть, что прямые излучательные перехо-

ды можно достаточно легко наблюдать только в очень чистых кристаллах. Для межзонной люминесценции при прямых переходах эта зависимость имеет максимум при энергии, несколько большей энергии, соответствующей краю поглощения. Спектр излучения $I(h\nu)$ при прямых переходах у края собственного поглощения полупроводника при фотонном возбуждении полностью определяется спектральной зависимостью коэффициента поглощения в этой области и в первом приближении может быть описан выражением:

$$I(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.46)$$

где B – постоянная. При таком способе возбуждения, из-за высокого коэффициента поглощения, генерация и рекомбинация происходят в тонком приповерхностном слое кристалла. Из этой формулы следует, что интенсивность излучения при рекомбинации свободных носителей заряда носит пороговый характер и спектр излучения лежит в области энергий $h\nu > E_g$. С увеличением температуры, а также при возрастании энергии возбуждения, заполняются более высокие состояния в зоне проводимости, что может привести к появлению в спектре люминесценции высокоэнергетического «хвоста».

Непрямые переходы. В полупроводнике с непрямой запрещенной зоной поглощение света происходит с поглощением или излучением фонона, которые обеспечивают сохранение квазиимпульса (рис. 2.16). По этой причине спектр люминесценции может измениться. Наиболее вероятным процессом является эмиссия фонона, поэтому при непрямых переходах испускаются фотоны меньших энергий, чем ширина запрещенной зоны и, в соответствии со спектральной зависимостью коэффициентом поглощения для этого случая, интенсивность люминесценции описывается выражением:

$$I(h\nu) = B(h\nu - E_g + E_\phi)^2, \quad (2.46)$$

где E_ϕ – энергия испускаемого фонона.

Если у полупроводника возможны прямые и непрямые переходы, в спектре его излучения наблюдаются две полосы люминесценции. На рис. 2.16 приведен спектр такой собственной люминесценции в германии. Длинноволновая полоса излучения обусловлена непрямой излучательной рекомбинацией из самой низкой долины. Коротковолновая полоса связана с переходами электронов из прямой долины зоны проводимости, которая расположена выше дна самой низкой долины.

При измерении спектров излучения следует учитывать эффекты, связанные с самопоглощением (реабсорбцией) рекомбинационного излучения. Особенно это существенно для межзонной люминесценции, т. к. коэффициент поглощения вблизи края велик (до 10^4 см^{-1})

и резко изменяется с изменением частоты (длины волны). Поэтому наблюдаемый спектр люминесценции может сильно отличаться от истинного. Для устранения искажений вводят поправку на самопоглощение. Если толщина образца l удовлетворяет условию $kl > 1$ (k – коэффициент поглощения), истинная интенсивность рекомбинационного излучения равна:

$$I = kl I_{изм} / (1 - e^{-kl}), \quad (2.46)$$

где $I_{изм}$ – экспериментально измеряемая интенсивность люминесценции. На рис. 2.16 кривая 2 – экспериментальная, а кривая 1 получена из 2 путем введения поправки на неравномерность поглощения излучения в образце в различных участках спектра вблизи края собственного поглощения образца.

Если в рекомбинации участвуют примесные центры с энергетическими уровнями, прилегающими к границам зон, то примесное излучение вместе с собственным образует достаточно широкую полосу, так называемого, краевого излучения. В этом случае характер рекомбинационного процесса определяется, например, переходом с уровня примеси, расположенного близко к зоне проводимости, в валентную зону.

Рассмотренные случаи относятся к однофононным переходам. Однако возможны также многофононные переходы в рамках правил отбора. В этих случаях спектр расширяется; при этом может проявляться тонкая структура, связанная с, так называемыми, фононными повторениями.

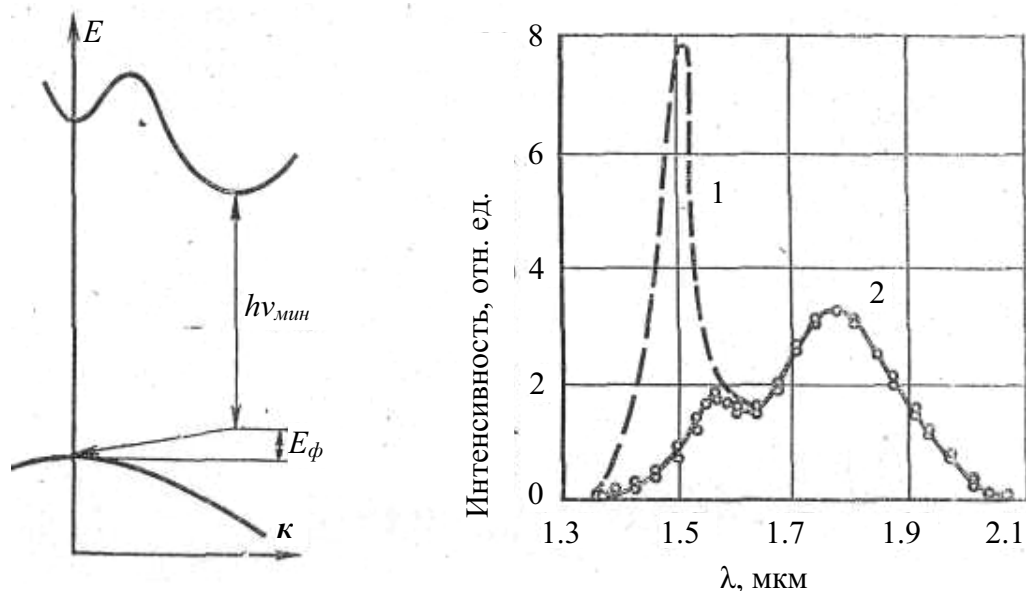


Рис. 2.16. Непрямые излучательные переходы и спектр излучения германия: кривая 2 – экспериментальная; кривая 1 получена из кривой 2 с учетом реабсорбции излучения [28]

Экситонная люминесценция полупроводников

Экситон – связанная электронно-дырочная пара, т. е. квазичастица, которая обладает определенным электронным строением.

Значительные успехи в описании энергетического положения и структуры экситонных уровней в полупроводниках были достигнуты на основе модели эффективной массы. В этой модели экситон рассматривается как электрон и дырка, связанные кулоновским взаимодействием и свободно перемещающиеся по кристаллу. Такое приближение справедливо, когда размеры экситона велики по сравнению с постоянной решетки. Такие экситоны большого радиуса, так называемые, экситоны Ванье создаются в полупроводниковых кристаллах.

Трансляционная масса экситона равна сумме масс электрона и дырки. Если переход вертикален и совершается при $k = 0$ или, в общем случае, при таком значении k , которое одновременно отвечает экстремумам валентной зоны и зоны проводимости (см. рис. 2.18), то получим линейчатые спектры поглощения и испускания. На рис. 2.17 представлена энергетическая схема полупроводникового кристалла в таком приближении. Уровни собственной энергии экситонов являются водородоподобными, причем каждому квантовому состоянию экситона соответствует параболическая зона, описывающая зависимость кинетической энергии экситона от волнового вектора его движения как целого.

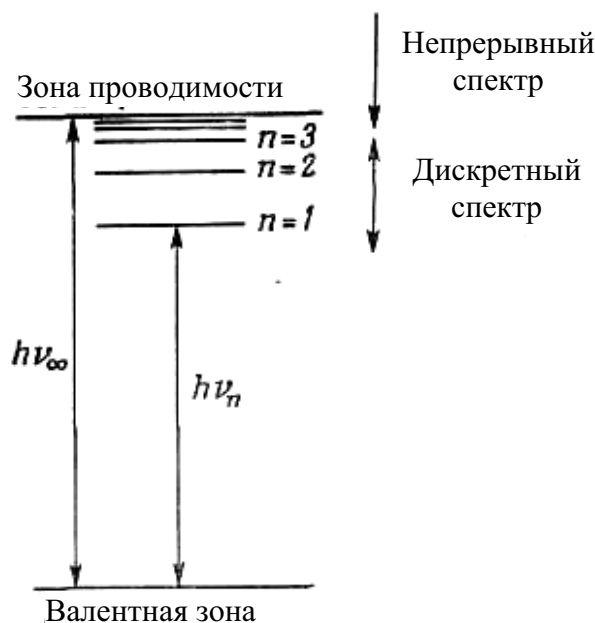


Рис. 2.17. Спектр экситона [10]

Распространение экситона в кристалле рассматривают так же, как распространение дипольной волны. В этом случае, в соответствии

с ориентацией дипольного момента относительно направления волнового вектора для экситонов, как и для любых поляризационных колебаний, можно выделить два типа волн: поперечные и продольные, различающиеся между собой по частоте.

Если, при поглощении фотона или другом способе возбуждения, произошло создание не свободной, а связанной электронно-дырочной пары, то электрон не даст дырке диффундировать. В этом случае появляется возможность излучательной рекомбинации электрона и дырки в связанном состоянии, т. е. возникает люминесценция *свободных* экситонов при их аннигиляции. Возможно также излучение, обусловленное аннигиляцией экситона, связанного с мелким примесным центром (*связанный экситон*). Энергия максимума такой полосы меньше ширины запрещенной зоны на энергию связи экситона $E_{\text{экс}}$, которая обычно составляет несколько миллиэлектронвольт. Свечение свободных и связанных экситонов находится в спектральной области, соответствующей краевому излучению. Поэтому часто к краевому излучению относят именно экситонное свечение.

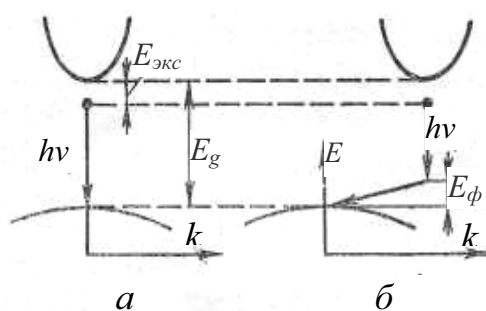


Рис. 2.18. Экситонная рекомбинация: а – прямая; б – непрямая

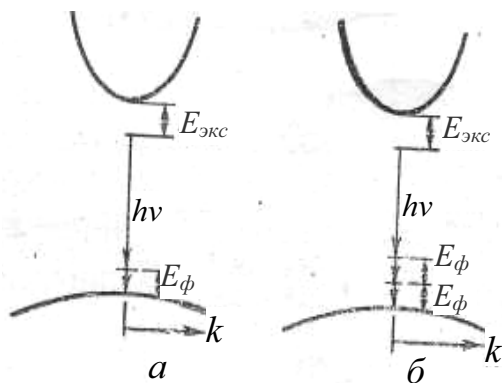


Рис. 2.19. Прямая экситонная рекомбинация с испусканием оптических фононов: а – одного; б – двух

В полупроводнике с прямой запрещенной зоной, имеющего разрешенные переходы (рис. 2.18, а), энергия экситонного излучения равна

$$h\nu = E_g - E_{\text{экс}}, \quad (2.47)$$

где $E_{\text{экс}}$ – энергия связи экситона. При этом экситонная люминесценция характеризуется достаточно малой полушириной полосы излучения ≈ 1 мэВ. Свободный экситон может иметь возбужденные состояния, поэтому его излучение может состоять из серии узких линий – при низких температурах может наблюдаться топкая структура спектра излучения, характеризующая уровни энергии экситона и описываемая водородоподобной формулой для экситонов Ванье–Мотта.

В полупроводнике с непрямой запрещенной зоной (рис. 2.18, б), для соблюдения закона сохранения квазиимпульса, экситонное излучение сопровождается генерацией оптических фононов с энергией $E_{\text{ф}}$. При этом энергия излученного фотона равна

$$h\nu = E_g - E_{\text{экс}} - E_{\text{ф}}. \quad (2.48)$$

У полупроводников с прямыми разрешенными переходами излучение свободного экситона также может происходить с испусканием одного или несколько фононов (рис. 2.19), но вероятность многофонновых переходов уменьшается, и соответствующая линия излучения становится слабее.

На рис. 2.20 в качестве примера приведен спектр фотолюминесценции чистого фосфида индия. Первый пик излучения обусловлен рекомбинацией свободного экситона, а пики 2, 3, 4 и 5 – рекомбинацией связанного экситона с испусканием, соответственно, 0, 1, 2 и 3 продольных оптических фононов LO , энергия которых составляет 43 мэВ.

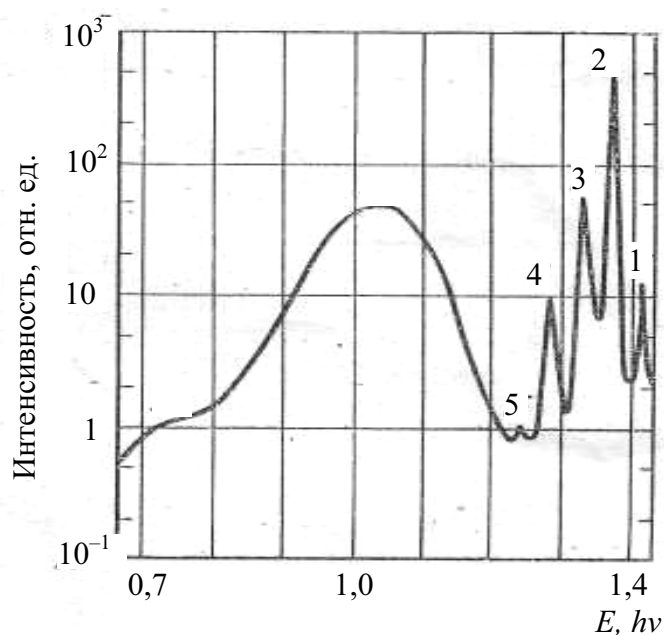


Рис. 2.20. Спектр фотолюминесценции InP при 6 К [28]

Экситонная люминесценция может наблюдаться лишь при низких температурах, ограниченных условием $k_0T < E_{экс}$, и в достаточно чистых кристаллах. Повышение температуры образца приводит к тушению люминесценции из-за термической диссоциации экситонов. В сильно легированных материалах образование экситонов затруднено эффектами экранирования при высоких концентрациях свободных носителей, а также макроскопическими флуктуациями потенциала, связанными с неоднородностями легирования. Экситонной люминесценции способствует повышение уровня возбуждения, т. к. это приводит к насыщению примесных каналов рекомбинации созданных электронно-дырочных пар. Отметим также, что в полупроводниках свободные экситоны в излучательном состоянии эффективно создаются как при селективном, так и при неселективном возбуждении.

Собственная люминесценция широкощелевых кристаллических материалов

Этот тип люминесценции обсудим преимущественно на примере хорошо изученных щелочно-галогидных кристаллов. Особенности рекомбинации созданных внешним воздействием электронов и дырок в этих материалах состоят в следующем.

Сильное электрон-фононное взаимодействие в ЦГК приводит к тому, что длина свободного пробега электронных возбуждений (электронов и дырок) невелика. Это обуславливает ряд особенностей рекомбинационных процессов в этих объектах в сравнении с материалами с большой длиной свободного пробега, например полупроводниками. Критерием, определяющим характер кинетики рекомбинационных процессов, может служить отношение длины свободного пробега электрона или дырки l к размерам области взаимодействия носителя заряда с локальным центром R .

Если отношение $l/R \gg 1$, то кинетика рекомбинационных процессов может быть описана в рамках зонной схемы, в которой не учитываются координаты рекомбинирующих партнеров. При $l/R \ll 1$ (диффузионный случай) необходимо учитывать координаты рекомбинирующих партнеров и кинетика процесса описывается диффузионной теорией В.В. Антонова-Романовского.

Существует еще одна особенность. При большой длине свободного пробега генетические пары электрон–дырка разлетаются на большие расстояния, их связь теряется, и процесс рекомбинации хорошо описывается бимолекулярной (второго порядка) схемой рекомбинации. При малой длине свободного пробега компоненты электронно-дырочной пары разлетаются на малые расстояния. В этом случае вероятность рекомбинации генетически связанных пар электрон–дырка увеличивается, что

может обусловить значительный вклад мономолекулярной (первого порядка) составляющей в рекомбинационный процесс.

Наиболее существенной особенностью кристаллов щелочных галогенидов является существование эффективных процессов автолокализации дырок и экситонов. В основе механизма автолокализации лежат процессы электрон-фононного взаимодействия. По Л.Д. Ландау деформация электронном решетке может привести к возникновению потенциальной ямы и при низких температурах к потере подвижности электрона. Как оказалось в ЩГК существует слабая электрон-фононная и сильная дырочно-фононная связь. Это обусловлено тем, что эффективная масса дырок в этих системах существенно больше, чем эффективная масса электронов. Поэтому медленно движущиеся в кристалле дырки сильно поляризуют решетку, что приводит к замедлению движения и к полной их локализации.

