

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

---

**В.М. Лисицын, В.И. Корепанов**

# **СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ**

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим  
центром высшего профессионального образования для межвузовского  
использования в качестве учебного пособия для студентов  
специальности 200203 «Опτικο-электронные приборы и системы»*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2008

УДК 535.33(075.8)

ББК 22.34я73

Л63

**Лисицын В.М.**

Л63      Спектральные измерения с временным разрешением: учебное пособие / В.М. Лисицын, В.И. Корепанов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 90 с.

ISBN 5-98298-311-X

В учебном пособии изложены принципы измерения спектров люминесценции и поглощения в оптических материалах с высоким временным разрешением в широком интервале времен релаксации при возбуждении их импульсами потоков жесткой и лазерной радиации наносекундной длительности.

Содержание пособия соответствует программам дисциплин «Оптические измерения» и «Методы исследований в физике твердого тела» для специальности 200203 «Оптико-электронные приборы и системы» направления 200200 «Оптотехника».

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Неразрушающий контроль» и предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов, специализирующихся в области спектральных измерений, оптических методов анализа, оптико-электронных систем.

УДК 535.33(075.8)

ББК 22.34я73

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензенты*

Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ

*А.В. Войцеховский*

Доктор физико-математических наук, профессор КемГУ

*В.Г. Кригер*

ISBN 5-98298-311-X

© Лисицын В.М., Корепанов В.И., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Введение .....  | 4  |
| Глава 1. Импульсный оптический спектрометр .....  | 8  |
| 1.1. Схема импульсного спектрометра .....   | 8  |
| 1.2. Методика измерения .....   | 9  |
| 1.3. Наносекундный импульсный ускоритель электронов .....   | 11 |
| 1.4. Гелиевый криостат .....  | 13 |
| 1.5. Пороговая чувствительность спектрометра .....  | 14 |
| 1.6. Характеристики спектрометра .....  | 17 |
| Глава 2. Градуировка импульсного оптического спектрометра .....   | 18 |
| 2.1. Обоснование метода градуировки спектральной чувствительности<br>оптического спектрометра .....     | 18 |
| 2.2. Методика градуировки спектральной чувствительности оптического<br>спектрометра .....               | 20 |
| 2.3. Градуировка измерения временных интервалов .....   | 23 |
| 2.4. Градуировка термодпары криостата .....   | 26 |
| 2.5. Градуировка линейности световой характеристики .....   | 28 |
| Глава 3. Измерение спектрально-кинетических характеристик свечения<br>и поглощения .....                | 29 |
| 3.1. Измерение кинетики изменения свечения и поглощения .....   | 29 |
| 3.2. Измерение изменения спектров люминесценции с временным<br>разрешением .....                        | 38 |
| 3.3. Измерение изменения спектров поглощения с временным разрешением .....                              | 43 |
| Глава 4. Кинетический и спектральный анализ результатов импульсных<br>измерений .....                   | 49 |
| 4.1. Общий вид кинетик .....  | 49 |
| 4.2. Разложение кинетических кривых .....   | 51 |
| 4.3. Температурная зависимость кинетики релаксации .....  | 57 |
| 4.4. Анализ релаксации спектров свечения, поглощения .....  | 60 |
| 4.5. Кинетика реакций .....   | 63 |
| 4.5.1. Скорость реакции .....   | 63 |
| 4.5.2. Реакция нулевого порядка .....   | 64 |
| 4.5.3. Реакция первого порядка .....  | 64 |
| 4.5.4. Реакция второго порядка .....  | 65 |
| 4.5.5. Люминесценция .....  | 66 |
| Глава 5. Анализ возможных ошибок измерения .....  | 75 |
| 5.1. Влияние дозы облучения на ошибки измерений .....   | 75 |
| 5.2. Влияние временного разрешения на результаты измерения кинетики<br>релаксации люминесценции .....   | 78 |
| 5.3. Роль регистрирующего прибора в ограничении временного разрешения .....                             | 80 |
| Глава 6. Импульсный спектральный метод измерения кинетики<br>люминесценции .....                        | 82 |
| 6.1. Обоснование целесообразности использования спектрального<br>метода при импульсных измерениях ..... | 82 |
| 6.2. Критерии выбора спектральных зон для измерений .....   | 83 |
| 6.3. Оптимальная схема импульсного спектрального анализатора .....                                      | 84 |
| Список литературы .....   | 90 |

## ВВЕДЕНИЕ

Временные диапазоны основных процессов, протекающих в широкощелевых конденсированных средах после воздействия «мгновенного» электронного импульса, можно охарактеризовать следующими значениями [1–4]:

- $10^{-15}$  с: переход электронов между зонами (уровнями).
- $10^{-14}$  с: потери избыточной энергии всех электронов до уровня, когда они не могут производить ионизацию. К этому времени в кристалле присутствуют электроны, дырки с определенным распределением по энергиям в зонах, свободные экситоны, плазмоны.

- $10^{-13}$ – $10^{-11}$  с: релаксация (термализация) электронных возбуждений (ЭВ), которая сопровождается генерацией фононов, фундаментальной люминесценцией, движением электронов и дырок, автолокализацией и локализацией ЭВ и другими явлениями. Движение нерелаксированных дырок и электронов носит зонный характер.

- $10^{-11}$ – $10^{-10}$  с: дальнейшая релаксация ЭВ и их преобразование в автолокализованные и локализованные состояния и первичные структурные нарушения – пары Френкеля (F-, H-пары).

- $10^{-10}$ – $10^{-8}$  с: это время единичного скачка элементарного структурного дефекта в кристалле, зависит от вида материала, дефекта, температуры.

- $\geq 10^{-8}$  с: созданные радиацией дефекты в оптических материалах являются неустойчивыми и рекомбинируют или преобразуются в устойчивые посредством термоактивированной миграции подвижного компонента пары, обычно междоузельного атома или ему эквивалентного дефекта. Преимущественно в этом временном диапазоне наблюдается затухание люминесценции релаксированных ЭВ и других центров свечения.

Использование импульса возбуждения соответствующей длительности и соответствующего временного разрешения регистрирующей системы позволяет проводить исследования перечисленных процессов в режимах реального времени, т. е. прямо наблюдать развитие процессов.

Появление наносекундных источников возбуждения, лазеров в 50-х и особенно импульсных сильноточных ускорителей электронов в 60-х гг. привело к резкому повышению информативности исследований процессов в твердых телах, возбуждаемых радиацией. Были разработаны методы исследования процессов образования, преобразования дефектов с высоким временным разрешением при радиационном или световом воздействии [2, 3]. Наиболее информативными из них являются методы импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии.

Как известно, оптические методы могут обеспечить наилучшее временное разрешение. Абсорбционные методы позволяют непосредственно наблюдать изменение концентрации дефектов в оптических материалах в процессе воздействия импульса радиации и после него. Люминесцентные методы обладают чрезвычайно высокой чувствительностью, что позволяет обнаруживать малые изменения состояния образца при возбуждении.

Создание импульсных спектрометров позволило получить совокупность новых результатов исследований, послуживших основой для существенного развития представлений об элементарных процессах в твердых телах при их возбуждении.

Прямыми методами были выделены первичные дефекты, образующиеся в ионных кристаллах при распаде ЭВ, определена эффективность процессов распада ЭВ на пары дефектов, показана независимость процессов распада ЭВ на пары дефектов и автолокализованные экситоны, установлены закономерности эволюции первичной дефектности, процессы передачи энергии центрам свечения и т. д. Можно сказать, что с появлением импульсных методов исследования с высоким временным разрешением в радиационной физике твердого тела достигнут существенный прогресс в развитии представлений об элементарных процессах.

Перспективным является использование импульсной спектрометрии для люминесцентного анализа. Люминесцентная спектрометрия – один из самых распространенных методов излучения и анализа различных веществ. Область применения такого анализа охватывает достаточно большой круг веществ, т. к. люминесценция может быть возбуждена в подавляющем большинстве неметаллов. Основные достоинства метода:

- метод анализа неразрушающий;
- высокая чувствительность метода: можно обнаруживать до  $10^{-12}$  г вещества;
- возможна реализация самых разнообразных по назначению, чувствительности, габаритам приборов для анализа.

Аналитические возможности люминесцентных методов могут быть существенно расширены путем использования импульсного возбуждения и регистрации спектров свечения с временным разрешением. Дополнительные аналитические возможности люминесцентного спектрального анализа, проводимого при помощи импульсного спектрометра, возникают благодаря использованию наносекундных сильноточных

электронных пучков (СЭП) и возможности извлечения информации из кинетических характеристик затухания свечения.

Применение СЭП обеспечивает следующие преимущества:

- возбуждение осуществляется ионизирующей, достаточно глубоко проникающей радиацией;
- импульс СЭП имеет высокую мощность, до  $10^8$  Вт;
- импульс имеет наносекундную длительность.

Электроны с энергией 250–400 КэВ проникают на глубину в несколько десятых долей миллиметров, т. е. создают объемное возбуждение образца. Ускоренные высокоэнергетические электроны взаимодействуют преимущественно с атомами (ионами), составляющими основу вещества, что приводит к созданию подвижных собственных ЭВ. Люминесценция возникает при их излучательном распаде в основе (собственное свечение) или при передаче энергии ЭВ центрам свечения (атомам примеси, дефектам структуры и т. д.). Поскольку ЭВ способны мигрировать на значительные расстояния, воздействие жесткой радиации приводит к возбуждению всего характерного для данного образца набора центров свечения как собственных, так и активаторных. В этом заключается основное отличие от селективного лазерного воздействия. Поэтому возбуждаемая электронным пучком люминесценция несет информацию и о матрице, и о ее дефектности.

Методические возможности импульсной спектрометрии существенно расширяются благодаря тому, что использование СЭП дает возможность в очень широких пределах изменять плотность возбуждения. Имеется также возможность преобразования электронного пучка в рентгеновский, обеспечивающий поглощенную дозу на 3–5 порядков меньшую, с теми же временными характеристиками. Плотностные зависимости люминесценции несут дополнительную информацию о свойствах центров свечения и, следовательно, о свойствах анализируемого материала, его отличительных особенностях.

Высокие уровни возбуждения позволяют обнаруживать и изучать очень слабые по интенсивности свечения. Мощным пучком электронов сильноточного ускорителя возбуждается люминесценция почти во всех, кроме чистых металлов, материалах. С помощью СЭП можно получать интенсивные вспышки люминесценции или наведенного поглощения, достаточные для регистрации простыми способами, даже в таких слабо люминесцирующих или окрашивающихся материалах, как кварц, чистые кристаллы. Использование СЭП позволяет также исследовать пороговые эффекты, которые проявляются только при очень

высоких уровнях возбуждения, например, суперлюминесценцию или лазерное излучение.

Наиболее значительное повышение аналитических возможностей появляется из-за возможности получения информации из изменения спектрального состава люминесценции со временем после окончания импульса возбуждения и кинетических характеристик затухания свечения.

При наличии нескольких типов центров свечения с характерными для них временами затухания  $\tau$  после окончания возбуждения последовательно исчезает свечение центров с возрастающими временами релаксации. Импульсная спектрометрия позволяет выделять из суммарного спектра люминесценции отдельные полосы, основываясь на разнице характеристических времен затухания их свечения. Такой методический прием имеет существенное значение при анализе сложных спектров люминесценции, состоящих из большого количества перекрывающихся полос. Сложные спектры люминесценции являются типичными для природных объектов с большим количеством неконтролируемых примесей, например, минералов, сырьевых материалов. Такие же спектры характерны для материалов сложной структуры и состава – стекол, керамики и т. д.

Таким образом, использование в качестве источников возбуждения импульсных высокоэнергетических ускорителей электронов и применение спектрометрии с временным разрешением позволяет существенно расширить возможности люминесцентного, а также оптического абсорбционного методов спектрального анализа. С применением импульсной спектрометрии с временным разрешением разрабатываются уникальные методы ускоренного испытания материалов на стойкость к воздействию мощных потоков ионизирующих излучений, методы прогнозирования поведения материалов в поле радиации, методы контроля испытания и анализа искусственных кристаллов (в том числе сверхчистых), методы контроля и испытания конструкционных материалов и т. д.

## ГЛАВА 1. ИМПУЛЬСНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТР

Ниже описаны схема и характеристики одного из спектрометров, имеющего широкие функциональные возможности для исследований стимулированных радиацией процессов в оптических материалах.

### 1.1. Схема импульсного спектрометра

В состав спектрометра (рис. 1.1) входят: источники возбуждения (ускоритель, лазеры), источники зондирующего света (импульсная лампа ИНП-5/45 для области  $10^{-9}$ – $10^{-5}$  с, дейтериевая и галогенная лампы для области  $10^{-5}$ – $10$  с), измерительная ячейка (криостат), монохроматоры (МДР-23, МУМ), фотоумножители (ФЭУ-97, 118, 83, Хамаматсу), запоминающие осциллографы типа С8-12, Tektronix, блоки импульсного питания ФЭУ и лампы, блок синхронизации, обеспечивающий срабатывание отдельных элементов в необходимой последовательности, вакуумная система.