Автолокализация дырок в ЩГК резко увеличивает вероятность рекомбинаций в генетических парах. Действительно, ограничения, накладываемые законом сохранения импульса, обуславливают очень малую вероятность межзонной рекомбинации в этих системах. Поэтому при отсутствии автолокализации рекомбинации в генетических парах могут происходить только в том случае, если пара родилась вблизи дефекта и один из партнеров локализуется на нем. Дырка может автолокализоваться на любом узле решетки, поэтому и требование закона сохранения импульса теперь может выполняться для любой генетической пары. Таким образом, автолокализация дырок в ЩГК, в сочетании с малой длиной свободного пробега носителей заряда, может приводить к тому, что заметная часть рекомбинаций в этих объектах реализуется в генетических парах электрон – дырка.

Характерная особенность щелочно-галогенидных кристаллов состоит в том, что в них дырка локализуется на двух ионах галоида, что приводит к дополнительному выигрышу энергии. Такая дырка может долго существовать при низких температурах и называется V_k -центр. V_k -центр имеет структуру молекулярного иона галоида вида X_2^- (см. рис. 2.21, а). Его созданию при неселективном возбуждении предшествует образование одногалогенидной дырки (X°) при ионизации иона X^- . В дальнейшем возникает ковалентная связь с соседним ионом $X^- + X^\circ \rightarrow X_2^- \equiv V_k$, расстояние между ними уменьшается на 30...40 %. Основной вклад в выигрыш энергии образования X_2^- вносит энергия ковалентной связи – главная причина того, что центр имеет молекулярную протяженность. Поэтому электронное строение молекулярного иона X_2^- в решетке значительно отличается от находящегося в свободном состоянии.

Вероятность автолокализации дырки связана с шириной валентной зоны (E_V), которая определяет эффективную массу дырки до автолока-

лизации. Чем больше E_V , тем меньше масса свободной дырки, больше ее скорость и меньше вероятность автолокализации. Барьера для дырочной автолокализации в ЩГК нет, поэтому время этого процесса (образование X^0) сравнимо с периодом колебаний продольных оптических мод фононов и составляет 0,1...2,3 пс. Образование иона X_2^- происходит за время $< 10^{-11}$ с в KBr и RbBr и $< 5 \cdot 10^{-12}$ с в KCl и RbCl. Движение дырок до автолокализации – зонное, а после автолокализации – прыжковое с переброской связи на 60° , 90° или без поворота.

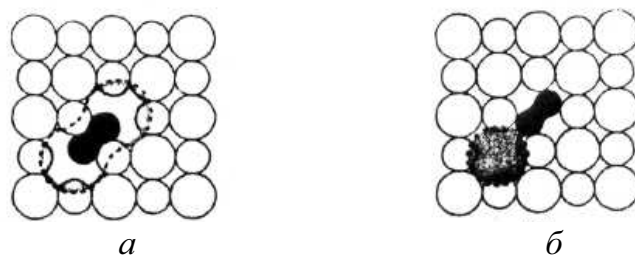


Рис. 2.21. Автолокализованные экситоны в щелочно-галогидных кристаллах: а – *on*-центральный; б – *off*-центральный

Присутствие в кристалле примеси или других ловушек может приводить к захвату ими дырок с образованием локализованных около примеси или на дефекте V_k -центров.

Поскольку при низких температурах автолокализованная дырка в виде V_k -центра может существовать сколь угодно долго, то при отсутствии ловушек созданные электроны, в конечном итоге, рекомбинируют с ними. Результатом такой рекомбинации является создание двухгалогидных автолокализованных экситонов. При этом в щелочных галогенидах могут создаваться два типа таких автолокализованных экситонов: *on*-центральный и *off*-центральный, которые отличаются положением ядра (молекулярного иона X_2^- , т. е. V_k -центра) в решетке (рис. 2.21). У *on*-центрального положение ядра полностью соответствует симметричному положению V_k -центра, а у *off*-центрального – молекулярный ион X_2^- сдвинут вдоль направления $\langle 110 \rangle$.

Электронное строение автолокализованных экситонов определяется электронным строением молекулы $X_2^- e^-$ и ее положением в кристалле. Энергетическая диаграмма, обычно применяемая для анализа люминесценции экситона *on*-типа (D_{2h} -симметрия), приведена на рис. 2.22. Нижайшие излучательные состояния $X_2^- e^-$: синглет $^1\Sigma_u^+$ и спиновый триплет $^3\Sigma_u^+$.

Люминесценция автолокализованных экситонов. Возбужденный электрон такого квазимолекулярного центра рекомбинирует с дыркой, что приводит к распаду экситона. При этом реализуется три типа пере-

ходов: с излучением поляризованного вдоль оси ядра экситона света (σ -люминесценция); с излучением частично поляризованного перпендикулярно оси ядра экситона света (π -люминесценция); безызлучательный распад.

Приписывают π -люминесценцию запрещенному правилами отбора ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ переходу ($T \rightarrow S_0$), который возможен благодаря спин-орбитальному взаимодействию в триплетном ${}^3\Sigma_u^+$ и синглетном ${}^1\Pi_u$ состоянии (рис. 2.22). Так как переход запрещен, то время жизни триплетного состояния τ_T на порядки больше чем возбужденного синглетного состояния и при гелиевых температурах в ЩГК находится в пределах $\tau_T \approx 10^{-6} \dots 10^{-2}$ с. Возможны также интеркомбинационные электронные переходы $T \rightarrow S_1$ (${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$) из триплетного в синглетное состояние.

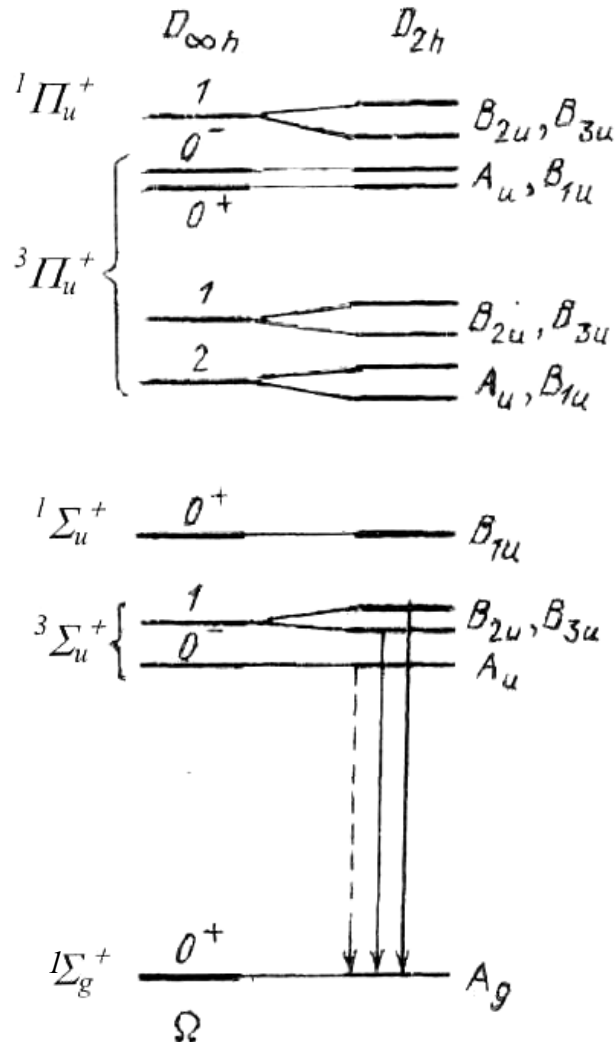


Рис. 2.22. Энергетическая диаграмма автолокализованных экситонов в ЩГК [1]

Все признаки разрешенного правилами отбора излучательного перехода имеет σ -свечение, т. к. оно поляризовано вдоль оси ядра экситона и имеет длительность $(2 \dots 10) \cdot 10^{-9}$ с. Поэтому ее логично связать с синглет – синглетным переходом на $^1\Sigma_g^+$ уровень (S_0). Как оказалось в щелочно-галогидных кристаллах σ -свечение может быть двух типов. Они отличаются степенью различия положений максимумов σ -люминесценции относительно π -люминесценции, т. е. разностью энергий орбиталей, с которых осуществляются переходы из возбужденных состояний в основное.

Как было показано в главе 1, для двухатомных молекул характерно наличие близко расположенных по энергиям триплетных и синглетных состояний, отличающихся ориентациями спина электрона. Для экситона также характерно наличие таких состояний, спин-орбитали которых различаются по энергии незначительно. Теоретические оценки и экспериментальные исследования показывают, что расщепление между $^3\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_u^+$ уровнями (синглет-триплетное расщепление) в щелочных галогенидах составляет 8...40 мэВ. Поэтому, если σ -люминесценция связана с разрешенными правилами отбора синглетными $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ переходами (см. рис. 2.22), будет наблюдаться люминесценция с малой длительностью затухания, но со спектром близким по положению максимума полосы излучения к спектру триплет-синглетной π -люминесценции (разница равна 8...40 мэВ). Эти два вида люминесценции обнаружены в ряде кристаллов, например в NaJ.

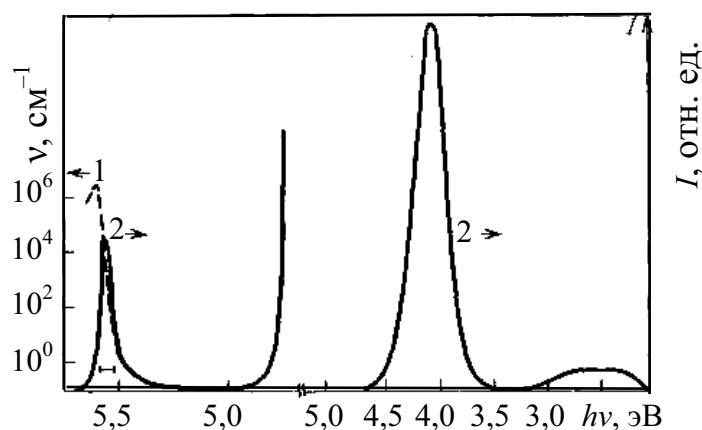


Рис. 2.23. Спектры поглощения (1) и катодолуминесценции (2) экситонов в кристаллах NaJ

Однако во многих щелочно-галогидных кристаллах σ -свечение по спектру совершенно не совпадает со спектром π -люминесценции – разница в положении максимумов быстрой σ - и медленной π -люминесценции автолокализованных экситонов составляет $\Delta E_{\sigma-\pi} = 0,8 \dots 2$ эВ. Как оказа-

лось, наличие такой большой разницы энергий σ - и π -люминесценции в одном и том же кристалле связано с тем, что наблюдаемое σ -излучение принадлежит *on*-центральной конфигурации экситона, а π -излучение – *off*-центральной. При этом в каждой из этих конфигураций присутствуют оба типа σ - и π -излучательных переходов, расположенных близко по энергиям (синглет – синглетные и триплет – синглетные). Однако из-за того, что для большинства кристаллов экситоны *on*-центральной конфигурации создаются преимущественно в σ -излучательном состоянии, а *off*-центровые – в π -излучательном, второй компонент практически не заметен на фоне основного – главного (π или σ) излучения.

Существование высокоэффективной двухгалоидной автолокализации дырок приводит к тому, что эффективность излучательных процессов распада свободных экситонов или «зона–зона» рекомбинаций в ЦГК оказывается очень низкой. Тем не менее, в ряде кристаллов удалось обнаружить свечение на краю фундаментального поглощения. В качестве примера на рис. 2.23 показан спектр катодолуминесценции кристалла NaJ при 67 К. Свечение на краю поглощения в области энергий < 5 эВ обусловлено свечением свободных экситонов, а полоса люминесценции с максимумом при 4,2 эВ – излучательным распадом двухгалоидных автолокализованных экситонов.

Примесная люминесценция

Разновидностей люминесценции с участием примесей и дефектов в кристаллах различных классов существует огромное количество. Мы обсудим только основные и наиболее общие закономерности этого вида свечения.

Рекомбинационная люминесценция при переходах «зона – уровень примеси». В полупроводниках с донорными и акцепторными примесями или разного рода дефектами, также являющимися донорами и акцепторами, люминесценция идет преимущественно через них, и их называют центрами рекомбинаций. Если уровень расположен вблизи зоны проводимости, то это донорный уровень, а если вблизи валентной зоны – акцепторный. Донорные уровни эффективно обмениваются электронами с зоной проводимости, а акцепторы – дырками с валентной зоной. Один и тот же уровень могут называть и ловушкой, и донором (акцептором). Например, если донорный уровень не занят электроном, то это электронная ловушка; если же уровень занят электроном, то он является донором. Аналогично для дырок применительно к акцепторному уровню.

Переходы между зонами и мелкими уровнями, показанные на рис. 2.24, в принципе могут излучать в далекой инфракрасной облас-

ти спектра. Однако, как показали расчеты, вероятность таких переходов с испусканием фононов значительно больше, чем вероятность излучательных переходов. Процесс безызлучательной рекомбинации происходит следующим образом. Сначала электрон зоны проводимости захватывается на возбужденный уровень донора. Затем он совершает каскадные переходы на нижележащие энергетические уровни, испуская фонон при каждом переходе.

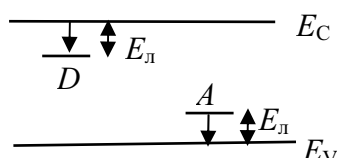


Рис. 2.24. Донорные и акцепторные уровни (мелкие ловушки)

У полупроводников *n*- и *p*-типа (рис. 2.25) могут реализоваться излучательные переходы с донорного уровня в валентную зону или из зоны проводимости на акцепторный уровень. Такие переходы возможны, если центры отличаются от ловушек большей глубиной залегания уровней. Согласно рис. 2.25, *а* сначала происходит захват электрона из зоны проводимости локальным уровнем (переход 2), затем осуществляется излучательная рекомбинация локализованного электрона и дырки валентной зоны (переход 3).

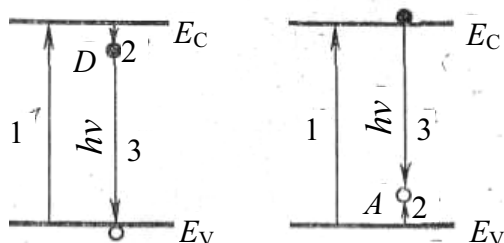


Рис. 2.25. Излучательные переходы «зона–примесь»

На рис 2.25, *б* акцепторный уровень *A* имеет большую вероятность захвата дырки, но имеет и заметную вероятность захвата электронов из зоны проводимости. Люминесценция возникает при рекомбинации свободного электрона зоны проводимости с захваченной этим уровнем дыркой (переход 3).

При прямых переходах излучается фотон с энергией

$$h\nu = E_g - E_{\text{л}}, \quad (2.49)$$

а при не прямых переходах энергия излученного фотона равна

$$h\nu = E_g - E_{\text{л}} - E_{\text{ф}}, \quad (2.50)$$

где E_d – энергия ионизации примесного атома; E_f – энергия фонона, принимающего участие в рекомбинации. Такого типа излучательная рекомбинация возможна только для полупроводников с достаточно низкой концентрацией примесей. Увеличение концентрации доноров (или акцепторов) приводит к превращению энергетического уровня примеси в собственную зону, которая примыкает к краям основной зоны кристалла.

У полупроводников с непрямой запрещенной зоной при малых концентрациях доноров в переходах «донор–валентная зона», а также в переходах «зона проводимости–акцептор» принимает участие фонон, и в спектре присутствуют фононные повторения.

Туннельная люминесценция. Даже при самых низких температурах существуют так называемые туннельные рекомбинационные процессы, которые наблюдаются практически во всех конденсированных средах. Суть их заключается в переносе электрона между пространственно удаленными электронным и дырочным дефектами. В качестве примера на рис. 2.26 показаны пространственная и энергетическая схемы туннельной рекомбинации в ионных кристаллах между собственными дефектами решетки – F - и V_K -центрами в щелочно-галогидных кристаллах.

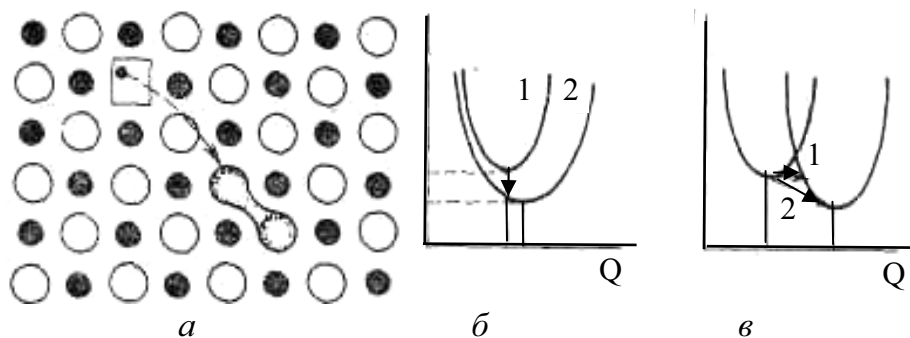


Рис. 2.26. Туннельный переход электрона между электронным и дырочным центрами: а – пространственный перенос; б – вертикальный излучательный переход между термами возбужденного и основного состояния пары центров; в – горизонтальный безызлучательный (1) и косой излучательный (2) переход

В полупроводниковых материалах разновидностью туннельной рекомбинации является хорошо изученная донорно-акцепторная рекомбинация, а люминесценцию при таких переходах называют *донорно-акцепторной межпримесной люминесценцией*. Если в полупроводнике присутствуют донорная и акцепторная примеси с энергией ионизации E_d и E_a , соответственно, то они могут образовывать пары, которые можно представить как помещенные в кристалл молекулы. Они располагаются в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , что вызывает

уменьшение их энергии связи на величину $\Delta E = e^2/\epsilon r$. Тогда энергия кванта, излучаемого в результате перехода между донорной и акцепторной примесями (рис. 2.27), будет равна

$$h\nu = E_g - E_d - E_a + e^2/\epsilon r, \quad (2.50)$$

r – расстояние между донором и акцептором пары.

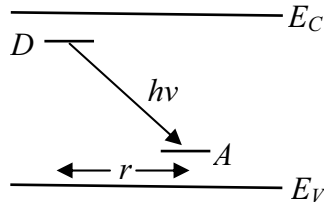


Рис. 2.27. Донорно-акцепторные переходы

Поскольку примеси могут занимать дискретные положения в решетке (например, в узлах), то расстояние в донорно-акцепторной паре меняется дискретно. Это обуславливает наличие в спектре тонкой структуры в том случае, когда расстояния между компонентами пары не слишком велики ($r < 40 \text{ \AA}$). При больших расстояниях между донором и акцептором, линии излучения перекрываются, образуя широкий спектр.

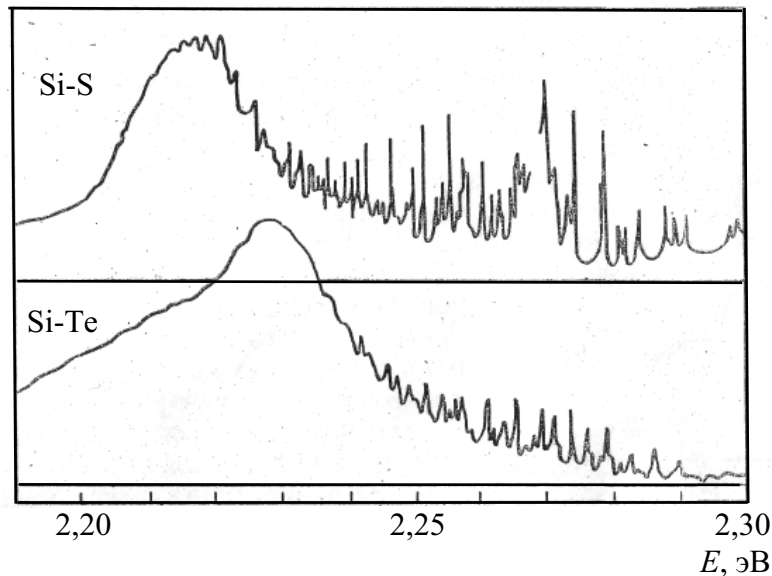


Рис. 2.28. Спектры фотолуминесценции кристаллов GaP при 1,6 K, соответствующие донорно-акцепторной рекомбинации в парах Si-S и Si-Te [28]

Вероятность перехода для межпримесной излучательной рекомбинации P_{da} определяется интегралом перекрытия волновых функций электрона и дырки и приближенно описывается экспоненциальной зависимостью от r :

$$P_{da} = P_0 \exp(-2r/a_{da}), \quad (2.51)$$

где P_0 – коэффициент, не зависящий от r ; a_{da} – радиус боровской орбиты носителя на более мелком уровне центра в составе пары.

Поскольку число участвующих в рекомбинации донорно-акцепторных пар возрастает, а вероятность перехода между ними падает с увеличением r , то зависимость интенсивности межпримесной люминесценции от r имеет максимум. Спектр люминесценции некоррелированных донорно-акцепторных пар с концентрацией N_{da} описывается выражением

$$I = \text{const } r^4 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N_{da} r^3\right) \exp(-2r/a_{da}). \quad (2.52)$$

Для близких пар следует учитывать эффекты корреляции в расположении примесей, связанные с несовершенством технологии выращивания кристаллов.

Таким образом, необходимым условием донорно-акцепторной люминесценции является перекрытие волновых функций донора и акцептора, что возможно при высоких концентрациях пар либо при коррелированном их расположении.

Наиболее характерные особенности донорно-акцепторной люминесценции состоят в следующем:

1. При рекомбинации близких донорно-акцепторных пар в спектре излучения тонкая структура проявляется.
2. Канал с участием дальних пар, из-за высокой вероятности рекомбинации с ростом уровня возбуждения, насыщается. И излучение происходит в основном с участием ближних пар. Это приводит к смещению максимума полосы в высокоэнергетическую область спектра, т. к., согласно формуле (2.52), ближним парам (малые r) соответствуют большие значения $h\nu$.
3. Кинетика донорно-акцепторной люминесценции неэкспоненциальна.
4. Спектры донорно-акцепторной люминесценции, измеренные в различные моменты времени после окончания возбуждения, отличаются. В начальные моменты времени в рекомбинациях участвуют, в основном, ближние пары. Поэтому с течением времени полоса люминесценции смещается в низкоэнергетическую область спектра и становится более узкой.

Внутрицентровая люминесценция

Это свечение, так называемых, дискретных центров, излучательные переходы в которых осуществляются внутри самих центров. Такие центры могут создаваться в результате внедрения чужеродных атомов или молекул, или в результате создания собственных дефектов решетки

кристалла или их ассоциатов с примесями. Излучательным является переход электрона между возбужденным и основным состоянием центра свечения. При этом заряд центра не изменяется. Возбужденный уровень может находиться как в разрешенной, так и в запрещенной зоне. Энергия максимума спектра внутрицентровой люминесценции меньше энергии ионизации центра и определяется разницей энергий возбужденного (излучательного) и основного состояния центра.

Обсудим модели центров и закономерности их люминесценции на примере щелочно-галлоидных кристаллах. Все центры можно разделить на классы: примесь в узле решетки; примесь в узле и рядом с точечными дефектами; примесь в междоузлии; электроны и дырки, локализованные на структурных дефектах решетки (вакансиях и их агрегатах); примесь у линейных и двумерных дефектов решетки; электроны и дырки по соседству с точечными дефектами. Полезным является также условное разделение на центры малых и больших электронных радиусов. Для первых электронное облако локализовано в объеме с линейными размерами порядка постоянной решетки. В случае центров больших радиусов электронное облако распространяется на большое число узлов решетки кристалла.

Наиболее традиционным классом активирующих примесей в щелочно-галлоидных кристаллах являются ионы тяжелых металлов: Tl^+ , In^+ , Ga^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} и т. д., а также ионы типа Ag^+ и Mn^{2+} , редкоземельные ионы и другие катионные примеси. Анионные примеси, включая традиционные водород и дейтерий, исследуются сравнительно редко. Среди дефектов структуры наиболее интенсивно изучались элементарные точечные дефекты: F , F_2 , R и другие центры.

Центры, образованные замещением иона основания в узле решетки (типа NaCl) чужеродным ионом без избыточного заряда, обладающие полной точечной симметрией решетки, называют нормальными центрами люминесценции, или центрами I типа. Двукратно положительный примесный ион, замещающий катион матрицы и захвативший дополнительный электрон, образует, так называемый, Z_1 -центр. Отрицательные ионы водорода или дейтерия, замещающие анион основания, образуют U -центры. При высокой концентрации примеси два иона активатора могут образовывать «парный» центр.

Центры, в которых примесь, расположенная в узле решетки, ассоциируется с вакансиями или другими точечными дефектами, называют центрами II типа. Если примесь обладает избыточным зарядом, то локальная компенсация заряда может быть осуществлена расположенной рядом вакансией. Подобные центры образуют активаторы типа Sn^{2+} . Z_4 -центр – центр, состоящий из положительного двухвалентного при-

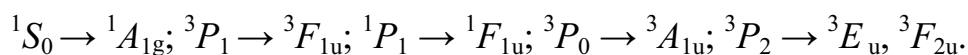
месного иона (типа Ca^{2+}) и соседней катионной вакансии, захватившей электрон. F_A -центр представляет собой F -центр, среди ближайших соседей которого один катион основания замещен чужеродным.

Примером центров, образованных примесью в междоузлии решетки типа NaCl , могут служить атомы водорода (U_2 -центр), отрицательный ион водорода (U_1 -центр), атом галоида матрицы (H -центр). Точечные дефекты основного кристалла, локализуя на себе электроны и дырки, образуют собственные центры окраски; в случае преобладания анионных вакансий будут возникать электронные центры, а при преобладании катионных вакансий – дырочные. Могут также создаваться центры, образованные на паре ближайших анионных вакансий, например существует центр, состоящий из двух соседних F -центров, который называют F_2 - или M -центром. Однократно ионизованный F_2 -центр называется F_2^+ -центр. Центр из трех соседних F -центров, расположенных в узлах решетки, образующих вершины равностороннего треугольника, называют R -центр.

Электронные радиусы упомянутых центров разнообразны. Характерным представителем центров малого радиуса является центр I типа в KCl-Tl . F -центры обычно считают центрами промежуточных радиусов. Примером центра большого радиуса служит F' -центр, т. е. F -центр, захвативший еще один электрон.

Введение примесей приводит к изменению электронного строения всего кристалла и примеси. В запрещенной зоне появляется масса полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Возбуждения фононной подсистемы кристалла приводят к появлению полос поглощения в инфракрасной области. Тонкие расщепления различной природы в системе энергетических состояний центров могут привести к наличию поглощения и в микроволновой области. Таким образом, наличие примесных центров влияет на спектр кристалла в весьма значительном интервале частот.

Опишем кратко электронное строение центров I типа с активатором типа Tl^+ . В основном состоянии Tl^+ обладает замкнутыми электронными оболочками. Конфигурация оптических электронов – $(6s)^2$ и соответственно нижайшим уровнем является 1S_0 . Первое возбужденное электронное состояние – $(6s)^1(6p)^1$ с уровнями 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 и 1P_1 . При помещении Tl^+ в поле кубической симметрии (O_h) классификация этих уровней происходит по неприводимым представлениям группы O_h , что приводит к следующим заменам:



Наблюдаемым в спектре кристаллофосфора *A*-, *B*-, *C*- и *D*-полосам поглощения отвечают следующие электронные переходы при комнатной температуре:

A-полоса – ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3F_{1u}$ 5,02 эВ;

B-полоса – ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u, {}^3F_{2u}$ 5,96 эВ;

C-полоса – ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1F_{1u}$ 6,35 эВ;

D-полоса – в переходах участвуют состояния типа F_{1u} на окружающих ионах Tl^+ 7,2 эВ;

A-полоса излучения – ${}^3F_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ 4,06 эВ;

C-полоса излучения – ${}^1F_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ 5,0 эВ.

На рис. 2.29 показан спектр поглощения и излучения иона Tl^+ в кристаллах $KCl-Tl$. Основные, наиболее интенсивные полосы поглощения и излучения приходятся на 5,02 и 4,06 эВ, соответственно.

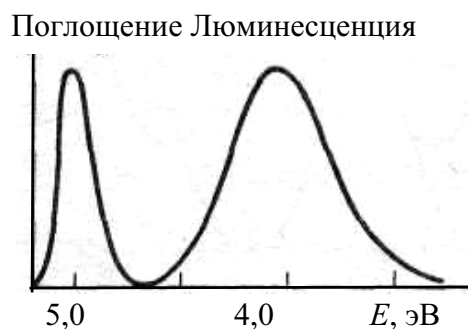


Рис. 2.29. Спектры поглощения и излучения Tl^+ -центров в кристаллах $KCl-Tl$ при 295 К

Для приближенного наглядного описания структуры центров люминесценции в кристаллах, как и изолированных молекул, применяют описание системы «примесь–кристалл» с помощью обобщенной конфигурационной координаты Q . Эта координата определяет положение центра в решетке относительно равновесного.

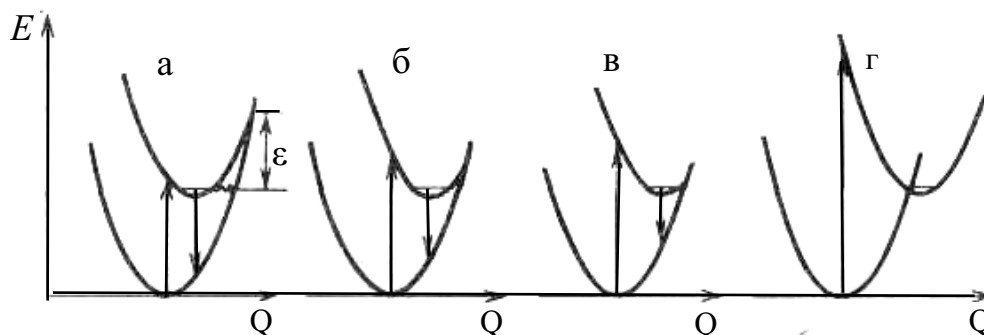


Рис. 2.30. Различные варианты взаимного расположения адиабатических потенциальных кривых для основного и возбужденного состояния системы

Возбужденное и основное состояния описываются сечениями адиабатических потенциальных кривых, которые обычно представляются в виде парабол, имеющих для различных электронных состояний разные положения минимумов (рис. 2.30). Такое представление центров подобно описанному в главе 1 для молекул. Окружающая центр люминесценции кристаллическая решетка играет роль своеобразного континуума, взаимодействие с которым быстро приводит к установлению за время жизни центра в возбужденном состоянии равновесного с кристаллом распределения центров по колебательной энергии. Процесс возникновения люминесценции примесного центра в кристалле условно можно разделить на четыре этапа:

1. Поглощение света при неизменных положениях и скоростях тяжелых частиц. В результате возникает возбужденное состояние центра с избытком (по сравнению с кристаллом) колебательной энергии.
2. Колебательная релаксация возбужденного центра, в ходе которой сверхравновесный запас колебательной энергии передается кристаллической решетке и излучается слабая «горячая» люминесценция.
3. Излучательные переходы в основное состояние центра осуществляются после установления равновесного распределения возбужденных центров по колебательной энергии при неизменных положениях и скоростях частиц. Это и есть обычная (термализованная) люминесценция примесных центров. После излучательного перехода примесный центр в основном состоянии также имеет неравновесный запас колебательной энергии.
4. Заключительный этап диссипации энергии излучения центром сводится к колебательной релаксации, приводящей к передаче кристаллу избыточной колебательной энергии.

Таким образом, многие закономерности этого типа свечения можно объяснить, используя закономерности, которые обсуждались выше для молекул. Основное отличие свечения дискретных центров в кристалле от свечения свободных молекул состоит в существовании взаимодействия с решеткой кристалла. Согласно теории примесных центров в кристаллах, спектры примесных молекул формируется под влиянием колебательных взаимодействий двух типов: взаимодействия электронов молекулы с ее внутримолекулярными колебаниями (вибронное взаимодействие) и их взаимодействия с колебаниями атомов кристалла (электрон-фононное взаимодействие).