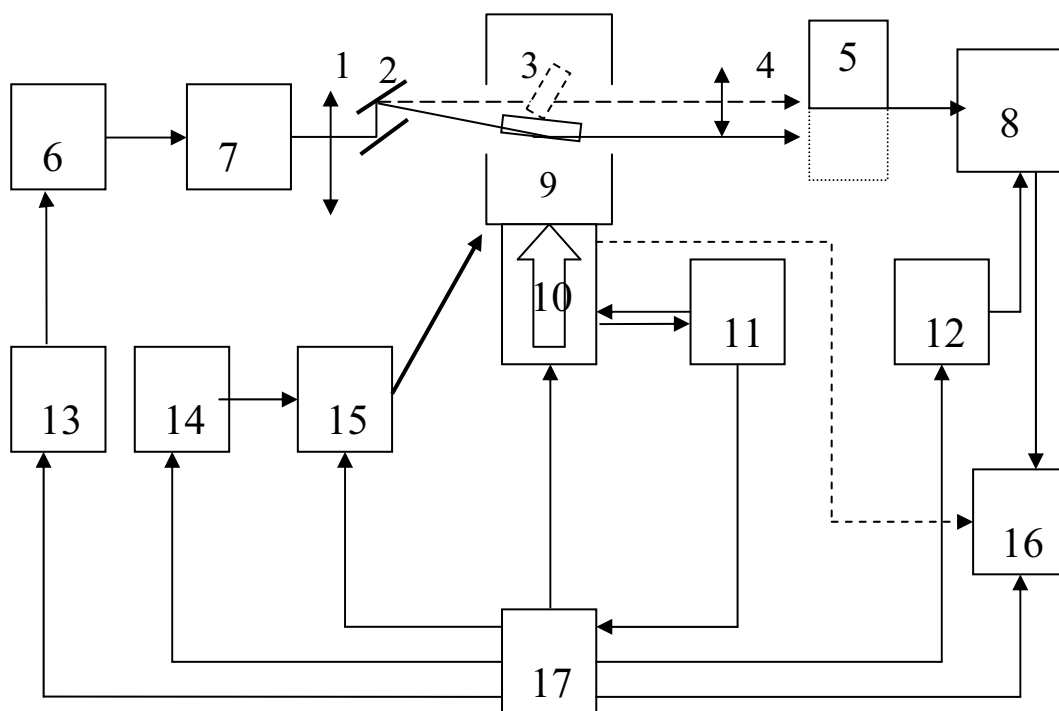


Рис. 1.1. Схема импульсного спектрометра:

- 1, 4 – линзы; 2 – зеркала; 3 – исследуемый образец; 5, 7 – монохроматоры;
- 6 – импульсная лампа; 8 – фотоэлектронный умножитель; 9 – криостат;
- 10 – импульсный наносекундный сильноточный ускоритель электронов;
- 11 – пульт управления; 12 – блок питания фотоэлектронного умножителя;
- 13 – блок питания импульсной лампы; 14 – блок накачки лазера;
- 15 – импульсный лазер; 16 – осциллограф; 17 – блок синхронизации



## 1.2. Методика измерения

Спектрально-кинетические измерения люминесценции или короткоживущего поглощения производятся последовательным измерением осциллограмм изменения свечения или светопропускания образцов при различных длинах волн после импульсного электронного или каскадного возбуждения. При измерении импульсной катодлюминесценции излучение кристалла (3) собирается линзой (4) на входной щели монохроматора (5), попадает после монохроматора на ФЭУ (8), электрический сигнал с которого регистрируется осциллографом (16). Срабатывание блоков спектрометра происходит в следующей последовательности. С пульта управления (11) производится включение блока питания ускорителя (10). При достижении заданного напряжения на ступенях генератора импульсных напряжений (ГИН) с блока питания выдается импульс на запуск многоканального генератора импульсов ГЗИ-6 (17). Генератор запускает схему импульсного питания ФЭУ (13), развертку осциллографа (16), ускоритель электронов.



*Рис 1.2. Внешний вид спектрометра*

При измерении поглощения (рис. 1.1) зондирующий свет от лампы (6) через монохроматор (7) направляется с помощью кварцевой линзы (1) и зеркал (2) через кристалл (3), линзу (4) и монохроматор (5) на ФЭУ (8), электрический сигнал с которого регистрируется осциллогра-

фом (16). Срабатывание блоков спектрометра происходит в следующей последовательности. С пульта управления (11) производится включение блока питания ускорителя (10). При достижении заданного напряжения на ступенях ГИНа с блока питания выдается импульс на запуск многоканального генератора импульсов ГЗИ-6 (17). Генератор запускает схему поджига лампы накачки лазера (14), схему импульсного питания ФЭУ (13), развертку осциллографа (16), ускоритель электронов и включает электрооптический затвор лазера (15). Предусмотрен также запуск развертки осциллографа от ускорителя. Регулировка задержек управляющих импульсов с ГЗИ-6 позволяет включать все элементы

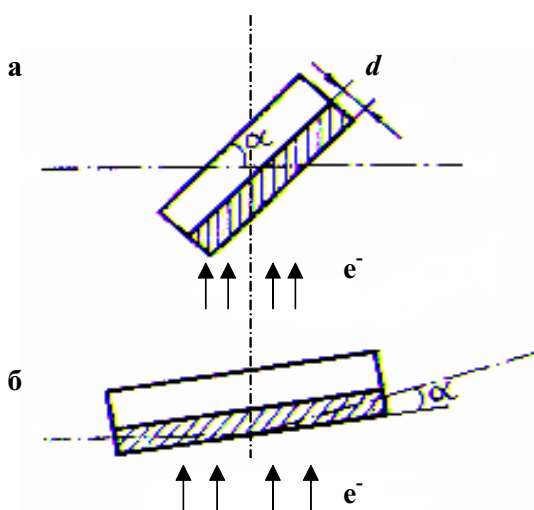


Рис. 1.3. Оптические схемы измерений

спектрометра в любой последовательности.

Конструкция кристаллодержателя предусматривает возможность расположения образцов для двух вариантов схемы измерения. Схемы двух типов расположения образцов показаны на рис. 1.3. В одной геометрии образец располагается под углом  $45^\circ$  относительно электронного пучка и зондирующего света и при измерении спектров поглощения путь зондирующего света в окрашенном слое

$$l = \frac{d}{\sin \alpha},$$

где  $d$  – толщина окрашенного слоя;  $\alpha$  – угол наклона образца (рис. 1.3, а). Эта геометрия применяется также при исследовании люминесценции кристаллов. Другая геометрия (рис. 1.3, б) используется при измерениях спектров поглощения материалов, слабо окрашивающихся под действием радиации материалов, или в том случае, когда необходимо возбуждать образец электронными импульсами малой энергии. В этой геометрии при  $\alpha \sim 10^\circ$  путь ( $l = \frac{2d}{\sin \alpha}$ ) зондирующего света через окрашенный слой увеличивается в 13 раз (максимальный пробег электронов составляет около 200 мкм). Поэтому минимальная концентрация центров, наводимых за время действия электронного импульса, может быть измерена с заданной погрешностью; в этом случае она существенно понижается (повышается чувствительность метода).

### 1.3. Наносекундный импульсный ускоритель электронов

В качестве основного источника возбуждения образцов в спектрометре использовался разработанный В.И. Корепановым, М.Ф. Кузнецовым и А.А. Луканиным импульсный малогабаритный ускоритель электронов, по принципу действия подобный созданному Г.А. Месяцем и Б.В. Ковальчуком [5]. Особенности электрической схемы и конструкции использованного ускорителя заключаются в том, что он разработан специально для работы в составе оптического спектрометра. В конструкции предусмотрена возможность регулирования в широких пределах плотности тока электронов без вскрытия вакуумной камеры, вывода его на воздух или в вакуумную камеру, регулирования длительности импульса пучка. Электрическая схема ускорителя позволяет с высокой точностью синхронизировать его работу с другими устройствами, входящими в состав импульсного спектрометра, плавно или дискретно изменять энергию электронов. Рассеяние электронов, необходимое для равномерного облучения образцов, достигается размещением на пути пучка алюминиевой или титановой фольги толщиной 10–50 мкм. Ускоритель отличается простотой конструкции, легкостью проведения профилактических и ремонтных работ, высокой надежностью, стабильностью параметров электронного пучка.



*Рис. 1.4. Внешний вид ускорителя*

Ускоритель (рис. 1.4) состоит из генератора импульсных напряжений (ГИН), вакуумного диода, блока питания и выносного пульта

управления. ГИН и вакуумный диод расположены в металлической трубе, заполненной азотом, к нижнему фланцу которой прикреплен блок питания.

Каждая ступень ГИНа состоит из двух последовательно соединенных и залитых эпоксидным компаундом конденсаторов К-15-10 (4 700 пФ; 31,5 КВ) и рассчитана на рабочее напряжение до 60 КВ. ГИН состоит из собранных в колонну восьми таких ступеней. Конструкция обеспечивает высокую электрическую и механическую прочность генератора, позволяет минимизировать потери запасенной на конденсаторах энергии и обеспечить короткую длительность импульса выходного напряжения. Коммутация тока между ступенями осуществляется разрядом в азоте между электродами, закрепленными на выводах каждой ступени конденсаторов. В основании колонны расположен первичный коммутирующий трехэлектродный разрядник, который запускается при подаче на центральный электрод высоковольтного импульса поджигающего напряжения. Параметры ускорителя: высота – 750 мм; диаметр камеры ГИНа – 180 мм; вес ускорителя вместе с блоком питания ~ 25 кг; количество ступеней ГИНа – 8; напряжение зарядки ступени – 45–60 КВ; время зарядки – 3–10 с; давление азота в камере ГИНа –  $(6-10) \cdot 10^5$  Па; регулируемая длительность импульса электронного пучка – 2–10 нс; ток пучка – до 1 000 А; средняя энергия ускоренных электронов ~ 200 КэВ.

Источник высокого напряжения (ИВН) предназначен для зарядки накопительных конденсаторов генератора Аркадьева–Маркса и выработки иницирующего высоковольтного импульса для управляемого разрядника. Источник обеспечивает зарядку ступеней ГИНа до напряжений (со ступенчатой регулировкой): 50, 54 и 57 КВ при максимальной мощности нагрузки до 50 Вт и нестабильности менее 0,5 %. При достижении заданного напряжения на емкостных накопителях энергии производится выдача импульса синхронизации амплитудой 5 В для запуска внешних устройств или внутреннего запуска схемы «поджиг» первичного коммутирующего разрядника. Схема «поджиг» выдает импульс поджигающего напряжения амплитудой 30–40 КВ с фронтом 10 нс. Схемой предусмотрена также выдача задержанного в пределах 0,2–1 мкс относительно высоковольтного импульса поджигающего напряжения, импульса напряжения амплитудой 10 В для включения дополнительных устройств.

Функционально источник питания состоит из вспомогательного источника питания, блока управления, схемы сравнения и высокочастотного инвертора (ВИ). Вспомогательный источник вырабатывает напряжение питания  $12 \text{ В} \pm 10 \%$  для схемы сравнения и блока управления с гальванической развязкой от сети и начинает работать при подаче

напряжения питания на ускоритель (220 В, 50 Гц). При этом загорается индикатор питания на панели управления.

Блок управления обеспечивает переключение режимов работы ИВН с панели дистанционного управления: однократный/серия, включение ИВН и пуск ускорителя. При нажатии кнопки «вкл.» ИВН начинает заряд накопительных емкостей, при этом загорается красный индикатор на панели управления.

Схема сравнения по достижении установленного напряжения на выходе ИВН (60/64 КВ) переводит ИВН в режим подзарядки с гистерезисом около 600 В и через 2,5 с начинает вырабатывать серию синхроимпульсов (СИ) положительной полярности напряжением 5...7 В. Подстройка уровня стабилизации напряжения осуществляется подстроечным резистором в пределах 10 % от номинала (60 КВ).

При подаче положительного СИ (10...12 В; >3 мкс) на разъем «пуск» или после нажатия кнопки «поджиг» блок управления вырабатывает «поджигающий импульс» для управляемого разрядника и задержанный СИ на выход «ЗСИ» (задержанный СИ) для управления внешними устройствами (10 В; 5...10 мкс). Величина задержки регулируется подстроечным резистором.

ИВН выполнен по схеме однотактного полумоста с разделительной емкостью ( $C_{\text{вых}}$ ) по выходу с последующим диодно-емкостным умножением напряжения, что позволяет за счет выходного импеданса ограничить зарядный ток, и принудительным управлением (генерацией). Частота импульсов управления регулируется подстроечным резистором на плате ИВН и установлена на минимальном уровне (5...6 КГц). Длительность управляющих импульсов составляет 10 мкс и регулируется резистором. Увеличение частоты и длительности управляющих импульсов приводит к увеличению тока зарядки накопительных емкостей и к дополнительной нагрузке на балластные резисторы, что может привести к сокращению их времени безотказной работы.

#### **1.4. Гелиевый криостат**

Криостат представляет собой вакуумную камеру из нержавеющей стали с кварцевыми окнами для проведения оптических измерений. К нижнему фланцу камеры присоединен ускоритель таким образом, что вакуумный диод ускорителя и камера составляют единый объем. Охлаждение образцов производится промышленной микрокриогенной системой МСМР-110Н-3,2/20, которая состоит из компрессора, охладителя и соединяющих их кабелей и трубопроводов. Эта система позволяет охлаждать образец до температур в диапазоне 12,5–300 К без применения жидкого гелия или азота. Охладитель имеет две ступени и

крепится на верхнем фланце вакуумной камеры. К медному фланцу первой (верхней) ступени, температура которого составляет  $\sim 65$  К, присоединен 1-й тепловой экран, а к фланцу второй (нижней) ступени 2-й тепловой экран и медный кристаллодержатель.

Образцы располагаются в выбранных в кристаллодержателе пазах и прижимаются к полированной поверхности меди с помощью пружин. Держатель закрыт со всех сторон отполированными алюминиевыми пластинами, в которых имеются лишь отверстия для прохождения световых лучей. Электроны проходят к образцу через тонкие алюминиевые фольги. Для создания хорошего теплового контакта в местах соединений используется теплопроводящая паста. Тепловые экраны и внутренняя поверхность камеры покрыты пленкой с высоким коэффициентом отражения. Такая конструкция гелиевого криостата позволила получить на образце температуру, соответствующую предельной температуре фланца второй ступени охладителя – 12,5 К.