Как и для свободных молекул, электронно-колебательный спектр примеси состоит из отдельных линий, отвечающих переходам между определенными колебательными уровнями на адиабатических потенциальных кривых возбужденного и основного состояния. Эти линии – результат

наложения различных линий от переходов, в которых рождается одинаковое число фононов, но начинающихся с различных колебательных уровней. Например, бесфононная квазилиния (квантовые числа осциллятора в начальном и конечном электронном состоянии одинаковы), отвечающая только электронному переходу, складывается из линий при переходах типа $0-0$, $1-1$, $2-2$ и т. д. (см. рис. 1.3). Бесфононной квазилинии отвечает равенство совокупностей колебательных квантовых чисел в обоих электронных состояниях: основном и возбужденном. Однофононной квазилинии сопутствует рождение одного фонона при электронном переходе. Она образуется из переходов типа $0-1$, $1-2$, $2-3$ и т. д. Вследствие различия частот колебаний в разных электронных состояниях, а также возможного расщепления частот вырожденных колебаний электрон-фононным взаимодействием квазилиния, может распасться на группу линий. При температуре абсолютного нуля все квазилинии превращаются в линии, т. е. заселен только нулевой колебательный уровень основного состояния.

Если центр взаимодействует только с кристаллическими колебаниями, то интенсивность бесфононной квазилинии (чисто электронный переход) максимальна при $T = 0$, она обусловлена переходами между минимумами адиабатических потенциальных кривых и ее полуширина стремится к нулю, т. е. определяется только радиационным временем жизни данного электронного состояния. С ростом температуры интенсивность этой линии быстро уменьшается, а полуширина увеличивается. При увеличении стоксовых потерь в электронном переходе интенсивность этой линии также уменьшается, т. е. интенсивность бесфононной линии чувствительна к окружению.

В приближении Франка–Кондона полная интегральная интенсивность электронно-колебательного спектра постоянна (в отсутствии тушения свечения). При повышении температуры уменьшение интенсивности бесфононной линии компенсируется возрастанием интенсивности других переходов, связанных с рождением или уничтожением фононов. Их энергия сдвинута относительно чисто электронной линии на $\pm \omega_j$ (фононные частоты). Поскольку фононный спектр является квазинепрерывным (интервал между соседними ω_j меньше ширины возбужденных колебательных уровней), то с рождением фононов это приводит к бесконечно плотному расположению отдельных слабых квазилиний. В результате возникает сопутствующий чисто электронной линии сплошной колебательный фон. Он охватывает все частоты, представляющие собой алгебраические суммы частот спектра колебаний кристалла.

Колебательный фон может обладать структурой, если имеются резко выраженные участки фононных частот, для которых сила электрон-фононного взаимодействия велика. Следовательно, здесь могут прямо

проявляться псевдолокальные колебания и другие особенности фононного спектра. Однако с ростом силы электрон-фононного взаимодействия эта структура быстро смазывается спектрами более высоких порядков, и в спектре преобладают сплошные спектральные полосы (без наблюдаемой чисто электронной линии).

В общем случае характер электронно-колебательного спектра примеси определяется степенью возмущения колебаний кристалла дефектом (наличие псевдолокальных колебаний) и силой электрон-фононного взаимодействия.

В случае *сильного возмущения и сильного электрон-фононного взаимодействия* в спектре центра наблюдаются сплошные колоколообразные полосы без чисто электронной линии. Такие спектры характерны, например, для центров типа КС1-T1 .

При *сильном возмущении и слабом электрон-фононном взаимодействии* оптические электроны центра экранированы, колебания кристалла сильно возмущены «остовом» дефекта. Наряду с чисто электронной линией наблюдается выраженная структура колебательного фона. Такими спектрами обладают редкоземельные активаторы в кристаллах типа CaF_2 .

Слабое возмущение и слабое электрон-фононное взаимодействие приводит к доминированию в спектре чисто электронной линии с фоном первого порядка. К таким центрам относятся центры типа $\text{LaCl}_3\text{-Pr}^{3+}$.

Вид электронно-колебательных спектров может быть еще более разнообразным, если имеются *локальные колебания, взаимодействующие с электронным переходом*. Появляется серия отстоящих друг от друга копий исходного (без локальных колебаний) электронно-колебательного спектра, обусловленная рождением кванта локального колебания.

Если проанализировать приведенные на рис. 2.29 спектры поглощения и излучения ионов Tl^+ в кристаллах КС1-T1 , совместно с адиабатическими потенциальными кривыми основного и возбужденного состояния, то приходим к следующему заключению. Для этого типа центра характерно то, что частоты колебаний в возбужденном состоянии меньше, чем в основном, а равновесные конфигурационные координаты в основном и возбужденном состоянии значительно отличаются. Контуры полос поглощения и излучения хорошо аппроксимируются гауссовым распределением. Спектры излучения центров сдвинуты, по сравнению с полосами поглощения, в сторону меньших энергий (стоксово смещение), а полуширина спектра излучения значительно больше, чем спектра поглощения и имеет значения около нескольких десятых долей электронвольта. Наличие сплошных колоколообразных полос и больших стоксовых потерь характерно отнюдь не для всех примесных центров. Такая ситуация возникает лишь в случае сильной электрон-

фононной связи. Поэтому для примеси Tl^+ значительное уширение, наряду со стоковым смещением, является следствием сильного взаимодействия оптических электронов центра с колебаниями решетки.

Таблица 2.1

*Модели некоторых центров свечения
в щелочно-галогидных кристаллах*

Центр	Модель	Центр	Модель
Центр I типа	$\begin{array}{cccccc} + & - & + & - & + & - \\ - & \oplus & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \end{array}$	Z ₁ -центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & + & - & + & - \\ - & \oplus\oplus & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \end{array}$
U-центр	$\begin{array}{cccccc} - & + & - & + & - & + \\ + & \ominus & + & - & + & - \\ - & + & - & + & - & + \end{array}$	Парный центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & \oplus & - & + & - \\ - & \oplus & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \end{array}$
Центр II типа	$\begin{array}{cccccc} + & - & \boxed{+} & - & + & - \\ - & \oplus\oplus & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \end{array}$	Z ₄ -центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & \boxed{+} & - & + & - \\ - & \oplus\oplus & e^- & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \end{array}$
Изоструктурные активаторные центры	$\begin{array}{cccccc} + & - & + & - & + & - \\ - & \oplus & \ominus & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \\ - & \oplus & \ominus & \oplus & - & + \end{array}$	U ₁ - и U ₂ -центры	$\begin{array}{cccccc} - & + & \ominus & - & + & - \\ + & - & \oplus & - & \oplus & - \\ - & + & - & + & \oplus & - \end{array}$
F-центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & + & e^- & - & + \\ - & + & \boxed{-} & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \end{array}$	F ¹ -центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & + & - & - & + \\ - & + & e^- & \boxed{-} & e^- & - \\ + & - & + & - & + & - \end{array}$
F ₂ -центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & + & e^- & - & + \\ - & + & \boxed{-} & + & - & + \\ + & \boxed{-} & e^- & + & - & + \end{array}$	F _A -центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & + & - & + & - \\ - & \oplus & \boxed{-} & e^- & + & - \\ + & - & + & - & e^- & + \end{array}$

Глава 3

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В самом общем виде схема измерения люминесценции выглядит следующим образом (рис. 3.1). Эта схема типична для стационарной фотостимулированной люминесценции. В этом случае, как правило, источник возбуждения – лампа с широким спектром излучения, поэтому присутствует предварительное выделение из спектра этой лампы излучения из области необходимого спектрального диапазона с помощью монохроматора 2. Если источник возбуждения неселективный, то необходимости в этом монохроматоре нет.

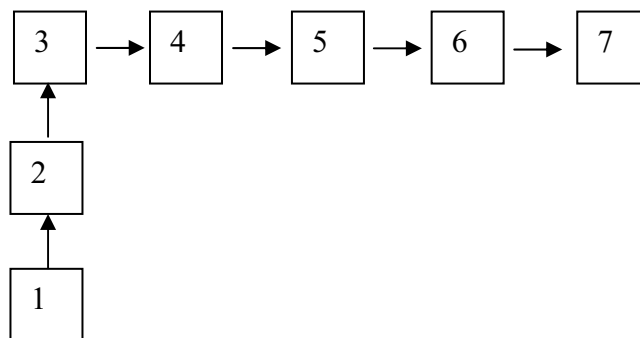


Рис. 3.1. Блок-схема люминесцентного спектрометра:
1 – источник возбуждения; 2 – первичный анализатор излучения (монохроматор);
3 – кюветное отделение (измерительная ячейка);
4 – анализатор излучения (люминесценции); 5 – приемник излучения;
6 – усилитель; 7 – регистрирующее устройство

Под импульсной люминесценцией будем понимать люминесценцию, возникающую в веществе после возбуждения коротким внешним импульсом и измеряемую с достаточным временным разрешением. Сущность метода импульсной люминесцентной спектроскопии заключается в измерении в широком временном диапазоне (от 10^{-13} с до нескольких минут) спектрально-кинетических характеристик люминесценции исследуемых образцов после возбуждения нано-, пико- или фемтосекундными электронными (рентгеновскими) или лазерными импульсами. Существуют также установки с последовательным электронным и лазерным (каскадным) возбуж-

дением, которые позволяют изучать каналы распада различных систем из высокоэнергетических состояний.

3.1. Источники возбуждения

Их можно разделить на *селективные* и *неселективные*.

Селективные. Наиболее рекордные по временному разрешению системы созданы на основе импульсных лазеров с длительностями: 50...500 фс, единицы пикосекунд или наносекунд, а также сотни пикосекунд в режиме свободной генерации. Перестраиваемые по частоте лазеры позволяют селективно создавать и исследовать электронные возбуждения в твердых телах в широком спектральном диапазоне. Диапазон перестройки лазерного излучения в настоящее время практически охватывает значения до 20-й гармоники: 30...0,5 эВ. В видимой и в УФ-областях используются удвоители частоты на нелинейных кристаллах, в ИК-области – Рамановское рассеяние. Импульсы излучения с широким спектром можно получить фокусировкой лазерного излучения на жидкости, например, H₂O, D₂O. В этом случае импульсы свечения имеют длительность, такую же, как лазерный импульс, и с той же поляризацией.

Для возбуждения в УФ-области спектра в качестве селективного источника используют также *синхротронное излучение*. Синхротронное излучение (магнитотормозное) – это излучение электромагнитных волн заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями в однородном магнитном поле. Это излучение обладает практически непрерывным спектром, перекрывающим весь рентгеновский диапазон и область ультрафиолетового излучения, и сосредоточено в направлении мгновенной скорости в узком конусе. Синхротронное излучение позволяет производить селективное возбуждение люминесценции в широком интервале энергий 3...100 эВ.

Временные параметры синхротронного излучения определяются типом ускорителя электронов. На синхротроне цикл ускорения повторяется с частотой 50 Гц, и с такой же частотой повторяются пакеты импульсов излучения, промодулированные внутри пакетов с частотой обращения электронов на орбите. Длина пучка электронов на орбите определяет длительность этого минимального импульса, которая достигает сотен пикосекунд. Если на орбите несколько пучков, то частота повторения будет кратной частоте обращения.

В накопителях электроны могут жить на орбите в течение нескольких часов. Длина пучка достигает нескольких сантиметров, а длительность – до 100 пс. Здесь временная структура определяется также числом пучков на орбите и частотой обращения электрона. Накопитель имеет серьезные преимущества перед синхротронами как источник из-

лучения, в частности, благодаря возможности длительного использования излучения моноэнергетических электронов.

Неселективные. В спектрометрах с электронным возбуждением впервые были использованы *линейные ускорители*. Они позволяют получать импульсы длительностью до 10 пс и использовать высокочувствительную стробоскопическую технику для регистрации спектров поглощения или излучения.

В последнее время для импульсных оптических измерений в качестве источника ускоренных электронов используются малогабаритные *импульсные электронные ускорители*. Однако импульсные электронные ускорители имеют длительности импульсов не превышающие 50...100 пс. Описано много устройств для генерации наносекундных (НЭП) и пикосекундных импульсов электронных пучков. Подробно конструкция одной из разновидностей такого ускорителя описана в книге «Спектральные измерения с временным разрешением» [7]. Отметим, что наибольший прогресс в развитии импульсной ускорительной техники достигнут в России. Линейные ускорители электронов, синхротроны, перестраиваемые лазеры с короткими пико- и фемтосекундными импульсами дороги, достаточно сложны в эксплуатации. Основное достоинство импульсных электронных ускорителей – простота и надежность в эксплуатации.

Таблица 3.1

Импульсные источники возбуждения

Источник возбуждения	Длительность импульса	Условия возбуждения
Лазеры	50...150 фс, 0,5...10 пс, 0,5...20 нс	одиночные или повторяющиеся импульсы
Синхротронное излучение	~100 пс	повторяющиеся импульсы
Линейные ускорители	10 пс	одиночные или повторяющиеся импульсы
Импульсные наносекундные электронные ускорители	0,5...20 нс	одиночные импульсы

3.2. Анализаторы спектра

Анализатор спектра – важнейший элемент люминесцентного спектрометра, который во многом определяет конкретный метод измерения спектра, конструкцию прибора. Его назначение – разделение потока электромагнитного излучения по длинам волн (энергиям, частотам)

и выделение из него узкого участка спектра. Общая классификация анализаторов частоты может быть дана по двум основным признакам: число каналов и физический метод выделения λ .

Анализаторы с пространственным разделением по длинам волн (селективная фильтрация)

Эти анализаторы исторически были созданы первыми и являются наиболее распространенными для выделения из спектра участка с заданной длиной волны. Приборы, основанные на таком принципе разделения по длине волны λ , называют также анализаторами частоты диспергирующего типа.

В одноканальных анализаторах с пространственным разделением по λ исследуемый поток со спектром $f(\lambda)$ посылается на спектрально-селективный фильтр, который выделяет из потока некоторые интервалы $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ . Регистрация всего спектра излучения осуществляется путем его непрерывного или дискретного сканирования этим выделенным участком спектра $\delta\lambda$ во времени по некоторому закону $\lambda(t)$. Выделенные компоненты $\delta\lambda$ посылаются на приемник излучения, запись сигналов которого дает функцию времени $F(t)$. Переход от аргумента t к аргументу λ дает функцию $F(\lambda)$. Это и есть наблюдаемый спектр излучения.

Принцип измерения можно пояснить с использованием аппаратной функции анализатора спектра (рис. 3.3).

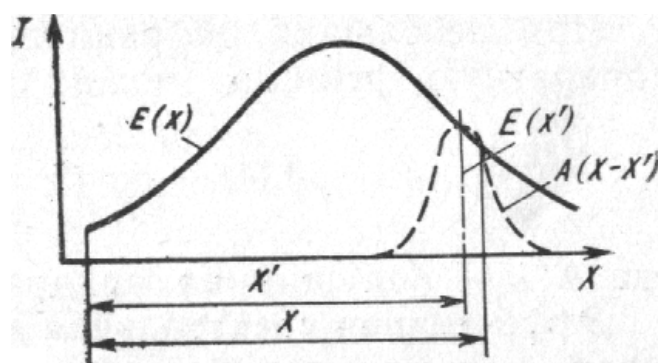


Рис. 3.3. Принцип измерения спектра излучения одноканальным прибором

Если на входе анализатора спектра (монохроматора) оптический сигнал представлен функцией $E(x)$, где x – величина, пропорциональная длине волны излучения, то энергия излучения в спектральном интервале dx' на входе прибора при $x = x'$ будет равна $E(x')dx'$. Пусть $A(x - x')$ – аппаратная функция монохроматора, т. е. функция, которая выделяет с помощью монохроматора спектральный интервал $\delta\lambda$. Тогда распределение интенсивности излучения на выходе прибора может быть описано интегралом свертки функции $E(x)$ и $A(x)$:

$$y(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A(x - x')E(x')dx'.$$

Процесс свертки можно имитировать изменением площади отверстия при относительном перемещении (сканировании) окон, описываемых функциями $E(x)$ и $A(x - x')$. При этом чем меньше ширина $\delta\lambda$ функции $A(x - x')$, тем точнее прибор передает истинный контур $E(x)$. Тождество $F(x) \equiv y(x)$ достигается лишь при бесконечно узкой аппаратной функции. Как будет показано ниже, $\delta\lambda$ можно изменять шириной щелей монохроматора.

Рассмотрим принцип действия и основные характеристики анализатора частоты диспергирующего типа, типовая оптическая схема которого представлена на рис 3.4.

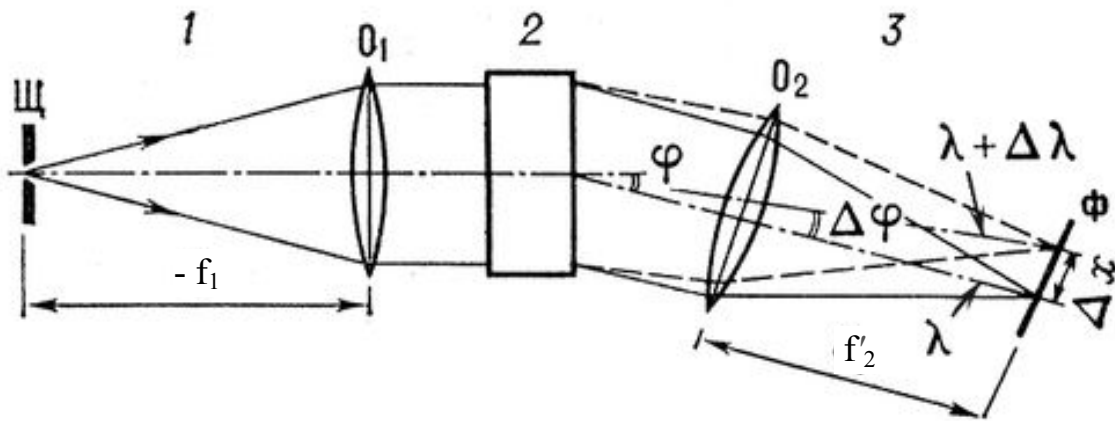


Рис. 3.4. Принципиальная оптическая схема спектрального прибора с пространственным разделением длин волн с помощью угловой дисперсии:

1 – коллиматор с входной щелью (Щ) и объективом O_1 ; 2 – диспергирующий элемент; 3 – фокусирующая система (камера) с объективом O_2 , который создает в фокальной плоскости Φ изображения входной щели в излучении разных длин волн

Основой оптической схемы для выделения $\delta\lambda$ приборов этой группы является диспергирующий элемент (дифракционная решетка, эшелетт, интерферометр Фабри–Перо, призма). Он позволяет развернуть в фокальной поверхности Φ изображение входной щели (Щ) в излучении разных длин волн. Коллиматорным и камерным объективами O_1 и O_2 обычно служат сферические или параболические зеркала, т. к. их фокусные расстояния не зависят от λ (в отличие от линзовых систем). Фокальная поверхность может быть плоской или цилиндрической. Если в плоскости Φ установлена одна выходная щель (одноканальная схема), то прибор называется монохроматором, если несколько – полихроматором, если фоточувствительный слой (или глаз) –

спектрографом (или спектроскопом). Сканирование по λ в монохроматорах осуществляется, как правило, поворотом диспергирующего элемента или вспомогательного зеркала.

В подавляющем большинстве в настоящее время в качестве диспергирующих элементов анализаторов частоты используются дифракционные решетки. Дифракционная решетка представляет собой плоскую или вогнутую пластину с нанесенными на нее параллельными штрихами-канавками с постоянным шагом d (от 50 до 3600 штрихов на миллиметр). Отраженные от разных штрихов лучи интерферируют, при этом два луча, отраженные от соседних штрихов, имеют разность хода, равную $d(\sin \psi + \sin \varphi)$. Максимум интенсивности имеет место при наблюдении отраженных лучей под углами ψ , для которых выполняется равенство

$$d(\sin \psi + \sin \varphi) = m\lambda, \quad (3.1)$$

где m – целое число, которое называют порядком отражения.

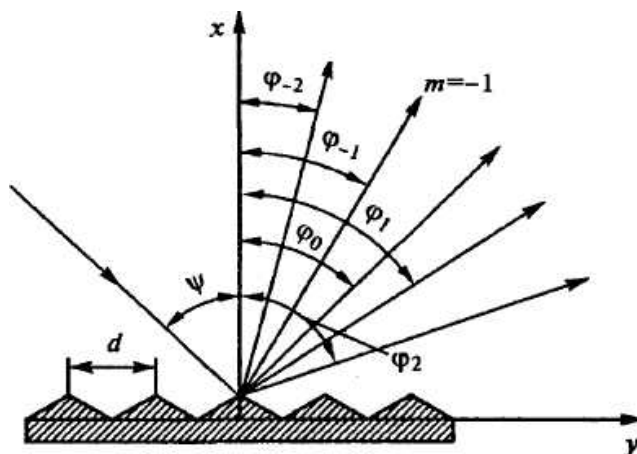


Рис. 3.5. Дифракционная решетка

Если монохроматическое излучение падает под углом ψ , то в фокальной плоскости камерного объектива мы будем видеть монохроматические изображения, соответствующие различным значениям m . Если излучение немонахроматическое, то в пределах каждого значения m при данном ψ угол дифракции φ является функцией λ , т. е. каждому m соответствует свой спектр m -порядка.

Основные оптические характеристики анализаторов спектра дисперсионного типа

Спектральный диапазон работы призмных анализаторов определяется областью прозрачности материалов призм и других оптических деталей. Например, рабочий диапазон стекол – 350...2500 нм, кристаллического кварца – 175...3500 нм, бромида калия – 200...30000 нм. Для дифракционных решеток, согласно формуле (3.1), рабочий диапазон

спектра зависит от шага d , т. е. числа штрихов на 1 мм. Поэтому в средней зоне ИК-области используют решетки – 300...50 штрих/мм, в видимой – 1200...600 штрих/мм, а в УФ – 3600...1200 штрих/мм.

Дисперсия. Необходимо различать дисперсию материала и дисперсию прибора. Дисперсия прибора бывает угловой и линейной. Если излучения двух близких длин волн λ и $(\lambda + d\lambda)$ отклоняются прибором на углы φ и $(\varphi + d\varphi)$, соответственно, то *угловая дисперсия* есть производная $D_\varphi = d\varphi/d\lambda$. Если dl – расстояние на поверхности изображения между двумя близкими спектральными линиями, разность длин волн которых $d\lambda$, то *линейная дисперсия* есть производная $D_l = dl/d\lambda$. На практике часто пользуются понятием *обратной линейной дисперсии* $D_l^{-1} = d\lambda/dl$, которую выражают обычно в нм/мм.

Для призмённых анализаторов угловая дисперсия зависит от оптической дисперсии материала призмы $dn/d\lambda$, а также ее геометрии, т. е. зависит от λ . Угловая дисперсия анализаторов с дифракционной решеткой в рабочем спектральном диапазоне постоянна и равна $D_\varphi = m/d \cos\varphi$, мало зависит от длины волны. Это является одним из важных достоинств дифракционных решеток.

Линейная и угловая дисперсии тесно связаны между собой. Если оптическая ось прибора перпендикулярна фокальной плоскости, то

$$D_l = f_2 D_\varphi, \quad (3.2)$$

где f_2 – фокусное расстояние камерного объектива O_2 .

Спектральная полоса пропускания $\Delta\lambda_s$ определяет интервал длин волн, выделяемых выходной щелью анализатора (монохроматора), если на входную щель падает немонахроматическое излучение. Эта характеристика зависит от обратной линейной дисперсии и ширины входной и выходной щелей анализатора $S_{щ}$, а также увеличения N :

$$\Delta\lambda_s = D_l^{-1} S_{щ} N. \quad (3.3)$$

Если входная и выходная щели имеют разную ширину, то в качестве $S_{щ}$ берется ширина большей из них. Типичные величины $\Delta\lambda_s$ для пространственных анализаторов в УФ и видимой областях спектра составляют 0,1...5 нм, у прецизионных анализаторов – до 0,01 нм.

Увеличение. Это отношение линейных размеров геометрического изображения щели (изображение без учета дифракций и aberrаций) к линейным размерам щели. Согласно рис. 3.4

$$N = f_2 / f_1. \quad (3.4)$$

Разрешающая способность характеризует наименьшую разность длин волн $\Delta\lambda$ двух близких спектральных линий равной интенсивности,

которая позволяет наблюдать их отдельно. Для ее оценки используют относительную безразмерную величину

$$R = \lambda/\Delta\lambda. \quad (3.5)$$

В качестве критерия разрешения может быть использован критерий Рэля (рис. 3.6). Для идеального спектрального прибора две спектральные линии одинаковой интенсивности находятся на пределе разрешения, если главный максимум дифракционного изображения одной из них совпадает с первым минимумом другой, а суммарная освещенность посередине между линиями равна 80 % освещенности в главных максимумах. Ясно, что любые факторы, вызывающие уширение линий будут ухудшать R . Поэтому принято различать теоретическую (R_T) и реальную разрешающие способности (R).

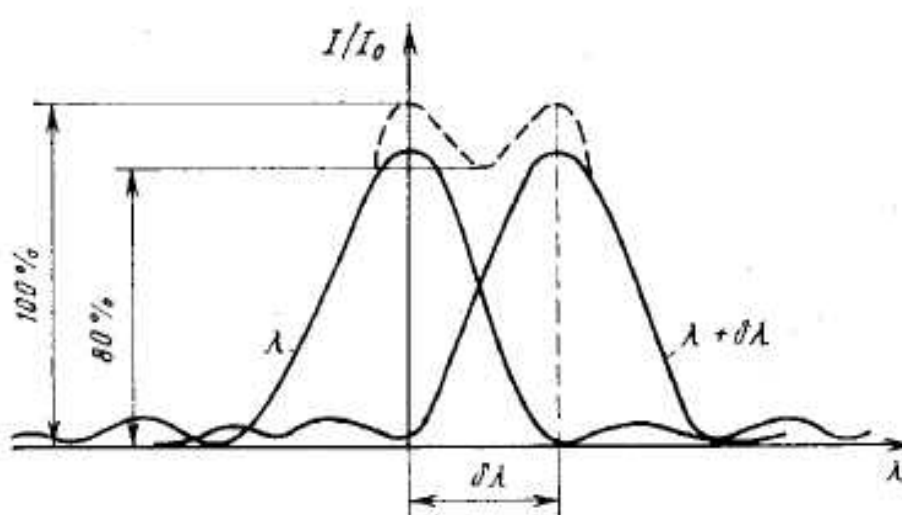


Рис. 3.6. Разрешение двух монохроматических спектральных линий

Теоретическая разрешающая способность обусловлена волновой природой света и определяется только его дифракцией на диспергирующих элементах. Разрешающая способность анализатора спектра равна произведению угловой дисперсии на действующее отверстие диспергирующего элемента d :

$$R_T = D_\varphi d. \quad (3.6)$$

В случае дифракционной решетки разрешающая способность не зависит от λ в пределах одного порядка спектра:

$$R_T = D_\varphi d = n m, \quad (3.7)$$

где n – число штрихов; m – порядок спектра.

Реальная разрешающая способность определяется помимо дифракционных искажений конечными размерами входной диафрагмы, aberrациями оптической системы, инерционностью и шумами приемно-

регистрирующей системы, несовершенством изготовления и юстировки отдельных оптических и механических элементов прибора.

Чем больше разрешающая способность, тем более подробной выглядит картина спектра. Значения R для анализаторов частоты оптического диапазона достигают $10^3 \dots 10^5$. Чем меньше полуширина линии в спектре излучения (ширина на половине ее высоты) и больше расстояние между центрами двух линий, которые мы можем получить на нашем приборе, тем выше его разрешающая способность. Поскольку реальная ширина выделяемого участка спектра (ширина линии), согласно формуле (3.3), пропорциональна ширине щели, то, казалось бы уменьшением ширины щели можно добиться сколь угодно малого значения ширины спектральной линии. Однако на практике, начиная с некоторого значения $S_{щ}$, ширина линии перестает зависеть от $S_{щ}$, т. к. изображение линии становится шире геометрического изображения щели.

Основная причина уширения спектральных линий при узких щелях – дифракция света на оптических деталях анализатора спектра. В связи с этим явлением вводят несколько разновидностей ширины линии. Минимальная ширина спектральной линии, которую можно достичь на данном приборе, называется *дифракционной* $S_{лд}$. Поскольку линия при этом не является резко очерченной, то за дифракционную ширину принимают полуширину дифракционного изображения щели. *Геометрическая ширина линии* определяется произведением ширины щели на увеличение

$$S_{лг} = S_{щ} N. \quad (3.8)$$

Ширину щели, при которой ширина спектральной линии достигает своего минимального значения, называют *нормальной шириной щели*. При этой щели геометрическая и дифракционная ширины линий становятся одинаковыми. Как происходит изменение ширины регистрируемой монохроматором линии при изменении ширины щели, показано на рис. 3.7.

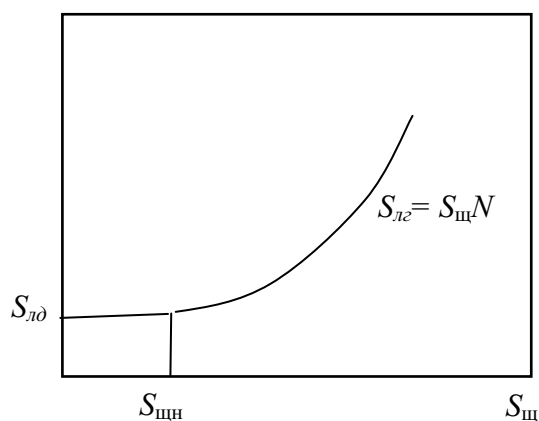


Рис. 3.7. Зависимость ширины спектральной линии от ширины щели

Отметим, что разрешающая способность анализатора спектра имеет существенное значение только при измерении узких спектров атомов или молекул, когда аппаратная функция сравнима по ширине с шириной исследуемого спектра.

Светосила – характеристика способности анализатора собирать и пропускать излучение. Для получения информации об исследуемом излучении недостаточно, чтобы спектральный прибор имел только высокое разрешение. Он должен еще обладать способностью измерить спектральную мощность излучения, заключенную в разрешаемом интервале спектра. Это означает, что сигнал, вырабатываемый регистрирующей системой, должен превосходить уровень ее собственных шумов.

В общем случае, поток, попадающий на приемник, будет равен

$$\Phi = B L_{\lambda}, \quad (3.9)$$

где L_{λ} – яркость источника; коэффициент B – светосила прибора по потоку. Он численно равен потоку излучения, поступающему на приемник при единичной спектральной яркости исследуемого квазимонохроматического излучения. Светосила зависит от относительного отверстия объектива d/f (где d – диаметр объектива, f – его фокусное расстояние).

Между основными параметрами анализатора частоты дисперсионного типа существует соотношение

$$R = D_1(d/f). \quad (3.10)$$

Оно показывает, что при постоянном разрешении R нельзя выиграть в светосиле, не ухудшая дисперсию (и наоборот), а для улучшения разрешения необходимо увеличивать или дисперсию, или светосилу.

Освещение щели

Важным моментом повышения точности измерений, увеличения отношения сигнал/шум является правильная организация освещения входной щели анализатора спектра.

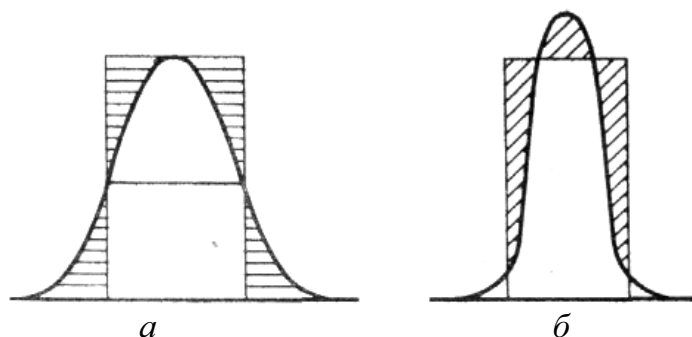


Рис. 3.8. Распределение интенсивности по контуру спектральной линии: а – при некогерентном освещении; б – при когерентном освещении

Распределение интенсивности по контуру спектральной линии зависит от ширины входной щели и способа ее освещения. Теоретически различают два предельных случая: некогерентное и когерентное освещение щели (рис. 3.8.). При *когерентном* освещении отдельные элементы поперечного сечения щели излучают свет с постоянной разностью фаз. При некогерентном освещении щели распределение интенсивности по контуру линии равномерное, и форма контура монохроматической линии близка к гауссовой. Полуширина линии равна ширине геометрического изображения щели. При когерентном освещении щели распределение интенсивности по контуру спектральной линии неравномерное. Полуширина линии значительно меньше ширины геометрического изображения щели.