### 1.5. Пороговая чувствительность спектрометра

Предельные значения чувствительности спектрометра к потоку излучения от источника определяются оптической системой, обеспечивающей максимально возможный сбор потока излучения на входной щели монохроматора, светосилой прибора, спектральной чувствительностью  $\gamma_m \gamma(\lambda)$  приемника излучения на данной длине волны излучения ( $\gamma_m$  – максимальное значение спектральной чувствительности приемника) и шириной щели монохроматора, от которой зависит его разрешающая способность,

$$S_I = dI / d\Phi, A / Bm; \gamma(\lambda) = i / \gamma_m \cdot \varphi_m \varphi(\lambda), \quad (1.1)$$

где  $I$  – ток на выходе фотоприемника;  $S_I$  – интегральная чувствительность фотоприемника;  $\Phi$  – падающий на него поток излучения;  $i$  – фототок при падающем на приемник потоке  $\varphi_m \varphi(\lambda)$  при длине волны  $\lambda$ .

При спектральных измерениях свет от источника излучения направляется с помощью конденсора на входную щель монохроматора таким образом, чтобы изображение источника приходилось на плоскость щели. Использование конденсора удается многократно увеличить освещенность щели, т. е. долю потока, пришедшего от источника на щель. Это наглядно видно на рис. 1.5 для случая точечного источника света. Величина увеличения освещенности щели с помощью конденсора определяется отношением телесных углов, опирающихся на площадь конденсора и площадь щели с центром в месте расположения источника, и может достигать двух порядков величины.

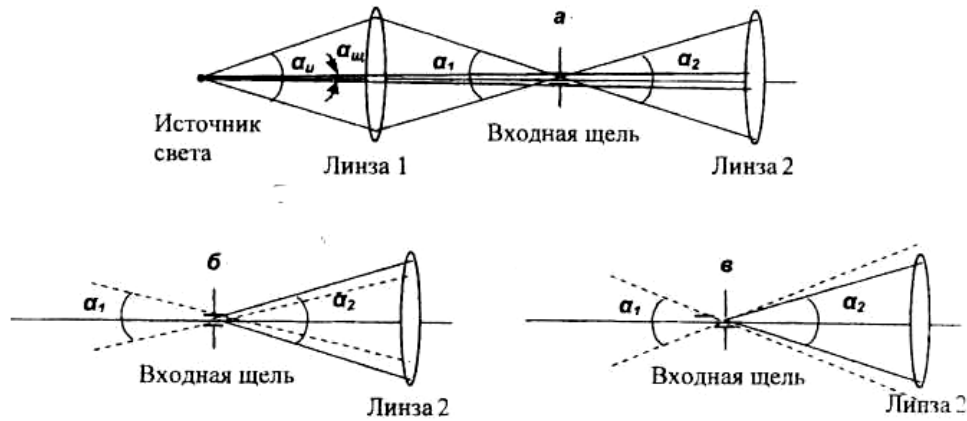


Рис. 1.5. Примеры освещения входной щели монохроматора:  
а) правильное, б) и в) неправильное; линза 2 – объектив коллиматора

При выборе конденсоров необходимо создать условия для обеспечения максимального значения светосилы монохроматора. Эта характеристика зависит от относительного отверстия спектрального прибора  $df^1$ , где  $d$  – диаметр объектива коллиматора монохроматора, а  $f$  – его фокусное расстояние. Наибольшее значение светосилы и наибольшая разрешающая способность прибора реализуются тогда, когда апертура осветителя (угол  $\alpha_1$ ) и апертура монохроматора (угол  $\alpha_2$ ) равны. Примеры правильного и неправильного освещения входной щели монохроматора приведены на рис. 1.5.

Равномерности освещенности щели и исключения виньетирования при заполнении апертуры объектива коллиматора монохроматора можно достичь путем использования так называемых двух и трехлинзовой систем освещения щели [6]. Антивиньетирующая линза в этом случае располагается в непосредственной близости от входной щели монохроматора.

По возможности конденсор должен быть ахроматическим, т. к. в противном случае невозможно обеспечить одинаковую фокусировку на входной щели монохроматора излучения разных участков спектра. По этой причине (при использовании неахроматических линз) оптическая схема освещения щели монохроматора может оказывать очень значительное влияние на распределение спектральной чувствительности спектрометра. Даже незначительные отклонения линз от положения, при котором производилась градуировка спектральной чувствительности прибора, приводят к ее искажению.

Значения потоков излучения, в пределах которых возможно проведение измерений без искажения (динамический диапазон), ограничены с одной стороны порогом чувствительности приемника излучения, а с другой – пределом линейности его световой характеристики  $I = f(\Phi)$ .

Пороговые значения чувствительности определяются уровнем помех или шумов приемника. Порог принято оценивать тем значением светового потока на фотокатоде приемника, который дает электрический сигнал, равный сигналу шумов в единичном интервале полосы частот. Поскольку шумы появляются в результате случайных процессов, то их оценивают обычно в виде среднего квадратического значения или дисперсии тока ( $\bar{I}_u^2$ ) фотоприемника. Пороговый поток приемника излучения  $\Phi_n$  – среднее квадратическое значение первой гармоники синусоидально модулированного потока излучения с заданным спектральным распределением, при котором среднее квадратическое значение напряжения (тока) сигнала равно среднему квадратическому значению тока ( $\sqrt{\bar{I}_u^2}$ ) шума в заданной полосе частот,

$$\Phi_n = \sqrt{\bar{I}_u^2} / S_L. \quad (1.2)$$

Шумы представляют собой определенную, часто непрерывную, последовательность частот. Поэтому один из эффективных способов уменьшения мощности составляющей сигнала, обусловленной помехой, – работа (по возможности) в диапазоне частот, отличающихся от частот помех. Для фильтрации оптического сигнала от помех при исследовании стационарными методами используется модуляция сигнала, синхронное детектирование и другие приемы.

Одно из требований при импульсных измерениях – получение информации в наиболее широком диапазоне частот измерительного тракта в результате прямого измерения изменения интенсивности оптического сигнала после воздействия наносекундного возбуждающего импульса электронов. В этом случае на экране скоростного осциллографа фиксируется весь частотный спектр помех. Поэтому основными методами борьбы с ними могут быть только методы, основанные на уменьшении внутренних шумов ФЭУ, например, путем его охлаждения. Применение частотной селекции сигнала с использованием фильтров низкой частоты возможно лишь в некоторых случаях. Наиболее простой и эффективный способ – увеличение входной емкости осциллографа, которое приводит к подавлению высокочастотных составляющих шумов. При этом следует помнить о том, что увеличение емкости приводит к сужению полосы пропускания измерительного тракта спектрометра, т. е. к уменьшению временного разрешения системы. Поэтому таким приемом можно пользоваться при измерении медленных составляющих затухания люминесценции или медленных процессов релаксации поглощения, когда точно известно, что искажения сигнала при измерении не происходит.



К такому же эффекту подавления шумов (и, соответственно, к уменьшению временного разрешения) приводит увеличение входного сопротивления осциллографа ( $R_{вх}$ ). Этот прием широко используется для повышения чувствительности измерительного тракта спектрометра при изучении длительных во времени процессов затухания импульсной катодолюминесценции или релаксации поглощения, т. к. осциллограф измеряет падение напряжения на входном сопротивлении  $\Phi \sim I = V / R_{вх}$ . Таким образом, предельные значения чувствительности измерительного тракта спектрометра определяются возможностью без искажения и помех проводить измерения на данном диапазоне чувствительности осциллографа при данной входной нагрузке  $R_{вх}$ .

Максимально возможная линейность световой характеристики ФЭУ обеспечивается оптимальным подбором значения тока, протекающего через делитель напряжения, который должен быть больше максимального анодного тока ФЭУ в  $\approx 10$  раз. В некоторых случаях для выполнения этого требования необходимо делать специальный импульсный источник питания ФЭУ, который позволяет достигать значения тока через делитель  $I_d > 10$  А. Поскольку импульс тока  $I_d$  имеет малую длительность (0,1–100 мс), скважность импульсов высока, делитель не успевает значительно нагреться. Поэтому он может быть малогабаритным.

## 1.6. Характеристики спектрометра

Спектрометр обеспечивает следующие технические возможности: спектральная область измерений – 200–1 200 нм; временное разрешение – 7 нс; температурный диапазон измерений – 12,5–700 К; временной диапазон измерений  $10^{-8}$ – $10^4$  с; максимальная энергия возбуждающих электронов – 400 КэВ, средняя энергия возбуждающих электронов 250 КэВ; длительность импульса тока электронов регулируется в пределах – 2–10 нс; диапазон возможных плотностей тока пучка электронов – 0,001–1 000 А/см<sup>2</sup>. Давление остаточных газов в вакуумной камере (криостате) – до  $10^{-4}$  Па.

## ГЛАВА 2. ГРАДУИРОВКА ИМПУЛЬСНОГО ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРОМЕТРА

При проведении исследований с использованием спектрометра измеряются три основных параметра: спектральная плотность излучения (обычно в относительных единицах: относительная спектральная плотность излучения), время измерения, температура образца. Достоверность полученных результатов определяется правильностью градуировки системы. Особенно это важно для спектральных, временных и температурных измерений, когда от этого существенно (часто не только количественно, но и качественно) зависит результат измерений.

### 2.1. Обоснование метода градуировки спектральной чувствительности оптического спектрометра

Градуировка импульсного оптического спектрометра по относительной спектральной чувствительности представляет наибольшую сложность. Эта характеристика определяется, прежде всего, спектральной чувствительностью приемников излучения. Их спектральная чувствительность, а для измерений с высоким временным разрешением используются чаще всего приемники, работающие на основе внешнего фотоэффекта, определяется зависимостью квантового выхода эмиссии фотокатода от длины волны и спектром пропускания окна приемника. Спектр чувствительности приемника излучения (вакуумного фотоэлемента, ФЭУ) имеет обычно вид кривой с одним – двумя максимумами. Спектральная чувствительность спектрометра зависит также от спектра пропускания оптического тракта: всех оптических элементов схемы, в том числе и монохроматора – составной части спектрометра. Поэтому необходимо делать спектральную градуировку спектрометра как всего комплекса, предназначенного для конкретных измерений и составленного из конкретных элементов. Любое изменение оптической схемы должно сопровождаться новой градуировкой.

Для обоснования критериев, соблюдение которых необходимо при проведении спектральной градуировки, проведем анализ измерения потока излучения спектрометром. Спектр чувствительности спектрометра не зависит от времени измерения после начала регистрации. Поэтому спектральную градуировку можно проводить, используя стационарные источники излучения.

Величина сигнала на выходе регистрирующей системы спектрометра при измерении потока излучения при длине волны  $\lambda$  равна

$$i_{\lambda} = \gamma_m \cdot \gamma(\lambda) \cdot \varphi_m \varphi(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot G \cdot \Delta \lambda, \quad (2.1)$$

где  $\mathcal{Y}_m$  – спектральная чувствительность приемника излучения в максимуме спектра чувствительности;  $\gamma(\lambda)$  – относительная спектральная чувствительность приемника излучения при длине волны  $\lambda$ ;  $\tau(\lambda)$  – коэффициент пропускания оптического тракта спектрометра (включая монохроматор, светофильтры);  $\phi_m$  – спектральная плотность излучения, падающего на окно приемника, в максимуме его спектра излучения;  $\phi(\lambda)$  – относительная спектральная плотность излучения источника при длине волны  $\lambda$ ;  $G$  – коэффициент усиления усилителя регистрирующей системы;  $\Delta\lambda$  – спектральный диапазон длин волн, выделяемый монохроматором.