При спектральных измерениях свет от источника излучения направляется с помощью конденсора на входную щель монохроматора таким образом, чтобы изображение источника приходилось на плоскость щели. Изображение источника на щели с помощью конденсора, заполняющего излучением объектив коллиматора, дает частично когерентное освещение щели. Использование конденсора удается многократно увеличить освещенность щели, т. е. долю потока, пришедшего от источника на щель (рис. 3.9).

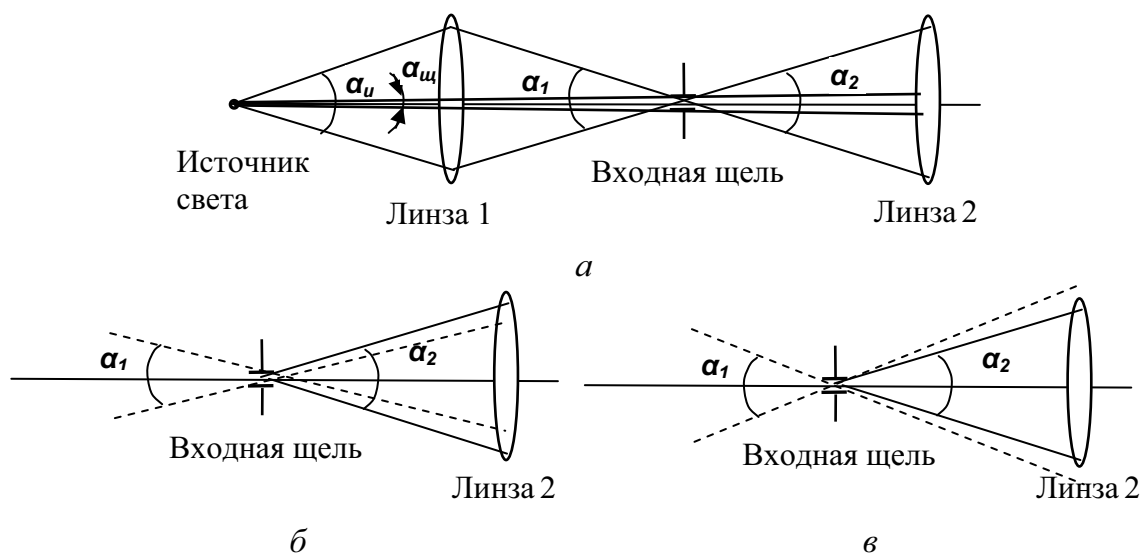


Рис. 3.9. Примеры освещения входной щели монохроматора:
а) – правильное, б) и в) – неправильное; 1 – конденсор; 2 – объектив коллиматора

Наибольшее значение светосилы и наибольшая разрешающая способность прибора реализуются, когда апертуры осветителя (угол α_1) и апертура монохроматора (угол α_2) равны. Равномерности освещенности щели и исключения виньетирования при заполнении апертуры объектива коллиматора монохроматора можно достичь путем использования двух и

трехлинзовой систем освещения щели. В случае двухлинзовой системы антивиньетирующая линза располагается в непосредственной близости от входной щели монохроматора. Она рассчитана таким образом, чтобы изображение оправы осветительной линзы 1 проецировалось ею в объектив коллиматора 2. На каждой точке щели воспроизводится изображение соответствующей точки источника, и если источник с неравномерной яркостью, то спектральные линии имеют неравномерную освещенность. При нитевидных источниках излучения часто используют цилиндрические или сфероцилиндрические линзы.

Трехлинзовая осветительная система (рис. 3.10) позволяет получить равномерное освещение щели и ее изображения в случае источника с неравномерной яркостью. Она рассчитывается таким образом, чтобы источник излучения 1 проецировался линзой 2 на линзу 3, перед которой установлена диафрагма. Благодаря этому, можно выделить пучки лучей, идущие от различных участков источника. Линза 3 проецирует оправу линзы 2 на оправу антивиньетирующей линзы 4, которая, в свою очередь, проецирует оправу линзы 3 на оправу объектива коллиматорного объектива 5.

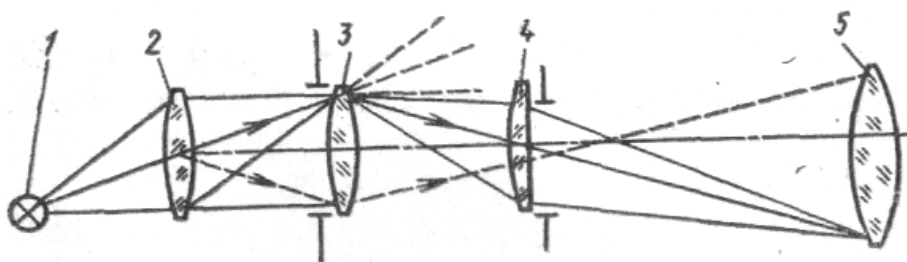


Рис. 3.10. Схема трехлинзовой осветительной системы

Для инфракрасной области спектра, а в последние годы также для видимой и УФ областей применяют зеркальные осветительные системы.

Некоторые источники излучения способны перемещаться в процессе измерений. Поэтому изображение светящегося объема смещается относительно щели или объектива коллиматора, что вызывает неравномерность освещенности последних. Устранить этот недостаток можно, используя растровый конденсор (рис. 3.11). Конденсор состоит из линзы 1, на плоской стороне которой размещен ряд небольших линз 2 с одинаковыми фокусными расстояниями. Линзы 2 образуют растр. Линза 1 изображает источник в плоскости антивиньетирующей линзы 3, а совместно с растровыми линзами и антивиньетирующей линзой – на объективе коллиматора.

По возможности линзы всех типов осветительных систем должны быть ахроматическим, т. к. в противном случае невозможно обеспечить одинаковую фокусировку на входной щели монохроматора излучения

разных участков спектра. По этой причине даже незначительные отклонения линз от положения, при которых производилась градуировка спектральной чувствительности прибора, приводит к ее искажению.

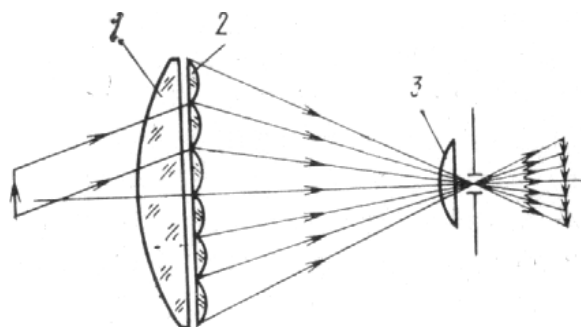


Рис. 3.11. Схема растровой осветительной системы

Спектрометры высокого разрешения для исследований структуры атомных и молекулярных спектров представляют длиннофокусные (до 6 м) монохроматоры. Они помещаются в вакуумные корпуса (для устранения атмосферного поглощения) и располагаются в виброзащищенных и термостабилизированных помещениях. В этих приборах используется 2- и 4-кратная дифракция на больших эшелеттах, применяются высокочувствительные охлаждаемые приемники, что позволяет достигать в спектрах поглощения значений $R = 2 \cdot 10^5$ при $\lambda = 3$ мкм. Для выявления еще более тонкой структуры в схему вводят интерферометры Фабри–Перо, в которых сканирование по λ в пределах узкого диапазона производится изменением давления в зазоре или изменением величины зазора с помощью пьезодвигателей, а щелевой монохроматор используется лишь для предварительного выбора спектрального диапазона и разделения налагающихся порядков интерференции. Такие приборы называются спектрометрами Фабри–Перо и позволяют в видимой области получать $R \approx 10^6$.

Многоканальные анализаторы с пространственным разделением по длинам волн

В этих приборах сканирование отсутствует и измерение интенсивностей излучения ряда длин волн: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ производится одновременно несколькими одноэлементными или одним многоэлементным приемником излучения. В первом случае длины волн выделяют набором узкополосных фильтров или многощелевыми полихроматорами. Во втором используются полихроматоры (спектрографы), в которых исследуемый спектр сфокусирован на небольшой площадке с многоэлементным приемником. Если расстояние между каналами не превышает $\delta\lambda$ и число каналов N достаточно велико, то получаемая информация аналогична содержащейся в записи спектра на сканирую-

щем одноканальном приборе. Наибольшая многоканальность достигается применением многоэлементных фотоприемников излучения и фотографических материалов в спектрографах.

На рис. 3.12 показан чертеж анализатора спектра первого типа – спектрографа. С помощью этого анализатора одновременно можно регистрировать протяженные участки спектра, развернутого в фокальной плоскости на фотопластинках или фотопленках (фотографические спектрографы), а также на экранах передающих телевизионных трубок, электронно-оптических преобразователей с «запоминанием» изображений, многоэлементных фотоприемников излучения и т. п. При хорошей оптике число каналов ограничивается лишь разрешающей способностью фотоприемников.

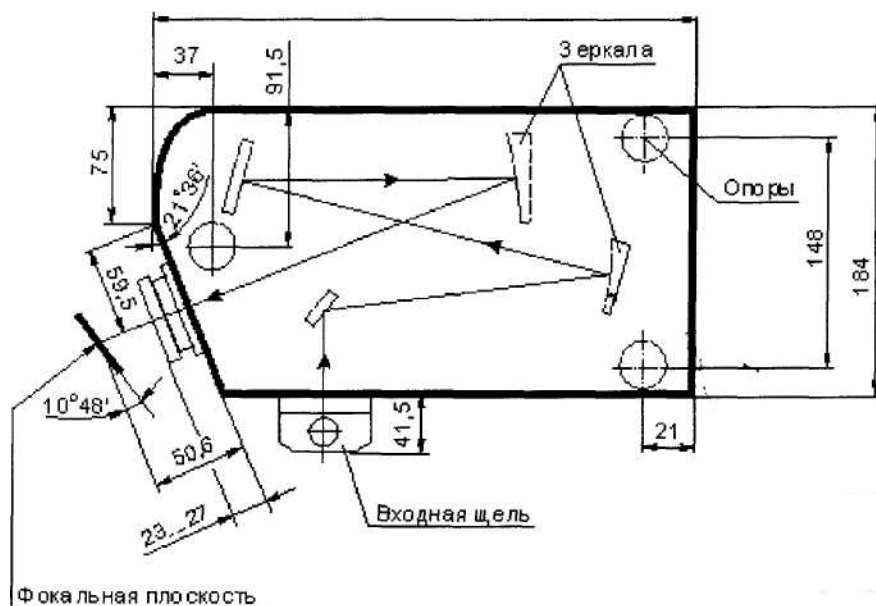


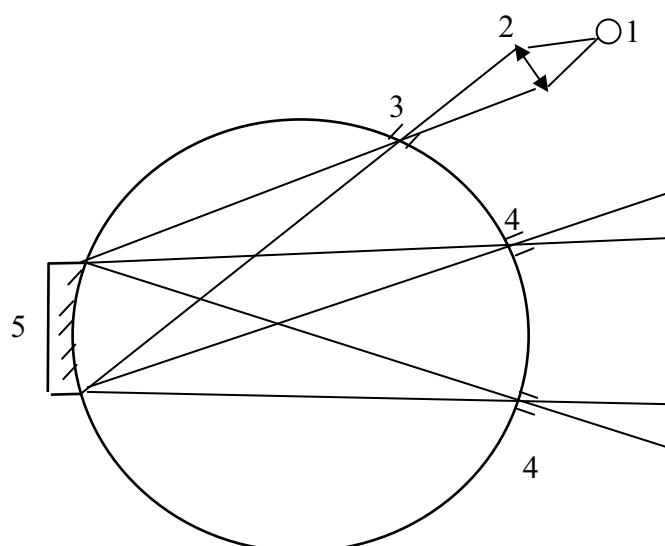
Рис. 3.12. Схема спектрографа

Скоростные многоканальные спектральные приборы для исследований спектров быстропротекающих процессов конструируются сочетанием спектрографа со скоростным приемником. В качестве приемников излучения в них могут использоваться диссекторы, электронно-оптические преобразователи, фотодиодные или ПЗС-матрицы (линейки). Можно использовать также скоростные кинокамеры, введение в схему прибора многогранных вращающихся зеркал для развертки спектров перпендикулярно направлению дисперсии и т. п. Применение того или иного типа фотоприемника определяется требуемым временным разрешением.

Диапазон длин волн, в котором работают спектрографы, простирается от вакуумного ультрафиолета до ИК-области. Типы спектрографов отличаются большим разнообразием: от простейших приборов настоль-

ного типа для учебных целей и компактных ракетных и спутниковых бортовых приборов для исследования спектров Солнца, звезд, планет, туманностей до крупных астроспектрографов, работающих в сочетании с телескопами, и лабораторных 10-метровых вакуумных установок с большими плоскими и вогнутыми дифракционными решетками для исследований тонкой структуры спектров атомов. Линейная дисперсия спектрографов (участок фокальной плоскости Δx , занимаемый интервалом длин волн $\Delta\lambda$) может лежать в пределах от 10^2 до 10^5 мм/мкм, светосила по освещенности (отношение освещенности в изображении входной щели к яркости источника, освещающего входную щель) – от $\approx 0,5$ в светосильных спектрографах до 10^{-3} и менее в длиннофокусных приборах большой дисперсии.

Ко второму типу отнесем полихроматоры, у которых существует много выходных щелей с расположенными на них приемниками излучения. Функциональная схема такого прибора представлена на рис. 3.13. Полихроматор с вогнутой дифракционной решеткой построен по схеме Пашена–Рунге: входная щель, дифракционная решетка и выходные щели расположены на так называемой окружности Роуланда. Поскольку излучение значительной части аналитических линий может интенсивно поглощаться воздухом, то внутренний объем полихроматора вакуумируют до давления 1...5 Па. Линии выделяются из спектра с помощью выходных щелей, которых может быть несколько десятков. Регистрация излучения на всех выбранных длинах волн параллельно производится с помощью ФЭУ или другого приемника.



*Рис. 3.13. Оптическая схема полихроматора:
1 – источник излучения; 2 – осветительная система; 3 – входная щель;
4 – выходные щели; 5 – дифракционная решетка*

В заключение этого раздела, скажем, что в настоящее время невозможно обеспечить измерение изменения спектров в широком диапазоне времени и спектров одновременно. Поэтому системы, предназначенные для измерений всего спектра свечения (поглощения) обладают либо плохим временным разрешением, либо хорошим разрешением, но работают в узком временном интервале, а системы, обеспечивающие очень большой временной интервал измерений, как правило, регистрируют кинетику изменения свечения или поглощения при фиксированной длине волны. Во многих случаях, например при изучении диэлектрических материалов, одноканальный способ дает очень большие погрешности при измерениях. Решение проблемы состоит в создании универсального многоканального спектрометра с высоким временным разрешением, позволяющим производить измерения оптических сигналов после внешних воздействий на образец в широком временном и спектральном диапазоне.

Анализаторы спектра модуляционного типа (селективная модуляция)

Приборы с пространственным разделением по длинам волн, в которых используются щелевые диафрагмы, обладают неизбежным недостатком. Суть их в том, что увеличение чувствительности анализатора путем увеличения светового потока возможно только путем увеличения ширины щелей, а это приводит к ухудшению разрешающей способности прибора. В анализаторах с селективной модуляцией этот недостаток отсутствует.

Необходимо иметь в виду, что преимущество этих приборов значительно в той спектральной области, где собственные шумы приемников превосходят фотонный шум излучения. В видимой области, где превалирует фотонный шум излучения, этот выигрыш отсутствует. В инфракрасной области спектра применяют фотоэлектрические и тепловые приемники, которые имеют значительные собственные шумы по сравнению с фотонным шумом излучения. Поэтому в далекой инфракрасной области применение этого типа анализаторов спектра полностью оправдано, и они преобладают в применении в этом спектральном диапазоне над традиционными анализаторами с пространственным разделением по длинам волн.

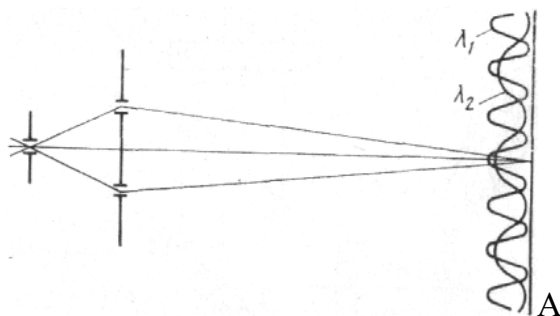


Рис. 3.14. Интерференционный принцип спектральной селекции

В отличие от анализаторов частоты других типов, они не производят физического разделения световых потоков разных длин волн. Оптическая часть анализатора служит лишь преобразователем излучения, а разложение на монохроматические составляющие осуществляется путем математической обработки интерференционной картины. Таким образом, в спектр разлагается не само излучение, а его математический образ. В качестве примера, поясняющего принцип разделения спектра по длинам волн с использованием методов селективной модуляции, рассмотрим схему, показанную на рис. 3.14.