Спектральный диапазон длин волн, выделяемый монохроматором, определяется величиной обратной линейной дисперсии  $d\lambda / dl$  и размерами входной ( $\alpha_{вх}$ ) и выходной ( $\alpha_{вых}$ ) щелей монохроматора:

$$\Delta\lambda = d\lambda / dl (\alpha_{вх} + \alpha_{вых}).$$

Из приведенных выражений следует, что результат измерения зависит от многих факторов. Восстановление истинного значения величины спектральной плотности измеряемого излучения при заданной длине волны  $\phi_\lambda = \phi_m \phi(\lambda)$  из измеренного экспериментально значения  $i_\lambda$  возможно только после градуировки с использованием эталонного источника излучения. Для градуировки установим эталонный источник излучения с известным значением спектральной плотности излучения  $\phi_{\lambda,эт}$  при длине волны  $\lambda$  точно в то место, где должен располагаться исследуемый образец. Величина сигнала регистрирующей системы при установленной длине волны  $\lambda$  будет равна

$$i_{\lambda,эм} = \mathcal{Y}_m \cdot \gamma(\lambda) \cdot \phi_{m,эм} \cdot \phi_{эм}(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot G \cdot d\lambda / dl \cdot (\alpha_{вх} + \alpha_{вых}). \quad (2.2)$$

Затем поместим на место эталонного измеряемый источник излучения. При неизменной геометрии оптической схемы, характеристиках элементов схемы и режимов питания величина сигнала от измеряемого источника излучения  $\phi_\lambda$  при той же длине волны будет равна

$$i_\lambda = \mathcal{Y}_m \cdot \gamma(\lambda) \cdot \phi_m \cdot \phi(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot G \cdot d\lambda / dl \cdot (\alpha_{вх} + \alpha_{вых}). \quad (2.3)$$

Отсюда величину спектральной плотности излучения измеряемого источника при выбранной длине волны можно найти как

$$\phi_m \cdot \phi(\lambda) = \phi_{m,эм} \cdot \phi_{эм}(\lambda) \cdot i_\lambda / i_{\lambda,эм}. \quad (2.4)$$

Соответственно, относительную величину спектральной плотности излучения измеряемого источника при выбранной длине волны можно найти как

$$\phi(\lambda) = (\phi_{m,эм} / \phi_m) \cdot \phi_{эм}(\lambda) \cdot (i_\lambda / i_{\lambda,эм}) = A(\lambda) \cdot i_\lambda. \quad (2.5)$$

Поскольку максимальные значения спектральных плотностей эталонного и измеряемого источников есть величины постоянные,  $\varphi_{\lambda, \text{эт}}$  – известная величина спектральной плотности излучения эталонного источника,  $i_{\lambda, \text{эт}}$  – величина соответствующего сигнала измерительной системы, то в выражении (2.5) величина  $A(\lambda)$  и есть градуировочный коэффициент. Таким же образом можно найти эти коэффициенты при любых других длинах волн, построить градуировочную кривую для нужного спектрального диапазона в виде зависимости градуировочного коэффициента от длины волны.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что градуировка спектрометра действительна лишь в том случае, когда оптическая схема измерительного канала остается неизменной. Замена в оптической системе монохроматора приведет к существенному изменению градуировочной кривой. Особенно значительно будет изменяться градуировочная кривая при смене призматических монохроматоров или замене призматических на дифракционные и наоборот. В меньшей мере, но также заметно, приведет к изменению градуировочной кривой изменение ширины щелей монохроматора, особенно при использовании призматических приборов. Действительно, как следует из (2.2), (2.3), величина потока, падающего на окно приемника, зависит от величины обратной линейной дисперсии. Замена монохроматора другим, с иной величиной дисперсии приведет к существенному изменению градуировочных коэффициентов и всей градуировочной зависимости в целом. К очень большим изменениям градуировочной кривой может привести смена оптической схемы освещения щели монохроматора.

## 2.2. Методика градуировки спектральной чувствительности оптического спектрометра

Для градуировки спектрометра в диапазоне длин волн 300–1 200 нм удобно использовать лампу накаливания с ленточным телом накала ТРШ 2 850–3 000 с цветовой температурой  $T_{цв} = 2 850$  К (стандартный источник белого света А [7–9]), а в УФ-области спектра в диапазоне 200–350 нм лампу ДДС-30 с известным спектральным распределением мощности излучения.

Спектр излучения лампы ТРШ 2 850–3 000 рассчитывается следующим образом. По закону смещения Вина определяется положение максимума в спектре излучения  $\lambda_m$ :

$$\lambda_m = \frac{b}{T}, \quad (2.6)$$

где  $\lambda_m$  – длина волны, соответствующая максимуму излучения;  $T$  – температура излучающего тела (тела накала лампы);  $b$  – постоянная

Вина, равная  $(0,2897756 \pm 0,0000024) \cdot 10^{-2}$  м·К. Например, при  $T = 2\,800$  К  $\lambda_m = 1\,034,91$  нм.

Распределение энергии в спектре равновесного излучения абсолютно черного тела при определенной температуре описывается формулой Планка

$$\phi_{\lambda,T,\chi} = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(C_2 / \lambda T - 1)}, \quad (2.7)$$

где  $\phi_{\lambda,T,\chi}$  – спектральная плотность излучения (спектральная плотность энергетической светимости);  $\lambda$  – длина волны;  $T$  – температура излучающего тела;  $C_1$ ,  $C_2$  – коэффициенты, равные  $3,7417749 \cdot 10^{-16}$  Вт·м<sup>2</sup> и  $1,438769 \cdot 10^{-2}$  м·К, соответственно. Рассчитываются относительные значения спектральной плотности излучения абсолютно черного тела  $\phi_{\chi}(\lambda)$  для всех значений длин волн  $\lambda$ , по которым производится градуировка,

$$\phi_{T,\chi}(\lambda) = \phi_{\lambda,T,\chi} / \phi_{\lambda,T,\chi,m} = \frac{\lambda_m^5}{\lambda^5} \cdot \exp \frac{C_2}{T} \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_m} \right). \quad (2.8)$$

Здесь  $\phi_{\lambda,T,\chi}$  и  $\phi_{\lambda,T,\chi,m}$  – спектральные плотности излучения абсолютно черного тела при длине волны  $\lambda$  и соответствующей максимуму спектра  $\lambda_m$  при истинной температуре вольфрамовой спирали (2 800 К), определенной по значению цветовой температуры, равной 2 850 К. В соответствии с законом Кирхгофа спектральная плотность излучения реального, нагретого до температуры  $T$ , тела отличается от спектральной плотности абсолютно черного тела на спектральный коэффициент поглощения этого тела при этой температуре:

$$\phi_T(\lambda) = \phi_{T,\chi}(\lambda) \cdot \alpha_T(\lambda). \quad (2.9)$$

Или используют понятие «спектральный коэффициент излучения» реальных тел  $\varepsilon_T(\lambda)$ , который по определению равен спектральному коэффициенту поглощения.

Спектральные коэффициенты излучения вольфрама хорошо известны и приведены, например в [9]. Вычисленные таким образом значения относительной спектральной плотности излучения используются затем как эталонные для расчетов относительных спектральных коэффициентов чувствительности измерительного тракта. Расчеты выполняются только для видимой и ИК-области спектра, где тепловое излучение является достаточно мощным для регистрации.

Для градуировки в УФ-области спектра удобно использовать лампу ДДС-30, которая имеется в спектрофотометре. Спектральное распределение мощности излучения лампы ДДС-30 приведено, например в [10]. В области перекрывающегося диапазона длин волн определяется

коэффициент градуировочных значений спектральной чувствительности для двух ламп: ДДС-30 и ТРШ 2 850-3 000.

Таблица 2.1

*Спектральные коэффициенты излучения вольфрама [9]*

| $\lambda$ , нм | Т, К  |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                | 1 800 | 2 000 | 2 200 | 2 400 | 2 600 | 2 800 |
| 230            | 0,382 | 0,375 | 0,368 | 0,362 | 0,356 | 0,348 |
| 250            | 0,442 | 0,435 | 0,429 | 0,424 | 0,418 | 0,411 |
| 275            | 0,471 | 0,466 | 0,461 | 0,455 | 0,450 | 0,445 |
| 300            | 0,477 | 0,474 | 0,471 | 0,468 | 0,465 | 0,456 |
| 325            | 0,477 | 0,474 | 0,471 | 0,468 | 0,465 | 0,457 |
| 350            | 0,476 | 0,473 | 0,470 | 0,467 | 0,464 | 0,461 |
| 375            | 0,475 | 0,472 | 0,469 | 0,466 | 0,463 | 0,463 |
| 400            | 0,473 | 0,470 | 0,467 | 0,464 | 0,461 | 0,461 |
| 425            | 0,472 | 0,468 | 0,465 | 0,462 | 0,458 | 0,458 |
| 450            | 0,469 | 0,466 | 0,462 | 0,459 | 0,456 | 0,454 |
| 475            | 0,466 | 0,462 | 0,459 | 0,455 | 0,452 | 0,450 |
| 500            | 0,462 | 0,459 | 0,455 | 0,450 | 0,447 | 0,448 |
| 525            | 0,458 | 0,454 | 0,450 | 0,446 | 0,442 | 0,446 |
| 550            | 0,454 | 0,450 | 0,445 | 0,441 | 0,436 | 0,443 |
| 575            | 0,450 | 0,445 | 0,441 | 0,436 | 0,431 | 0,439 |
| 600            | 0,446 | 0,441 | 0,436 | 0,431 | 0,426 | 0,434 |
| 625            | 0,443 | 0,438 | 0,433 | 0,428 | 0,423 | 0,431 |
| 650            | 0,439 | 0,434 | 0,429 | 0,424 | 0,419 | 0,427 |
| 456,3          | 0,438 | 0,433 | 0,428 | 0,423 | 0,418 | 0,426 |
| 475            | 0,435 | 0,430 | 0,425 | 0,420 | 0,415 | 0,424 |
| 700            | 0,431 | 0,426 | 0,421 | 0,416 | 0,411 | 0,419 |
| 725            | 0,427 | 0,422 | 0,417 | 0,412 | 0,406 | 0,415 |
| 750            | 0,422 | 0,418 | 0,412 | 0,407 | 0,402 | 0,410 |
| 800            | 0,413 | 0,408 | 0,404 | 0,399 | 0,394 | 0,400 |
| 850            | 0,404 | 0,399 | 0,394 | 0,390 | 0,385 | 0,391 |
| 900            | 0,394 | 0,390 | 0,385 | 0,381 | 0,376 | 0,383 |
| 950            | 0,384 | 0,380 | 0,376 | 0,372 | 0,368 | 0,375 |
| 1 000          | 0,375 | 0,371 | 0,367 | 0,364 | 0,360 | 0,367 |
| 1 100          | 0,356 | 0,353 | 0,350 | 0,374 | 0,344 | 0,352 |
| 1 200          | 0,337 | 0,336 | 0,334 | 0,333 | 0,331 | 0,337 |
| 1 280          | 0,322 | 0,322 | 0,322 | 0,322 | 0,322 | 0,327 |
| 1 300          | 0,318 | 0,318 | 0,319 | 0,319 | 0,319 | 0,325 |
| 1 400          | 0,299 | 0,301 | 0,304 | 0,304 | 0,305 | 0,313 |
| 1 500          | 0,283 | 0,285 | 0,290 | 0,290 | 0,292 | 0,302 |

Градуировка спектральной чувствительности оптического тракта импульсного спектрометра кафедры лазерной и световой техники ТПУ проводилась описанным выше образом. Примеры измеренных зависимостей спектральной чувствительности регистрирующего тракта, в котором использовались ФЭУ-97 и ФЭУ-118, приведены на рис. 2.1. Результаты градуировки проведены для одного варианта оптической схемы измерений с использованием монохроматора МДР-23.

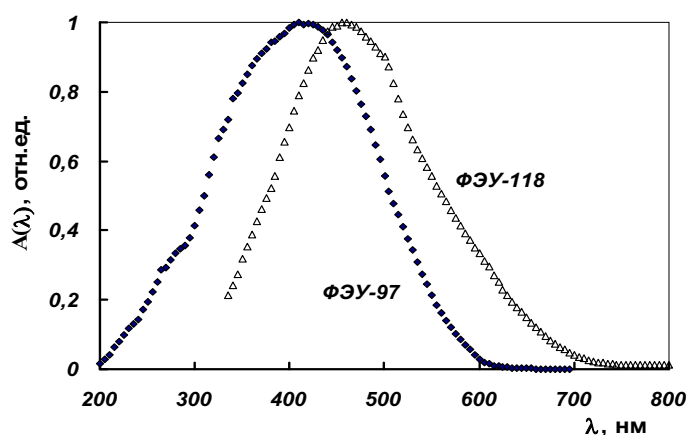


Рис. 2.1. Относительная спектральная чувствительность оптического тракта спектрометра

### 2.3. Градуировка измерения временных интервалов

Основным достоинством импульсного спектрометра является возможность измерить изменение люминесценции, ее интенсивность и спектр в широком временном диапазоне. Минимальное время, через которое спектрометром можно измерять спектры без искажения, ограничивается длительностью импульса возбуждения, временным разрешением приемников излучения и полосой пропускания осциллографа. Как было сказано выше, импульсный ускоритель электронов позволяет получать импульсы потока электронов длительностью до 2 нс (на полувысоте). Осциллографы, используемые в спектрометре, имеют полосу пропускания выше 200 МГц. Выбранные ФЭУ обеспечивают возможность измерения с временным разрешением  $> 5$  нс. Меньшее временное разрешение, до 1 нс, может быть обеспечено при использовании коаксиальных фотоэлементов. Но фотоэлементы имеют меньшую чувствительность, чем ФЭУ.

Инерционность ФЭУ характеризуется постоянными времени нарастания и спада сигнала приемника излучения  $\tau_n$  и  $\tau_{сп}$ .  $\tau_n$  – время, в течение 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 сиг-

нал на выходе приемника излучения уменьшается в  $e$  раз. Для определения постоянных времени  $\tau_{сп}$  и  $\tau_{н}$  на вход приемника должен быть подан сигнал с фронтом спада  $\tau_{фр} \leq 0,2\tau_{сп}$  или с фронтом нарастания  $0,2\tau_{н}$ .

Удобным для определения предельных временных параметров спектрометра является способ, основанный на измерении формы импульса люминесценции, генерируемой импульсом возбуждения (например, импульсом потока электронов), длительностью заведомо меньшей, чем предполагаемое временное разрешение спектрометра. В качестве такого «эталонного» сигнала может служить импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) некоторых центров свечения в широкощелевых материалах. Измеренная таким образом переходная характеристика называется временной аппаратной функцией спектрометра, которая и является характеристикой временного разрешения спектрометра, инерционности измерительного тракта.