В результате взаимодействия волн, распространяющихся от двух щелей в плоскости А появляется интерференционная картина. Для разделения по длинам волн падающего на анализатор излучения используется зависимость ширины интерференционных полос от длины волны излучения, т. е. каждой длине волны соответствует своя периодическая структура интерференционной картины при ее сечении (рис. 3.14). В случае немонохроматического излучения эта структура сложная, т. к. является результатом наложения «гармоник» множества монохроматических составляющих регистрируемого излучения. Дальнейший анализ связан с расшифровкой периодической структуры и выделением этих составляющих. Основным методом выделения является частотная модуляция оптического сигнала. Например, при сканировании интерференционной картины, показанной на рис. 3.14, приемником излучения при его движении поперек интерференционных полос, каждая составляющая, соответствующая разным λ , будет модулироваться (засвечиваться) со своей определенной частотой, т. е. будет осуществляться частотная модуляция спектра. По этому принципу строят фурье-спектрометры и спектрометры с селекцией по амплитудной модуляции (СИСАМ).

Чаще всего основным оптическим узлом анализатора спектра модуляционного типа служит интерферометр Майкельсона (рис. 3.15). Поток излучения проходит через входную диафрагму 1, коллиматорный объектив 2 и делится на два пучка полупрозрачным зеркалом 3. Первый пучок отражается от неподвижного зеркала 4, а второй – от подвижного зеркала 5. После отражения от зеркал пучки вновь соединяются и интерферируют. Вид интерференционной картины, образующейся после камерного объектива 6, зависит от разности хода интерферирующих лучей Δ и длины волны излучения λ (или частоты ν).

Поскольку зеркало 5 совершает возвратно-поступательные движения со скоростью v , то разность хода изменяется во времени по закону $\Delta = 2vt$. В случае монохроматического излучения интенсивность излучения, регистрируемая после выходной щели 7, будет описываться законом:

$$I \sim I_0 \cos(4\pi\nu vt), \quad (3.11)$$

где I_0 – интенсивность излучения на входе диафрагмы I . Если входящее излучение некогерентное, то его I_0 – функция ν . Поэтому, зависимость суммарной интенсивности выходящего излучения от времени примет вид

$$I(t) \sim \int_0^{\infty} I_0(\nu) \cos(4\pi\nu vt). \quad (3.12)$$

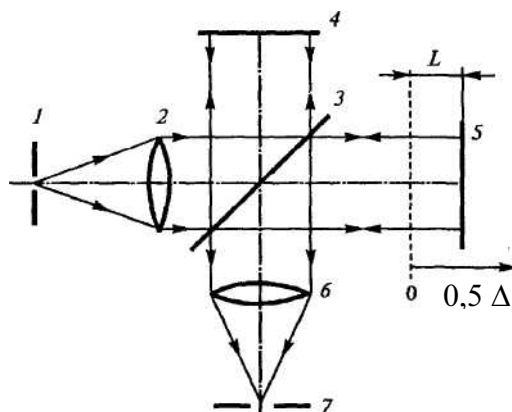


Рис. 3.15. Интерферометр Майкельсона:

1 – входная диафрагма; 2 – коллиматорный объектив;
 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – неподвижное зеркало; 5 – подвижное зеркало;
 6 – выходной объектив; 7 – выходная диафрагма; L – смещение подвижного зеркала;
 $\Delta = 2L$ – разность хода интерферирующих пучков

По виду это выражение соответствует интегральному преобразованию Фурье по косинусам спектральной плотности интенсивности излучения. Используя обратное преобразование Фурье, можно найти вид функции $I_0(\nu)$, т. е. собственно спектр. По этой причине спектральные приборы описанного типа, в которых используется математический аппарат Фурье-анализа, называют фурье-спектрометрами. В фурье-спектрометрии регистрируется весь спектр одновременно, подобно спектрографическому методу регистрации, поэтому в оптическую систему попадает значительно больше излучения. Соответственно этому резко возрастает и светосила, и чувствительность, и разрешающая способность. Это дает значительное увеличение информационной емкости прибора, что равносильно увеличению отношения сигнал/шум. Это многоканальные анализаторы спектра. Однако, как было отмечено выше, Фурье-спектрометрия эффективна при работе только в низкочастотной области электромагнитного спектра – ИК (особенно дальней).

Если в интерферометре концевые зеркала заменены синхронно поворачивающимися дифракционными решетками и введен модулятор по оптической разности хода, то в этом случае амплитудная модуляция наклад-

дывается только на интервал частот $\Delta\nu_{\text{диф}}$, соответствующий дифракционному пределу в окрестности ν , которая удовлетворяет условию максимума дифракции для обеих решеток. То есть контраст интерференционной картины уменьшается для всех длин волн, кроме одной, а ее можно обнаружить методом селекции по амплитуде модуляции – СИСАМ. При этом, за счет увеличения входного отверстия, поток в ~ 100 раз больше, чем в классических приборах, но оптико-механическая часть весьма сложна в изготовлении и настройке. СИСАМ – одноканальный анализатор спектра.

Другим типом одноканального анализатора спектра является растровый. Оптическая схема растрового спектрометра отличается от классической тем, что входная щель заменена набором большого числа отверстий, расположенных либо беспорядочно (растр хаотического типа), либо по определенному закону (упорядоченный растр, например, гиперболический). В фокальной плоскости фокусирующего объектива (рис. 3.4) получается совокупность монохроматических изображений входного растра. С одним из них совмещается выходной растр, являющийся точной копией этого изображения. Оба растра подбирают так, чтобы аппаратная функция спектрометра была не шире, чем со щелевыми диафрагмами. Однако при этом светосила такого прибора, как правило, на два порядка выше классического. Поток излучения, проходящий через отверстия выходного растра, максимален для излучения одной длины волны, на которую «настроен» прибор. По мере увеличения величины смещения $\Delta\lambda$ пропускание растра уменьшается, приближаясь к некоторой средней величине, определяемой отношением площадей прозрачных и непрозрачных частей растра.

Как правило, при измерениях используют модуляцию. Возникает амплитудная модуляция излучения той λ (или ν), для которой изображение входного растра совпадает с выходным растром. В излучении других λ , в результате угловой дисперсии, изображения смещаются и амплитуда модуляции уменьшается. Таким образом, ширина аппаратной функции соответствует полупериоду растра. Однако их применение ограничено засветкой приемника потоком немодулированного излучения, а также сложностью изготовления растров и оптической части системы.

3.3. Регистрация импульсного оптического сигнала

Приемники излучения

Основная проблема состоит в том, что при измерениях импульсной люминесценции требуется регистрация излучения с высоким временным разрешением. Поэтому приемники излучения должны иметь соответствующие временные параметры. При этом сигналы иногда бывают очень слабыми, следовательно, приемники должны обладать также вы-

сокой чувствительностью. В последнем случае важнейшими характеристиками приемника являются пороговые и шумовые параметры и характеристики, т. к. нижний предел чувствительности ограничен шумами приемника. Возможности возбуждения повторяющимися импульсами позволяет использовать разные специальные виды измерения импульсного сигнала и также увеличивать отношение сигнал/шум.

Современные приемники излучения бывают одноэлементные и многоэлементные. Одноэлементные применяются в одноканальных системах регистрации спектров или в многоканальных с полихроматорами с несколькими выходными щелями (по приемнику на каждую щель). Многоэлементные приемники содержат большое число дискретных или непрерывно распределенных чувствительных элементов и их размещают в фокальной плоскости камерного объектива (в спектрографах, рис. 3.12).

В качестве фотоэлектрических детекторов используются устройства, основанные на явлении внешнего фотоэффекта (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители – ФЭУ и др.), и различные полупроводниковые устройства – фоторезисторы, фотодиоды, приборы с зарядовой связью (ПЗС) и др. Мы кратко рассмотрим только те из них, которые наиболее подходят к импульсным измерениям.

Удобным типом приемников для многоканальных анализаторов являются полупроводниковые *многоэлементные*: фотодиодные матрицы, матрицы или линейки на основе приборов с зарядовой инжекцией (ПЗИ) и зарядовой связью. Они представляют собой массив из множества миниатюрных твердотельных чувствительных элементов, расположенных в ряд (линейные детекторы) или множество рядов (матричные детекторы). Это многоэлементные приемники излучения с дискретно распределенными элементами.

Элемент ПЗС-матрицы – микроскопическая система «металл–диэлектрик–полупроводник», которая представляет собой конденсатор, одна из обкладок которого – металл, вторая – фоточувствительный слой из полупроводника, между которыми расположен тонкий слой диоксида кремния. При подаче напряжения на этот конденсатор происходит накопление заряда, пропорционального интенсивности и времени облучения. Распределение интенсивности излучения по площадке, которая содержит множество таких конденсаторов (до десятков миллионов точек), приводит к накоплению под каждым элементом заряда, пропорционального освещенности площадки. Распределение значений накопленного заряда по всей площадке ПЗС-матрицы соответствует распределению освещенности спроектированного на матрицу изображения, в нашем случае спектра. Примером таких приемников могут служить матричные детекторы на основе ПЗС, применяемые в цифровых фотоаппаратах. В дальнейшем произ-

водится считывание сигналов (заряда) с каждого элемента и его обработка. Информация от детектора в этом случае поступает по множеству каналов, поэтому детекторы описанного типа называются многоканальными. Несколько по иному устроены фотодиодные и ПЗИ-приборы. Основным ограничением применения этих приемников в импульсной спектроскопии является их невысокое временное разрешение, поэтому возможная область их использования – мили-, микросекундный диапазоны.

Среди полупроводниковых приемников, принцип работы которых – внутренний фотоэффект, для целей импульсной спектроскопии наиболее пригодны *лавинные фотодиоды* (*p-i-n*-диоды) с максимально возможным временным разрешением около 50 пс. Коэффициент усиления у этих приемников может быть до 10^5 .

Вместо фотопленки в современных спектрографах (рис. 3.12) применяются *передающие телевизионные трубки* с накоплением зарядов – видиконы и др. Роль фотоэмульсии в них играет фоточувствительный слой полупроводникового или сегнетоэлектрического материала, нанесенного на пластинку-мишень. По принципу действия фоточувствительный слой может быть подобен фотодиоду, фоторезистору или пироэлектрику. При облучении мишени в ее фоточувствительном слое создается распределение электрических зарядов, подобное изображению на фотопластинке. Это «изображение» считывают при помощи электронного луча, с высокой скоростью сканирующего мишень. Видиконы, как и фотопластинки, являются примерами многоэлементных детекторов с непрерывным распределением чувствительных элементов.

Фотоэлектронный умножитель – это вакуумный фотоэлемент, в котором между анодом и фотокатодом расположена система дополнительных электродов (динодов), являющихся вторичными эмиттерами электронов. Фотокатод может выполняться из различных материалов (Cs – Sb, Ag – O – Cs, Na – K – Sb – Cs) в зависимости от рабочей области спектра. При облучении фотокатода с его поверхности вылетают электроны, которые ускоряются под действием электрического поля, попадают на анод и создают в цепи фототок. На диноды подается последовательно нарастающий потенциал. При ударе каждого электрона о поверхность динода с нее испускается несколько вторичных электронов. Каждый из них, в свою очередь, ускоряется под действием поля следующего динода, ударяется о его поверхность, и процесс повторяется. Таким образом, ФЭУ играет роль не только приемника излучения, но и усилителя сигнала – один-единственный первичный фотоэлектрон может вызвать целую электронную лавину. В современных ФЭУ с 12 динодами коэффициент усиления может достигать 10^7 .

Инерционность ФЭУ характеризуется постоянными времени нарастания и спада сигнала приемника излучения τ_n и $\tau_{сп}$; τ_n – время, в те-

чение которого после воздействия на приемник светового потока с мгновенным фронтом нарастания сигнал на его выходе достигает значения $(1-1/e)$ от максимального значения; $\tau_{сп}$ – время, в течение которого после мгновенного исчезновения, воздействующего на приемник светового потока, сигнал на выходе приемника излучения уменьшается в e раз. ФЭУ позволяет регистрировать без искажения сигналы в единицы наносекунд, имея при этом рекордный коэффициент усиления и высокую чувствительность. У специальных типов временное разрешение может достигать $(0,5...1) \cdot 10^{-9}$ с. У фотоэлементов временное разрешение – до $3 \cdot 10^{-11} \dots 10^{-10}$ с, но чувствительность очень мала.

Диссектор – передающая электронно-лучевая трубка, в которой сфокусированное электронное изображение, полученное с фотокатода путем электронного отклонения, развертывается относительно неподвижного отверстия или щели. На рис. 3.16. показан принцип работы диссектора. Изображение предмета 1 на фотокатоде 3 строит объектив 2. Под воздействием освещенности от изображения из фотокатода возникает эмиссия электронов, количество которых в каждой точке фотокатода пропорционально освещенности в этой точке. Фокусирующая катушка 5 собирает вылетевшие фотоэлектроны и строит в плоскости диафрагмы 7 электронное изображение предмета 6. Часть электронов этого изображения проходит через отверстие 11 диафрагмы 7 на жалюзийную динодную систему 8, которая умножает поток электронов, а с нее попадает на анод 10. Сетки 9 экранируют жалюзи и обеспечивают попадание вторичных электронов на лопасти следующего динода.

Форма и размер «вырезающего» отверстия 11 определяют мгновенное угловое поле прибора с диссектором в качестве приемника. Общее угловое поле прибора определяется размером фотокатода 3. Для просмотра его электронное изображение 6 под действием отклоняющих катушек 4 перемещается относительно неподвижного отверстия 11 в горизонтальном (по строке) и в вертикальном (по кадру) направлениях с частотой, обеспечивающей приемлемую чувствительность и время просмотра всего пространства. При сканировании анодный ток в каждый момент времени будет зависеть от освещенности участка фотокатода, вырезанного отверстием 11 диафрагмы 7. Анодный ток фона будет определяться в этом случае также мгновенным угловым полем, что позволяет регистрировать слабое излучение малоразмерных объектов.

Большинство параметров и характеристик диссектора аналогичны ФЭУ, однако, его пороговый поток выше на 30 %, т. к. добавляются шумы системы сканирования входной камеры. Диссектор обладает значительно большим динамическим диапазоном световой характеристики по сравнению с ФЭУ.

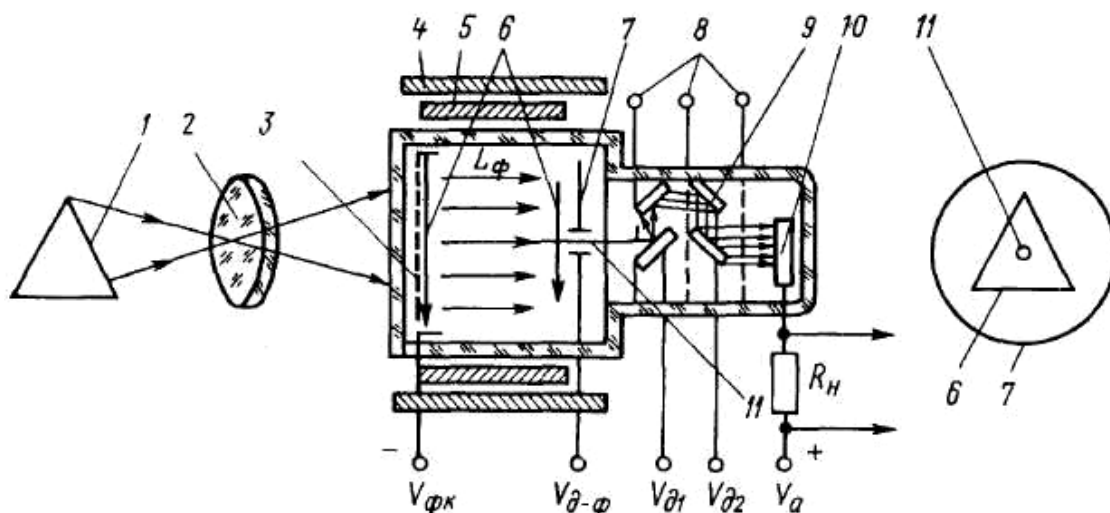


Рис. 3.16. Схема диссектора:

$V_{д-ф}$, $V_{д1}$, $V_{д2}$, V_a — напряжения динод–фотокатод, первого динода, второго динода и анода

В качестве приемника излучения с высоким временным разрешением используются регистраторы на основе электронно-оптических преобразователей. Электровакуумное устройство, которое преобразует оптическое изображение, создаваемое на фотокатодe рентгеновскими, ультрафиолетовыми, видимыми или ИК-лучами, в промежуточное электронное, а затем в видимое изображение на флуоресцирующем экране, называется *электронно-оптическим преобразователем (ЭОП)*.