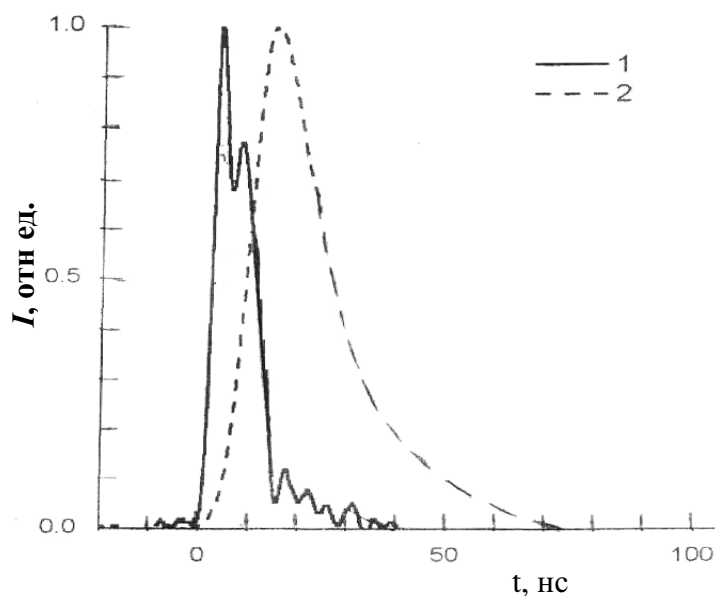


Рис. 2.2. Осциллограммы импульса тока электронного пучка (кривая 1) и импульса катодолюминесценции  $F_{2-}$ ,  $(C_{2h})$ -центров в кристалле фторида магния

Для примера на рис. 2.2 показаны синхронизованные во времени осциллограммы импульса тока электронного пучка (кривая 1) и импульса катодолюминесценции (ИКЛ)  $F_{2-}$ ,  $(C_{2h})$ -центров в кристалле фторида магния, длительность затухания свечения которого составляет 3–4 нс. Электронный импульс генерировался без срезающего разрядника, поэтому состоит из двух пиков с общей длительностью на полувысоте  $\sim 10$  нс. При этом длительность переднего и заднего фронтов импульса составляют величину, меньшую 2 нс. Из рисунка видно, что пе-



редний и задний фронты сигнала ИКЛ «растянуты» во времени относительно фронтов возбуждающего электронного импульса. Таким образом, постоянные времени приемника излучения (ФЭУ-97)  $\tau_{сп}$  и  $\tau_n$  существенно больше аналогичных характеристик возбуждающего импульса. В том случае, когда временное разрешение измерительного тракта меньше длительности возбуждающего электронного импульса, ИКЛ будет с достаточно хорошим приближением описывать возбуждающий электронный импульс при условии, что интенсивность свечения пропорциональна интенсивности возбуждения.

Максимальное время диапазона измерения изменения сигнала определяется временными характеристиками затухания интенсивности свечения ИКЛ или временем релаксации поглощения. Очень часто кинетические характеристики этих процессов состоят из совокупности компонентов, которые охватывают очень широкий временной диапазон от единиц наносекунд до минут (а то и более). При измерении люминесценции обычно имеется возможность значительного изменения чувствительности регистрирующей системы. Можно увеличить величину потока, попадающего в измерительную систему путем введения конденсоров или увеличения ширины щели монохроматора. Можно повысить чувствительность приемника путем увеличения коэффициента усиления, что предусмотрено, например, в любом осциллографе. Поэтому для измерения затухания ИКЛ в диапазоне многих временных порядков амплитудные значения люминесценции можно измерять в пределах многих диапазонов чувствительности измерительного тракта. Для этого проводят измерения затухания свечения со временем в нескольких временных диапазонах, возможно с разной чувствительностью приемника, затем путем обработки полученных результатов кинетические кривые «сшиваются» в кривую, охватывающую много порядков времен (подробнее см. в следующей главе).

Оптическое поглощение измеряется путем определения отношения величин сигналов до и после воздействия импульса возбуждения (см. формулы (3.5), (3.6)). Для корректного определения отношения этих сигналов измерения следует проводить таким образом, чтобы значения сигналов от зондирующего источника до и после воздействия импульса возбуждения находились в одном диапазоне измерений прибором (в пределах экрана осциллографа). Этим существенно ограничивается диапазон измеряемых оптических плотностей. Более того, ни один из этих двух сигналов не должен быть меньше ошибки измерений потока излучения. Поэтому измерения кинетики изменения оптическо-

го поглощения возможны лишь в том случае, когда коэффициент пропускания изменяется на величину, не большую ошибки измерений. При использовании современных осциллографов погрешность измерения потока в пределах одного измерения после воздействия электронного импульса достаточно высокая и в первом приближении слабо зависит от значения светопропускания образца. Однако ошибка в определении оптической плотности  $D$  сильно зависит от величины оптической плотности. Эта погрешность минимальна в области значений  $D = 0,4-0,5$  и возрастает при измерении высоких и низких значений  $D$  [11]. Поэтому, как и в случае стационарных спектрометров, наиболее оптимальный диапазон измерения оптической плотности находится в пределах  $0,1-0,2$ . Соответственно, кинетика изменения поглощения со временем может измеряться только в том временном интервале, когда изменения коэффициентов поглощения находятся в этом диапазоне величин.

Спектрометр обеспечивает возможность измерения изменения световых сигналов в диапазоне времен от единиц наносекунд до сотен секунд. Поэтому для работы необходимо проведение градуировки по времени в широком временном диапазоне. Временная градуировка осуществляется с помощью генератора импульсов.

#### **2.4. Градуировка термопары криостата**

Измерение температуры образца в криостате осуществляется с помощью хромель-алюмелевой термопары. Термопара имеет линейную характеристику только в области температур выше комнатной, поэтому для работы в области низких температур требуется специальная градуировка. Стандартные способы градуировки термопар заключаются в измерении известных, характерных для материалов температур, например, температур кипения или плавления чистых веществ. Известно, что температуры плавления и кипения воды составляют  $0$  и  $100^\circ\text{C}$ . Один градус по шкале Цельсия равен  $1$  Кельвину. Связь между шкалами прямая:  $0^\circ\text{C}$  равен  $273,15\text{ K}$ .

В области низких температур градуировку можно осуществлять с помощью сжиженных газов, температуры кипения которых известны. Проверку градуировки термопары в спектрометре можно осуществлять, измеряя известные температурные зависимости характеристических времен затухания люминесценции щелочногалоидных кристаллов. Например, температура начала тушения свечения экситонов в кристаллах  $\text{KCl} - 15\text{ K}$ , а в  $\text{KBr} - 30\text{ K}$ . Примерная градуировочная кривая, используемая в спектрометре, для определения температуры образца термопарой приведена на рис. 2.3.

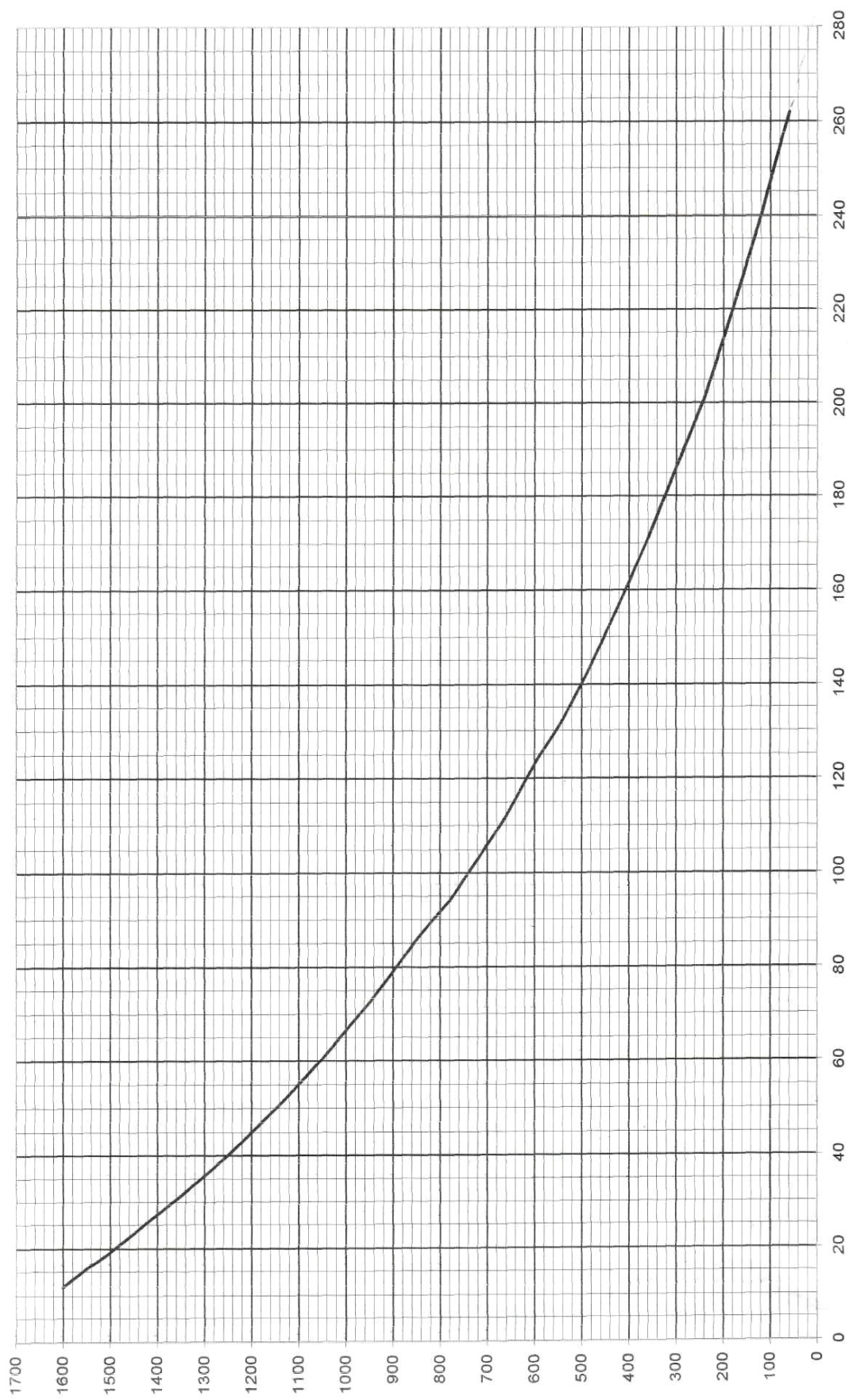


Рис. 2.3. Градуировочная кривая термометра,  $V = f(T)$

## 2.5. Градуировка линейности световой характеристики

Определение предела линейности световой характеристики ФЭУ осуществляется следующим образом. Оптический сигнал от исследуемого образца (например, интенсивность люминесценции, возбуждаемой электронным пучком) на определенной длине волны излучения ослабляется светофильтрами с известным светопропусканием на этой длине волны.

Выбирается определенный диапазон измерений осциллографа и производятся измерения величин сигналов  $V_i$  для светофильтров с разной величиной светопропускания  $\tau_i$ . Фильтры подбираются таким образом, чтобы интенсивность сигнала изменялась в достаточно широком диапазоне значений от 0 до 100 %. Затем строится зависимость  $V = f(\tau)$ . Если эта зависимость – прямая линия, то световой поток на ФЭУ с помощью входной щели монохроматора увеличивается и проводятся такие же измерения в более широком диапазоне измерений осциллографа. Тот диапазон, на котором начинает проявляться нелинейность зависимости  $V = f(\tau)$ , является предельным и уже не может быть использован для измерений.

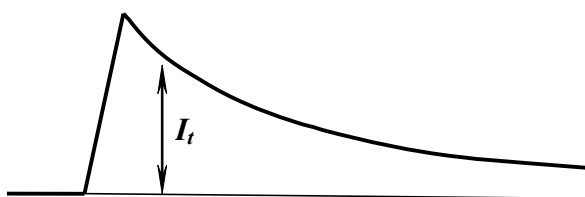
Необходимо отметить, что нелинейность обусловлена ограничением тока ФЭУ. Осциллограф же измеряет падение напряжения на входном сопротивлении, которое может изменяться от 50 Ом и выше. В зависимости от  $R_{вх}$  предельный диапазон линейности может изменяться, однако можно ограничиться проверкой линейности на нагрузке 50 Ом.

## ГЛАВА 3. ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕЧЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ

Измерение спектров люминесценции, их изменение со временем после возбуждения наносекундным электронным пучком с использованием импульсного спектрометра позволяет получить большой объем информации о центрах свечения: свойствах, энергетической и пространственной структуре; процессах переноса энергии в материале. Отдельно следует сказать о применении люминесценции, особенно с временным разрешением, для анализа состава и дефектной структуры материалов.

### 3.1. Измерение кинетики изменения свечения и поглощения

Воздействие короткого импульса радиации на образец приводит к возбуждению в нем люминесценции, которая разгорается, а затем затухает со временем. Осциллограмма изменения интенсивности свечения со временем после импульсного возбуждения схематически представлена на рис. 3.1. Измерение кинетики свечения осуществляется сле-



*Рис. 3.1. Осциллограмма изменения интенсивности люминесценции в кристалле после воздействия импульса радиации*

дующим образом. Монохроматором выделяется нужное значение длины волны излучения. Устанавливается время развертки осциллографа, в пределах которой находится заданный для измерения диапазон времени. Время запуска осциллографа устанавливается таким образом, чтобы импульс свечения образца возбуждался через некоторое время после запуска развертки.

Для современных осциллографов (Tektronix) в этой операции нет необходимости. Импульсом потока электронов возбуждается свечение и регистрируется кинетика нарастания и спада люминесценции.

На рис. 3.2, 3.3 в качестве примера приведен вид кинетических кривых разгорания и затухания люминесценции для заданной формы импульса возбуждения. Предположим, что возбуждение люминесценции в образце есть процесс безынерционный. В подавляющем большинстве практических случаев время, необходимое для создания центра свечения в возбужденном состоянии, составляет величину, меньшую одной наносекунды. Тогда под действием «мгновенного» импульса в образце воз-

никает люминесценция, которая затем затухает по некоторому характерному для данного образца закону (рис. 3.2). Часто кинетика затухания описывается экспоненциальными функциями вида  $I = I_0 \exp(-t / \tau)$ . Время ( $\tau$ ), в течение которого интенсивность люминесценции уменьшается в  $e = 2,718$  раз, определяется термином «постоянная затухания».

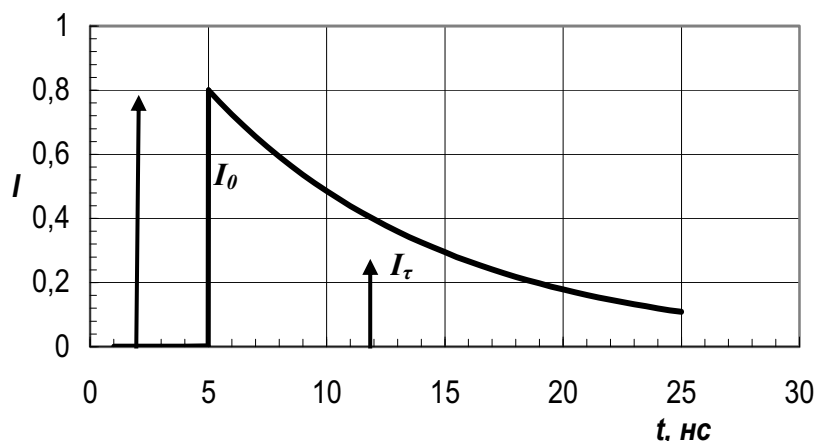


Рис. 3.2. Экспоненциальная кинетика затухания люминесценции при возбуждении мгновенным импульсом. Постоянная затухания равна 10 нс

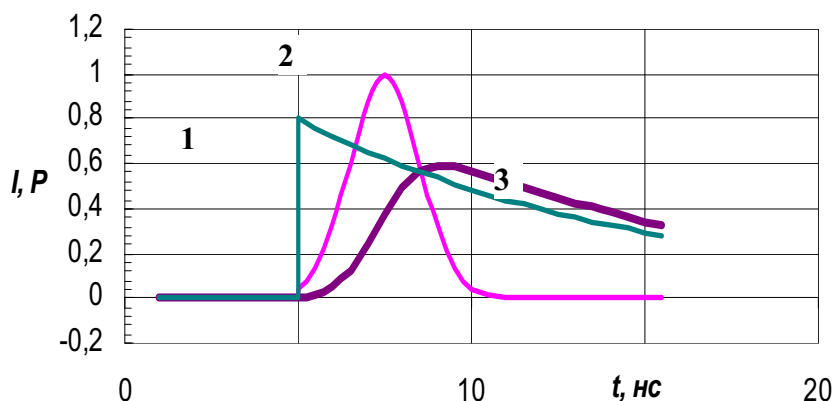


Рис. 3.3. Кинетика нарастания и затухания люминесценции при возбуждении: 1 – мгновенным импульсом; 3 – импульсом излучения, имеющим форму 2

В том случае, когда импульс возбуждения не является мгновенным, т. е. имеет некоторую длительность и определенную форму, возбуждение образца будет осуществляться в течение всего времени действия импульса. Длительность импульса свечения и его форма будут определяться не только процессами затухания, но и нарастания интенсивности люминесценции за время действия импульса радиации.

Нетрудно представить себе, что кинетика люминесценции будет повторять форму импульса возбуждения, если время затухания много меньше его длительности. Соответственно, кинетика люминесценции

будет иметь сложную форму, если время затухания сравнимо или больше длительности импульса возбуждения. Для примера на рис. 3.3 приведены рассчитанные формы кинетических кривых люминесценции с постоянной времени затухания, равной 10 нс, для заданной формы импульса. Кривая 1 показывает вид кинетики люминесценции при возбуждении образца мгновенным импульсом. Кривой 2 показана форма возбуждающего импульса. Кривой 3 демонстрируется вид кинетики люминесценции того же образца при возбуждении импульсом, имеющим форму, показанную кривой 2. Таким образом, форма возбуждающего импульса оказывает влияние на вид кинетики разгорания люминесценции. Это затрудняет определение начала отсчета. Поэтому чаще всего за точку отсчета принимают начало импульса возбуждения. Под началом импульса следует понимать момент времени, при котором интенсивность свечения равна 0,1 от ее максимального значения. При анализе кинетики, при построении спектров излучения необходимо учитывать возможность наличия плохо контролируемого участка кинетической кривой: из анализа нужно вычитать информацию в период времени действия возбуждающего импульса.

Результат измерения меняющегося со временем потока излучения может зависеть от соотношения времен заметного изменения потока и временного разрешения измерительного прибора. Чем выше временное разрешение измерительного тракта, тем ближе результат измерения к истинному значению величины потока в момент измерения. Предельному временному разрешению осциллографа (максимальное значение полосы пропускания) соответствует минимальное входное сопротивление осциллографа (50 Ом), т. е. минимальная его чувствительность. Повышение чувствительности путем увеличения величины входного сопротивления неизбежно приводит к уменьшению временного разрешения. В этом случае результат измерения потока быстрых компонентов затухания свечения может отражать изменение со временем интегральной величины их светосуммы ( $S = I_0 \tau$ ; см. главу 4), а медленных компонентов – изменение со временем их потока. Это приводит к тому, что вид кинетики быстрых компонентов затухания свечения очень сильно искажается: амплитуда уменьшается, а время затухания увеличивается. При этом площадь под кинетической кривой остается неизменной, равной высвеченной светосумме  $S$ . Вид медленных компонентов затухания свечения остается неизменным до тех пор, пока временное разрешение измерительного тракта не сравняется с постоянной времени затухания свечения этих компонентов  $\tau$ . Об этом всегда следует помнить.

Интенсивность излучения различных объектов или ее изменение со временем после импульсного возбуждения может различаться на порядки. Любой регистрирующий прибор без изменения его чувствительности способен измерять сигнал в диапазоне 2...3 порядка величины. Поэтому изменение интенсивности излучения со временем можно измерять только в этом диапазоне. Этим же ограничивается и временной диапазон измерения кинетики: он также чаще всего не превышает 2...3 порядка. Следовательно, при любом измерении кинетических или спектрально-кинетических зависимостей необходимо устанавливать (задавать) временной диапазон и диапазон измерения интенсивности сигнала до проведения эксперимента. Сразу же отметим, что временное разрешение измерительной системы ограничивается не только предельными возможностями элементов системы, но и установленной системой регистрации: временное разрешение системы не может быть меньше одного деления временной развертки регистратора. Таким образом, измерительная система позволяет всегда выполнить единичное измерение только в определенных диапазонах интенсивностей и времен.

Для того чтобы измерить изменение затухания свечения в широком амплитудном или временном диапазонах, приходится проводить несколько измерений в различных диапазонах чувствительностей регистрирующей системы или времени развертки осциллографа. Диапазон времен, в котором можно проводить измерения, задается (подбирается) временной разверткой осциллографа. Чувствительность измерительного тракта управляется обычно изменением коэффициента усиления усилителя осциллографа, введением нейтральных светофильтров, изменением ширины щели монохроматора. Чем определяются пороговые характеристики чувствительности, обсуждалось в главе 1.

Измерение изменения со временем оптического поглощения, наведенного за время действия электронного импульса, с помощью спектрометра с временным разрешением осуществляется следующим образом. Измеряется изменение величины прошедшего через образец светового потока при заданной длине волны в заданном диапазоне времени до и после воздействия импульса радиации на образец. Измерение прошедшего света начинается до момента воздействия импульса радиации, затем продолжается в момент воздействия импульса и после его окончания. Как и в стационарных спектрофотометрах, 0 % пропускания ( $T$ ) потока излучения определяется по линии на экране осциллографа при перекрытом заслонкой потоке от источника излучения. За 100 % пропускания принимается линия (сигнал) на экране осциллографа, соответствующая потоку проходящего через образец излучения до момента воздействия импульса электронов.



В этом случае исходная величина коэффициента оптического пропускания образца ( $I_t / I_0$ ) (см. рис. 3.4) до воздействия импульса радиации близка к единице, т. к. измерение производится относительно эталона, которым является сам образец. Поэтому можно считать, что величина измеряемого сигнала регистрирующей системой до момента воздействия импульса возбуждения пропорциональна величине падающего на образец потока излучения узкого спектрального интервала  $\Phi_{0\lambda}$ . Тогда величина измеряемого сигнала регистрирующей системой в момент и после воздействия импульса радиации пропорциональна величине прошедшего через образец с уже наведенной дефектностью потока излучения того же спектрального интервала  $\Phi_{t\lambda}$ . В соответствии с законом Бугера–Ламберта, поток, прошедший через поглощающий слой, описывается зависимостью

$$\Phi_{t\lambda} = \Phi_{0\lambda} \exp(-k_{\lambda}l), \quad (3.1)$$

где  $k$  – показатель (коэффициент) поглощения. Бер показал, что коэффициент  $k$  пропорционален концентрации поглощающих частиц.

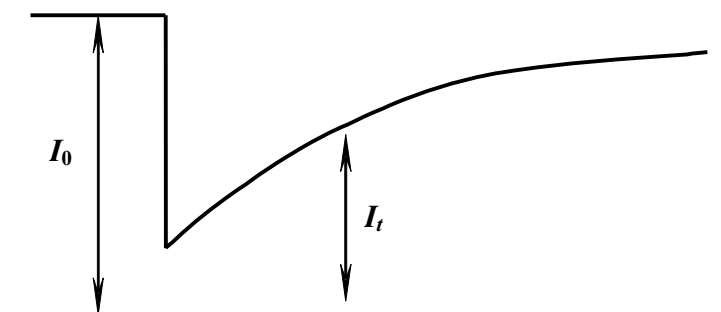


Рис. 3.4. Осциллограммы изменения пропускания потока через образец при заданной длине волны до и после воздействия электронного импульса

Для определения величины поглощения (в данном случае наведенного импульсом СЭП) можно использовать следующие параметры:

1) пропускание

$$T_{\lambda} = \frac{\Phi_{t\lambda}}{\Phi_{0\lambda}}; \quad (3.2)$$

2) процент пропускания

$$T_{\lambda} \cdot 100 = \frac{\Phi_{t\lambda}}{\Phi_{0\lambda}} \cdot 100; \quad (3.3)$$

3) коэффициент поглощения

$$\alpha = \frac{\Phi_{0\lambda} - \Phi_{t\lambda}}{\Phi_{0\lambda}}; \quad (3.4)$$

4) оптическая плотность  $D$

$$D_{\lambda d} = \lg \frac{\Phi_{0\lambda}}{\Phi_{t\lambda}} = k'_{\lambda} l \quad (3.5)$$

или

$$D_{\lambda n} = \ln k_{\lambda} = \frac{1}{l} \ln \frac{1}{T_{\lambda}} = k_{\lambda} l,$$

где  $l$  – толщина измеряемого слоя вещества;  $k_{\lambda} = 2,3 k'_{\lambda}$ ;  $k$  и  $k'_{\lambda}$  – показатели поглощения натуральный и десятичный, соответственно. В перечисленных формулах  $\Phi_0$ ,  $\Phi_t$ ,  $\Phi_{0\lambda}$ ,  $\Phi_{t\lambda}$  – потоки излучения и спектральные значения потоков излучения до и в момент времени  $t$  после воздействия импульса возбуждения. Из (3.1) и (3.2) следует, что

$$k_{\lambda} = \frac{1}{l} \ln \frac{1}{T_{\lambda}}. \quad (3.6)$$

При измерениях спектрально-кинетических характеристик с помощью спектрометра оценка значений перечисленных выше величин потоков сложна. Более того, на приемник излучения попадает поток, прошедший через сложную оптическую систему, величина этого потока зависит от настройки системы. Поэтому в спектрометрии в практических исследованиях чаще всего вместо термина потока излучения используются понятие интенсивности. Соответственно, пропускание и оптическая плотность определяются как

$$T_{\lambda} = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} \text{ и } D_{\lambda} = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}}, \quad (3.7)$$

где  $I_0$ ,  $I_t$ ,  $I_{0\lambda}$ ,  $I_{t\lambda}$  – интенсивности излучения, спектральные значения интенсивности излучения до и в момент времени  $t$  после воздействия импульса возбуждения.

Под интенсивностью излучения понимается плотность потока излучения, которая падает на единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению распространения излучения (поверхностная плотность мощности излучения) и измеряемую в Вт/м<sup>2</sup>. В фотометрии понятию интенсивности излучения эквивалентны понятия облученности, освещенности. В спектрометрии под интенсивностью излучения понимается поверхностная плотность мощности излучения в плоскости приемника излучения или входной щели монохроматора. Эти величины пропорциональны друг другу при неизменной геометрии измерений. Подчеркнем, что коэффициенты пропускания, поглощения, оптическая плотность находятся как отношение интенсивностей излучения при неизменной геометрии измерительной системы. Поэтому

знание абсолютных значений интенсивностей совершенно не нужно. Находится отношение значений сигналов регистрирующей системы в заданные моменты времени (до и после импульса возбуждения) при условии, что световая характеристика приемника линейна, а геометрия измерения неизменна.

Как определяются значения  $I_0$  и  $I_t$  в заданный момент времени при установленной длине волны из измеренной осциллограммы показано на рис. 3.4.