Приемники на основе ЭОП называют: «стрик-камера», фотоэлектронный регистратор, др. Они позволяют регистрировать излучения с временным разрешением ~ 1 пс. Применение «стрик-камеры» позволяет регистрировать две координаты. Поэтому имеется возможность регистрировать весь спектр и его изменение во времени.

Конструктивно простейший ЭОП (рис. 3.17) состоит из стеклянного баллона 5, из которого откачан воздух. На переднюю стенку баллона нанесен полупрозрачный фотокатод 4, на противоположную от нее — экран с люминофором 7. Между фотокатодом и экраном приложено постоянное напряжение 10...15 кВ. Объектив 2 строит на фотокатодe 4 невидимое (или видимое) изображение 3 рассматриваемого предмета 1.

С фотокатода возникает эмиссия электронов, число которых в любой точке пропорционально имеющейся там освещенности. В момент выхода из фотокатода фотоэлектроны вылетают по различным направлениям, благодаря ускоряющему электрическому полю фотоэлектроны стягиваются в узкий пучок, ускоряются и направляются к экрану 7 в точку, лежащую против точки выхода. На экране 7 электронное изображение 6 преобразуется в видимое благодаря флуоресценции экрана при бомбардировке

фотоэлектронами. С экрана изображение может передаваться либо на сетчатку глаза (непосредственно или с помощью окуляра), либо на телевизионную трубку, либо на любое другое устройство.

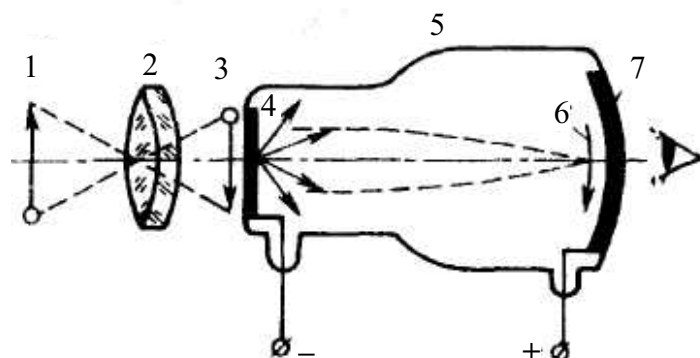


Рис. 3.17. Схематическое устройство ЭОП

Разрешающая способность ЭОП составляет не более 5...6 пар линий/мм, т. к. электрическое поле собирает все вылетевшие из одной точки фотокатода фотоэлектроны не в точку на экране, а в кружок (рассеяния) из-за различных значений начальных скоростей электронов. Диаметр кружка рассеяния определяет разрешающую способность ЭОП. Чтобы ее повысить, применяют фокусировку электронных пучков посредством электростатического или магнитного поля.

Методы регистрации импульсной люминесценции

Конкретные методы измерения импульсной люминесценции можно условно разделить в соответствии с временными интервалами, в пределах которых измеряется оптический сигнал. Отметим, что при стационарных измерениях люминесценции для повышения отношения *сигнал/шум* используются различные методы модуляции, синхронного детектирования и др.

Измерение фосфоресценции с длительным временем затухания не представляется сложным. Эти измерения обычно ограничиваются **микросекундным** временным диапазоном. Приемники излучения: ФЭУ, фотодиоды, полупроводниковые приборы, в том числе многоэлементные: ПЗС, ПЗИ, фотодиодные.

Сложнее дело обстоит при измерениях в **наносекундном** диапазоне. Можно условно все методы приема сигнала в этом временном диапазоне разделить на методы прямого детектирования и специальные.

Методы прямого детектирования:

1. Измерение тока приемника излучения. Чувствительность в этом случае ограничена шумами приемника и электронного тракта. Источник возбуждения – отдельный импульс. Можно за один импульс перекрыть большой временной диапазон. Однако чувствительность достаточно

низкая. Приемники излучения: ФЭУ, диссектор, ЭОП и другие быстродействующие приемники излучения.

2. Специальные методы. Специальных методов приема оптического сигнала при импульсных измерениях достаточно много, поэтому ограничимся лишь их общим представлением. Эти методы направлены на увеличение отношения сигнал/шум, т. е. в конечном итоге на увеличение предела чувствительности приемной системы, а также на увеличение ее временного разрешения.

2.1. Фазоимпульсный метод. Он предполагает, что свечение центров, возбужденных синусоидальным модулированным излучением, имеет ту же частоту модуляции свечения, что и возбуждающий источник, но сдвинутую по фазе относительно возбуждающего излучения. Время затухания свечения τ определяется из результатов измерений разности фаз или из измерения величины относительного коэффициента модуляции. Этот метод не позволяет измерить кинетику в широком диапазоне времени.

2.2. Метод счета фотонов. Это наиболее чувствительный способ измерения люминесценции, т. к. позволяет на порядок увеличить отношение сигнал/шум за счет разного распределения амплитуд импульсов полезного сигнала и темновых шумов приемника (рис. 3.18). Схема измерения показана на рис. 3.19. Одноэлектронные импульсы разной амплитуды, соответствующие разным временным интервалам от начала импульса возбуждения, регистрируются в каналах многоканального амплитудного анализатора импульсов. Регистрируется около 10^5 одноэлектронных импульсов. В каждом канале – импульсы только своей амплитуды (временного интервала), и их количество пропорционально количеству фотонов, испускаемых в данный временной интервал. Можно увеличить отношение сигнал/шум за счет охлаждения приемника. Основные приемники: ФЭУ, диссектор. Для временных измерений требуется источник с повторяющимися импульсами. Для этих целей удобен азотный лазер.

2.3. Стробоскопический метод. Источник – повторяющиеся импульсы. После каждого возбуждающего импульса запускается регистрирующая система и измеряет амплитуду сигнала через время Δt после предыдущего измерения. Используется стробоскопический осциллограф.

В **пикосекундном** временном диапазоне существуют следующие приемы измерения спектров люминесценции.

Прямые методы измерения. В этом случае в качестве приемника излучения используются регистраторы на основе ЭОПов с временным разрешением ~ 1 пс или лавинные фотодиоды с максимально возможным временным разрешением около 50 пс.

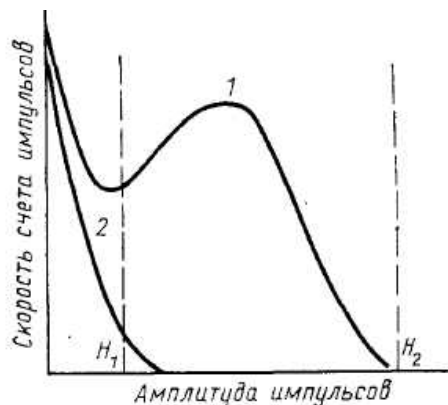


Рис. 3.18. Амплитудное распределение выходных (1) и шумовых (2) импульсов ФЭУ, работающего в одноэлектронном режиме

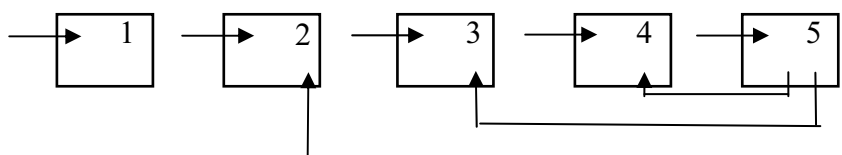


Рис. 3.19. Схема счетчика фотонов: 1 – фотодетектор; 2 – усилитель; 3 – амплитудный дискриминатор; 4 – счетчик импульсов; 5 – компьютер

Специальные методы. На рис. 3.20 показаны варианты измерения спектров по точкам или целиком. В первом случае кинетика измеряется путем открывания быстродействующего затвора (ячейка Керра, например у CS_2 быстродействие мене 2 пс) стробирующим импульсом и кинетика определяется по точкам в соответствии с задержкой этого импульса.

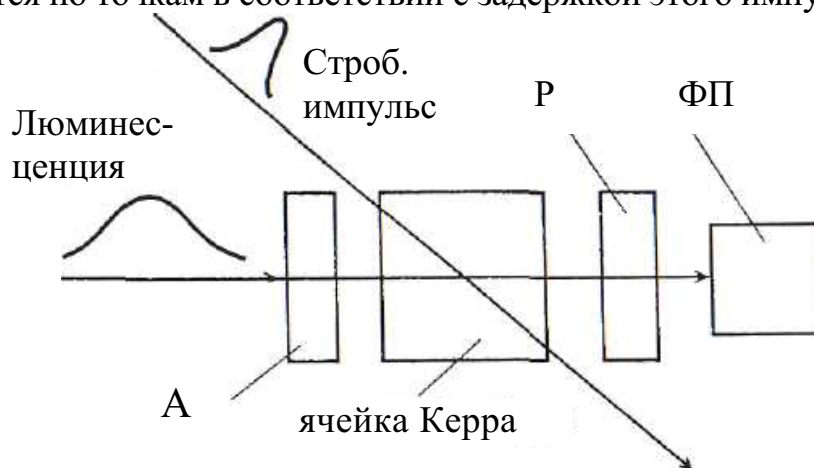


Рис. 3.20. Схема измерения затухания флуоресценции с помощью ячейки Керра: А – анализатор; Р – поляризатор; ФП – фотоприемник

Задержка импульса может осуществляться с помощью эшелонов. Во втором случае измерение кинетики происходит за один импульс. В обоих случаях временной интервал достаточно узок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
2. Song K.S., Williams R.T. Self-Trapped Excitons. – Berlin: Springer, 1993. – 404 p.
3. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах. – Рига: Зинатне, 1987. – 183 с.
4. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
5. Вайсбурд Д.И., Королева О.С., Харитоновна С.В. Мгновенный спектр ионизационно-пассивных электронов в диэлектрике, который облучается мощным электронным пучком // Изв. вузов: Физика. – 1996. – Т. 39. – № 11. – С. 136–144.
6. Новицкий Л.А., Гоменюк А.С., Зубарев В.Е., Хорохоров А.М. Оптико-электронные приборы для научных исследований: учебное пособие. – М: Машиностроение, 1986. – 432 с.
7. Лисицын В.М., Корепанов В.И. Спектральные измерения с временным разрешением. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. – 94 с.
8. Fujiwara H., Suzuki T., Tanimura K. Femtosecond time-resolved spectroscopy of the Frenkel-pair generation and self-trapped-exciton formation in KCl and RbCl // J. Phys. Condens. Matter. – 1997. – V 9. – P. 923–936.
9. Sugiyama T., Fujiwara H., Suzuki T., Tanimura K. Femtosecond time-resolved spectroscopy of self-trapped processes of holes and electron-hole pairs in alkali bromide crystals // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – № 21. – P. 15109–15119.
10. Основы аналитической химии: в 2 кн. Методы химического анализа: учебник для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 2004. – Кн. 2. – 503 с: ил. – (Серия «Классический учебник»).
11. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. – М.: Иностран. лит., 1961. – 200 с.
12. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: молекулярная люминесценция. – М: Изд-во МГУ, 1989. – 272 с.
13. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. – М.: «Наука», 1986. – 320 с.
14. Кристоффель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. – М.: Наука, 1974. – 336 с.
15. Юнда Н.Т., Корепанов В.И. Лабораторный практикум «Радиационно-химические технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 22 с.

16. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах / пер. с англ. – М.: ИЛ, 1960. – 304 с.
17. Пека Г.П., Коваленко В.Ф., Куценко В.Н. / под ред. Г.П. Пека. – Киев: Техника, 1986. – 152 с.
18. Парфианович И.А., Соломатов В.Н. Люминесценция кристаллов. – Иркутск: Изд-во ИГУ. – 1988. – 248 с.
19. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 296 с.
20. Зайдель А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ. – Л., 1983. – 168 с.
21. Яровой П.Н. Лазерная диагностика люминесцирующих веществ. – Иркутск, 1996. – 176 с.
22. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И. Применение электронных пучков для контроля параметров твердых тел // Изв. вузов: Физика, 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 22 – 30.
23. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М., 1987. – 122 с.
24. Горобец Б.С. Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. – М.: Изд-во ВИМС, 2001. – 312 с.
25. Аналитическая лазерная спектроскопия / под. ред. Н. Оменетто. – М., 1982. – 606 с.
26. Савихин Ф.А., Васильченко В.П. Спектры внутризонной люминесценции диэлектриков и полупроводников, возбуждаемых импульсными пучками электронов или электрическим полем // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – № 4. – С. 613–617.
27. Глебович Г.В., Андриянов А.В., Введенский Ю.В., Качалов И.П., Крылов В.В., Рябинин Ю.А. Исследование объектов с помощью пикосекундных импульсов. – М.: Радио и связь, 1984. – 256 с.
28. Стоунхем А.М. Теория дефектов в твердых телах. – М.: Изд-во «Мир», 1978. – Т. 1. – 570 с., Т. 2. – 520 с.
29. Шалимова К.В. Физика полупроводников: учебное пособие для вузов. – 2-е изд. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 391 с.
30. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. – Л.: Химия, 1986. – 228 с.
31. Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 182 с.
32. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. – М.: Физматгиз, 1959. – 288 с.
33. Эланго М.А. Элементарные неупругие радиационные процессы. – М.: Наука, 1988. – 152 с.
34. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. – М.: Недра, 1975. – 327 с.
35. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. – М.: Наука, 1985. – 375 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.....	4
1.1. Электронное строение вещества.....	4
Атомы	4
Молекулы	8
Адиабатические потенциальные (конфигурационные) кривые	11
Кристаллы	14
Электронное строение.....	14
Эффективная масса носителей заряда.....	18
Зоны Бриллюэна	18
Статистика электронов в кристаллах	22
1.2. Основные представления о прохождении ускоренных электронов через вещество [14]	23
Характеристика полей излучений электронов:	24
Процессы взаимодействия электронов с веществом	25
Тормозная способность вещества и пробег электронов.....	27
Распределение поглощенной дозы по толщине образца	31
1.3. Процессы, возникающие в материалах при воздействии ускоренных электронов.....	33
Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.....	41
2.1. Сведения из теории излучения света.....	41
Элементарные излучатели в классическом представлении	41
Элементарные излучатели в квантовой теории.....	44
2.2. Что такое люминесценция?	46
Виды люминесценции.....	47
2.3. Основные характеристики и закономерности люминесценции	51
Кинетика люминесценции.....	57
Тушение люминесценции	62
2.3. Люминесценция атомов и молекул.....	67
Люминесценция атомов.....	67

Люминесценция молекул.....	70
2.4. Люминесценция кристаллов.....	77
Собственная люминесценция, обусловленная переходами «зона проводимости – валентная зона».....	78
Экситонная люминесценция полупроводников	81
Собственная люминесценция широкощелевых кристаллических материалов	84
Примесная люминесценция.....	89
Внутрицентровая люминесценция.....	93
Глава 3. АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ	101
3.1. Источники возбуждения	102
3.2. Анализаторы спектра	103
Анализаторы с пространственным разделением по длинам волн (селективная фильтрация).....	104
Основные оптические характеристики анализаторов спектра дисперсионного типа.....	106
Освещение щели	110
Многоканальные анализаторы с пространственным разделением по длинам волн.....	113
Анализаторы спектра модуляционного типа (селективная модуляция).....	116
3.3. Регистрация импульсного оптического сигнала	119
Приемники излучения	119
Методы регистрации импульсной люминесценции	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

Учебное издание

КОРЕПАНОВ Владимир Иванович

ИМПУЛЬСНЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие


Редактор	<i>А.В. Высоцкая</i>
Верстка	<i>К.С. Чечельницкая</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова О.А. Дмитриев</i>

Подписано к печати 05.12.2008. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 7,62. Уч.-изд. л. 6,89.
Заказ 877. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.