Для установления временной зависимости измеряемой величины в широких диапазонах интенсивностей или времен приходится «сшивать» результаты измерения, полученные в разных диапазонах. Для того чтобы результат был корректным, необходимо выполнение определенных условий, иначе восстановленная кинетика будет отличаться от истинной. Разумеется, восстановление возможно лишь в том случае, когда измеренные в различных диапазонах кривые взаимно перекрываются. Процедура восстановления состоит в следующем. Кинетика изменения сигнала, измеренная в одном диапазоне, налагается на кинетику, измеренную в соседнем, перекрывающемся с первым таким образом, что конечная часть первой кинетической кривой совпадает с начальной частью второй кривой в диапазоне значений одного порядка. При наложении кривых значения интенсивностей нормируются, начальные участки кинетических кривых при наложении не учитываются. Восстановленная кинетика обычно представляется в логарифмических или в полулогарифмических координатах.

На рис. 3.5 представлен пример восстановления кинетической кривой свечения из совокупности измеренных в двух диапазонах. Кривые 1 и 2 представляют собой вид кинетических кривых, измеренных в диапазонах 50 и 500 нс после воздействия мгновенного импульса. Очевидно, что вторая кривая малоинформативна. Более того, в области больших времен, более 50 нс, величина измеренного сигнала оказывается в пределах ошибки измерений.

Чтобы представить вид кинетики в области больших времен необходимо увеличить чувствительность регистрирующей системы. Тогда вне пределов измерений (зашкаливает) начальная часть кинетической кривой не будет видна. Но вид длинновременной ее части будет хорошо прослеживаться (см. кривую 3), значения сигнала будут вне пределов ошибки измерений. Дальнейшим увеличением чувствительности можно увеличить амплитуду измеряемого сигнала и проследить более длинновременную часть кинетики.

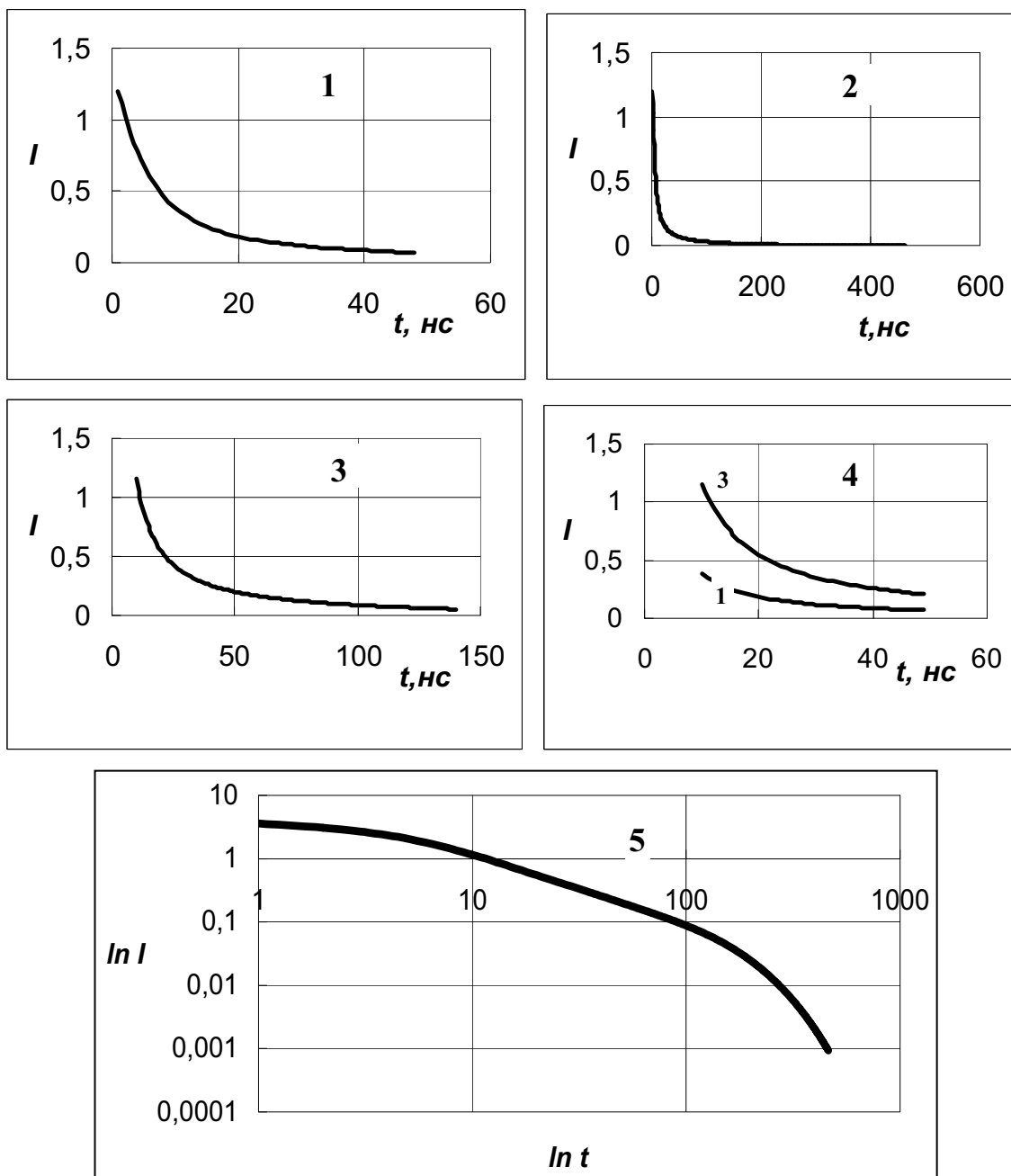


Рис. 3.5. Пример восстановления кинетической кривой свечения:  
 1, 2 – кинетические кривые затухания люминесценции образца, измеренные с одинаковой чувствительностью, но в разных диапазонах времен: 0...50 (1) и 1...500 нс (2); 3 – центральные части тех же кривых в одном временном диапазоне, но измеренных с повышенной чувствительностью регистрирующей системы; 4 – выделенные части кинетических кривых затухания 1 и 3 (измерены с разной чувствительностью) в одном диапазоне 10...50 нс; 5 – полная кинетическая кривая затухания люминесценции образца в диапазоне 0...500 нс в логарифмических координатах

Для восстановления полной кинетической кривой выделим в кривой 1 ее участок, который перекрывается с участком кривой 3 и представим их на одном рисунке (4). Перекрывающиеся части есть отражение одной и той же зависимости. В перекрывающейся части кривые подобны, отличаются только значениями сигналов, поскольку измеряются с разной чувствительностью. Пусть отношение сигналов в один и тот же момент времени равно  $m$ . Тогда при восстановлении кинетики все значения второй части кинетики 3 должны быть уменьшены в  $m$  раз. Поскольку в выделенных диапазонах интенсивностей и времен представить всю кинетику

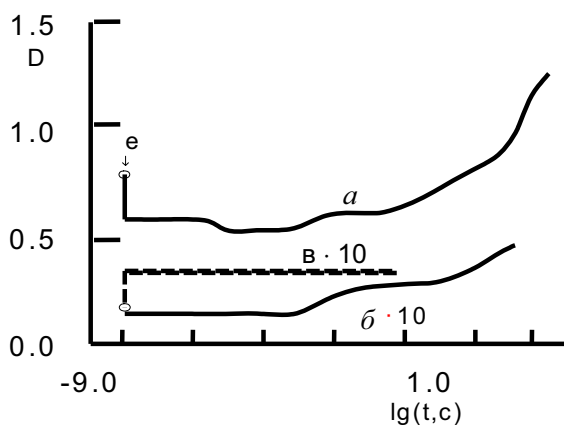


Рис. 3.6. Кинетика релаксации  $F_2$ -центров, инициированная действием единичного импульса электронов при 300 (а, б) и 80 К (в) на кристалл LiF, предварительно облученный при 300 К дозой  $4 \cdot 10^3$  (б, в),  $2 \cdot 10^6$  Гр (а)

после воздействия импульса радиации в широком временном диапазоне в полулогарифмических координатах. Видно, что после воздействия импульса радиации имеет место многократная релаксация концентрации центров. Очевидно, эти изменения отражают процессы, протекающие в кристалле с центрами окраски.

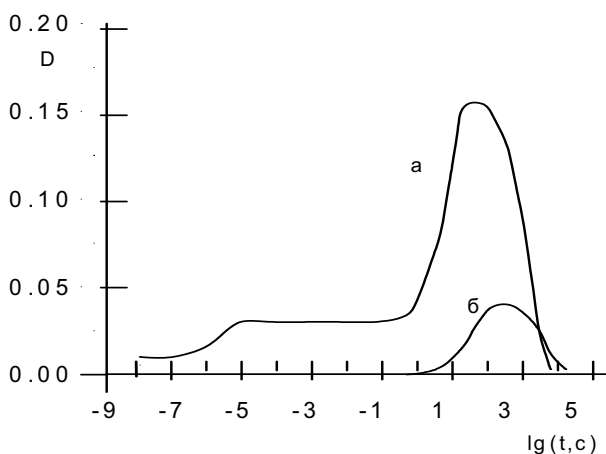


Рис. 3.7. Кинетика релаксации  $F_2^+$ -центров, инициированная действием единичного импульса электронов при 300 К на кристалл LiF, предварительно облученный при 300 К дозой  $6 \cdot 10^3$  (б),  $2 \cdot 10^6$  Гр (а)

сложно, приведем ее в логарифмическом виде:  $\ln I = f(\ln t)$  (кривая 5). Описанный метод позволяет наглядно представить кинетику изменения процесса в очень широком диапазоне времени.

В таком представлении можно наглядно показать наличие совокупности процессов, приводящих к релаксации наведенного импульсом СЭП поглощения в очень широком диапазоне времени наблюдения. На рис. 3.6, 3.7 показана для примера кинетика релаксации  $F_2$ - и  $F_2^+$ -центров в кристалле LiF, содержащем предварительно наведенные  $F_2$ -центры,

### 3.2. Измерение изменения спектров люминесценции с временным разрешением

Спектр люминесценции есть зависимость относительной величины спектральной плотности излучения от длины волны. Количественная оценка абсолютного значения величины спектральной плотности излучения возможна, но это требует специального исследования и в настоящем пособии не рассматривается. Если измерительный тракт спектрометра имеет линейную световую характеристику, то регистрируемый сигнал оказывается пропорциональным величине потока излучения, попавшего на фотокатод ФЭУ. При неизменной геометрии проведения эксперимента на фотокатод попадает поток излучения от возбужденного образца, пропорциональный спектральной плотности излучения при установленной длине волны. Величина потока и спектральный интервал выделяется щелями монохроматора. Поэтому при неизменных условиях измерения можно прямыми измерениями найти пропорциональные спектральной плотности излучения значения сигнала регистрирующей системы (величины фототока приемника) и восстановить спектр свечения образца. Для этого необходимо воспользоваться полученной для данных схемы измерения относительной спектральной чувствительностью оптического тракта спектрометра (см. главу 2).

Измерение спектров люминесценции в заданный момент времени после начала возбуждения осуществляется следующим образом. Монохроматором из заданного спектрального интервала выделяется определенная длина волны. Устанавливается время развертки осциллографа, в диапазон которого попадает заданный для измерения спектра интервал времени. Импульсом потока электронов возбуждается свечение и регистрируется кинетика нарастания и спада люминесценции. Из кинетической кривой выбирается значение интенсивности свечения в заданный момент времени.

Таким образом, для заданного момента времени получается информация об интенсивности свечения при выделенной длине волны. Затем устанавливается монохроматором новое значение длины волны, люминесценция возбуждается следующим импульсом электронов и регистрируется кинетика люминесценции. Из кинетической кривой выбирается значение интенсивности свечения в заданный момент времени при новой длине волны. Такая процедура повторяется необходимое для получения всего спектра излучения число раз. По совокупности полученных значений интенсивности люминесценции в заданный момент времени при различных длинах волн строится спектр люминесценции после начала воздействия электронного импульса. Значения интервала

длин волн  $\Delta\lambda$ , через которые производится установка длины волны при измерениях, зависит от вида спектра, а точнее от ширины полос или линий излучения центров свечения. Чем уже полосы, тем меньше должна быть  $\Delta\lambda$ .

Рассмотрим пример восстановления спектров. Пусть совокупность измеренных при различных длинах волн кинетических кривых затухания свечения после воздействия мгновенного импульса возбуждения имеет вид, подобный представленному на рис 3.8.

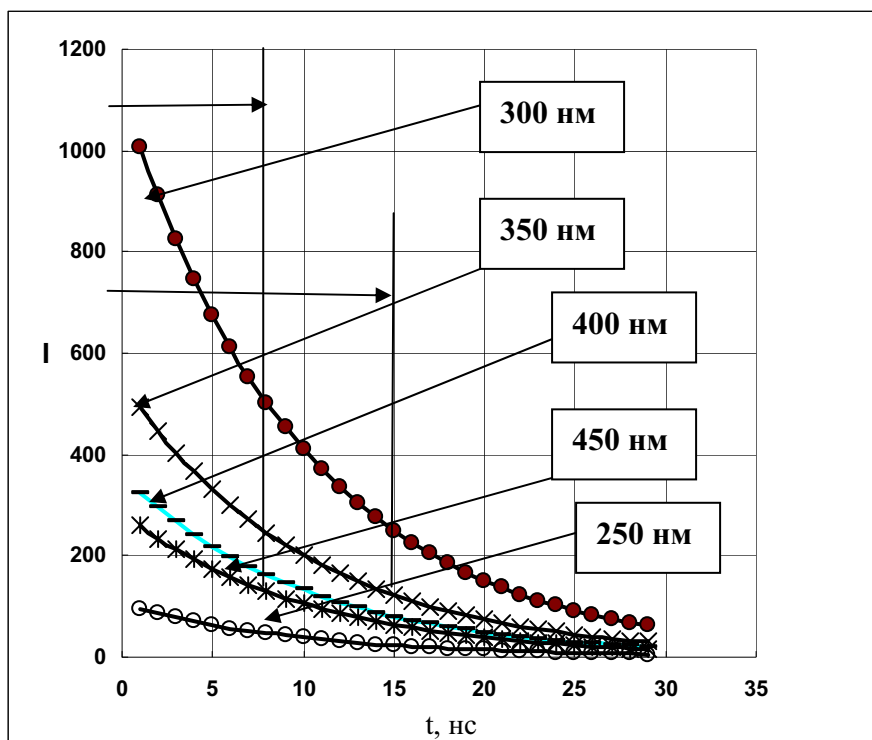


Рис. 3.8. Кинетические кривые затухания свечения после импульса возбуждения при различных длинах волн

Пусть все измерения выполнены при абсолютно одинаковых условиях: энергия и длительность импульса радиации были от импульса к импульсу совершенно неизменными, чувствительность регистрирующей системы также была постоянна, а образец к моменту воздействия следующего импульса полностью восстанавливал свои свойства. Тогда построение спектра в момент времени  $t$  сводится к построению зависимости величины измеренного сигнала, который пропорционален спектральной плотности мощности излучения от длины волны. Построим зависимость величины сигнала от длины волны. Получим зависимость, вид которой представлен, например, кривой 1 на рис. 3.9.

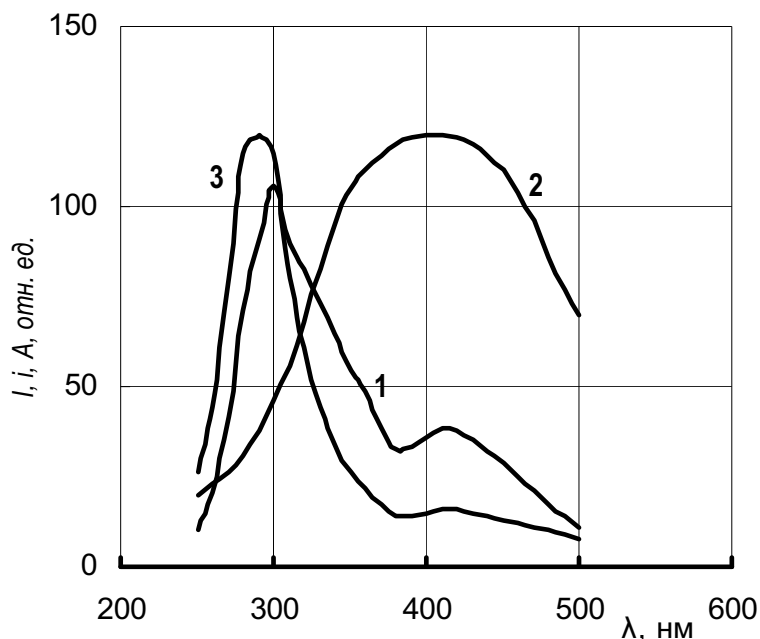


Рис. 3.9. Зависимость величины сигнала от длины волны:

1 – спектральная зависимость величины измеренного сигнала регистрирующей системой в заданный момент времени,  $i$ ; 2 – спектр чувствительности регистрирующей системы,  $A$  (градуировочная кривая в относительных единицах); 3 – спектр излучения, исправленный на спектральную чувствительность

Вид измеренного таким образом спектра зависит не только от спектра свечения образца, но и от спектральной чувствительности измерительного тракта спектрометра. Поэтому измеренный спектр должен быть исправлен на спектральную чувствительность тракта, как это было описано в главе 2. На этом же рисунке представлен вид градуировочной кривой (кривая 2) и вид спектра, исправленного на спектр чувствительности измерительного тракта (кривая 3).

При измерении спектров люминесценции важно обращать внимание на следующее:

1. Характеристики возбуждающего импульса потока электронов (мощность, энергия, форма импульса) должны быть неизменными от импульса к импульсу при измерении всего спектра излучения.

2. Момент времени, при котором производится измерение спектра, должен быть при всех измерениях один и тот же.

Неизменность мощности возбуждения достигается высокой стабильностью работы ускорителя. Проверка показала, что разброс значений мощности, длительности импульса, энергии ускоренных электронов в спектрометре не превышает 3 %.

Момент времени измерения определяется точностью привязки его к началу процесса воздействия импульса радиации на образец. В том случае, когда изучается развитие процесса, имеющего длительность, по крайней мере, на порядок большей длительности импульса, отсчет нача-



ла процесса можно вести от момента воздействия импульса, который в измеряемом временном диапазоне будет восприниматься как мгновенный импульс радиации. Сложнее осуществлять привязку развития процесса свечения к моменту воздействия радиации, когда оба импульса сопоставимы по длительности. В этом случае привязку можно осуществлять к моментам начала или окончания действия электронного импульса. Поскольку начало импульса определить невозможно, то под ним обычно понимают время, в течение которого мощность импульса радиации достигает значения, равного 0,1 от его максимального значения.

Однако относительное положение импульсов электронов и «быстрой» люминесценции зависит от характеристик ФЭУ. Пример для ФЭУ-97 показан на рис. 2.2. Видно, что момент достижения максимального значения люминесценции с постоянной времени затухания, меньшей длительности возбуждающего импульса, практически соответствует окончанию электронного импульса. Поэтому при измерении «быстрой» люминесценции (и длительной также) удобнее всего в качестве начала отсчета использовать момент достижения максимального значения интенсивности свечения. Эту интенсивность можно обозначить как амплитудное значение интенсивности  $I_0$ .

По такой же методике может быть построен спектр люминесценции для другого заданного времени после воздействия импульса ускоренных электронов. В том случае, когда кинетика затухания свечения во всем изучаемом спектральном диапазоне описывается одинаковым законом, например, экспонентой или их суммой, то спектр в различные моменты времени будет одинаковым. Если истинный спектр состоит из совокупности полос с разными характеристиками кинетики затухания свечения, то построенные в разные моменты времени спектры будут качественно демонстрировать характер изменения спектрального состава люминесценции с течением времени после окончания импульса радиации.

Для примера на рис. 3.10 и 3.11 представлены спектры люминесценции кристалла LiF и минералов, измеренные при различных температурах в различные моменты времени после начала воздействия электронного импульса длительностью 10 нс. Значения интенсивности свечения определялись из измеренных кинетических кривых люминесценции при заданных длинах волн при указанных временах. Для LiF спектры измерялись: *a* – через 0,5 мкс; *b* – через 1 мкс; *в* – через 0,1 мкс после начала импульса электронов; *г* – в момент достижения максимального значения интенсивности свечения (амплитудная интенсивность). Пунктирные кривые – это выделенные из спектра элементарные полосы излучения. Для спектра, измеренного через 0,1; 0,5; 1,0 мкс, началу отсчета соответствует время, при котором свечение было максимальным. Поскольку относительно этих времен длительность электронного импульса мала (10 нс), то начало отсчета фактически соответствует окончанию электронного импульса.

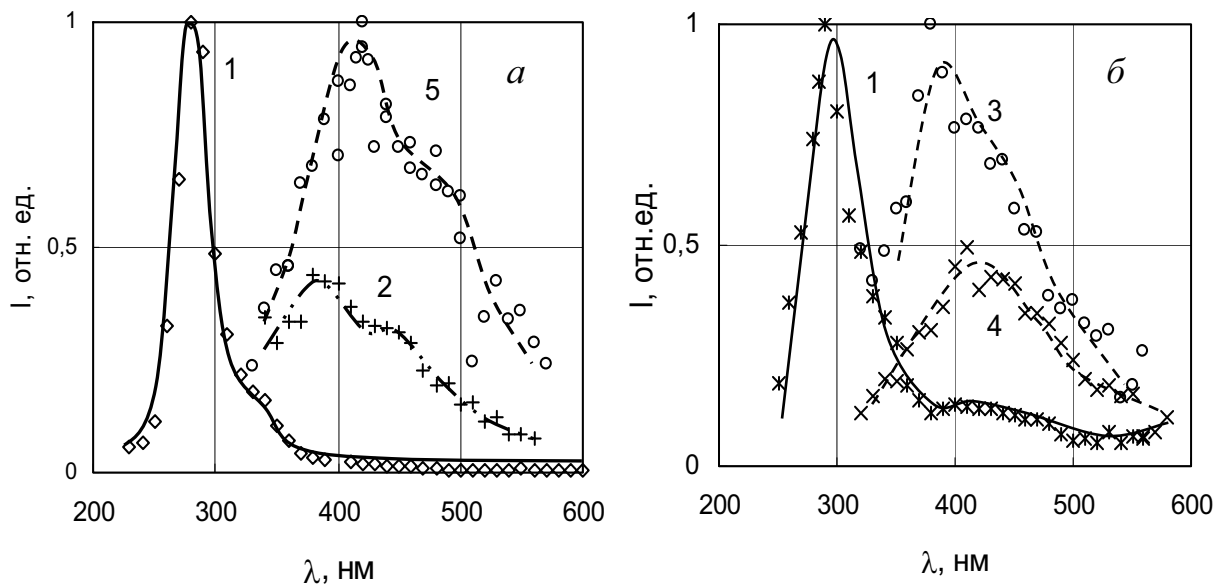


Рис. 3.10. Спектры импульсной катодолюминесценции микроклина III-26 (а) и микроклина В-61 (б):  
 1 – амплитудный спектр; 2 – измерен через 1 мкс; 3 – измерен через 2 мкс;  
 4 – измерен через 4 мкс; 5 – измерен через 10 мкс после начала импульса электронов

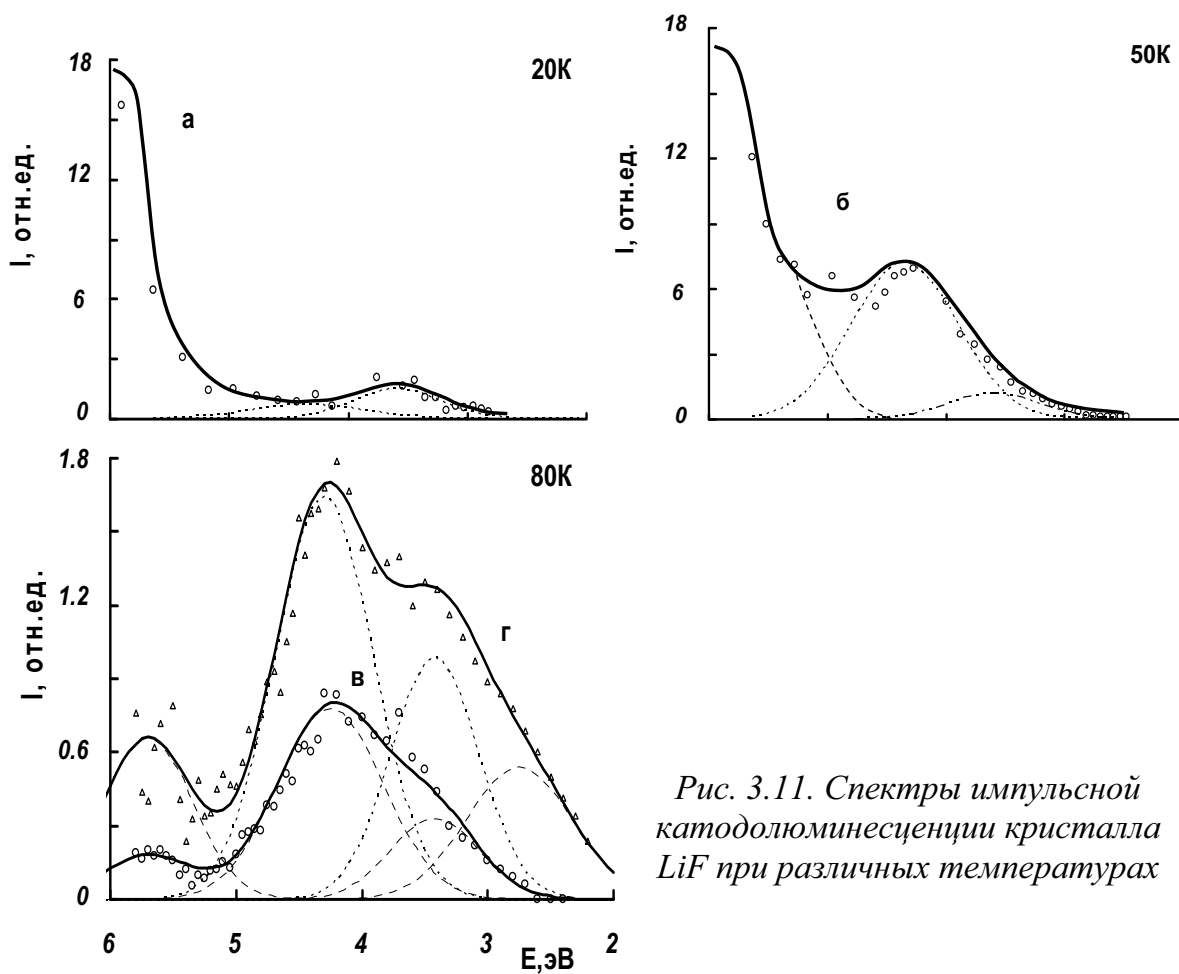


Рис. 3.11. Спектры импульсной катодолюминесценции кристалла LiF при различных температурах

### 3.3. Измерение изменения спектров поглощения с временным разрешением

Спектры оптического поглощения очень часто используются для получения информации о материале. Для каждого оптического материала характерна своя граница собственного поглощения, а край этого поглощения отражает наличие дефектов структуры, примесей. Многие дефекты, в том числе и примесные атомы или ионы, проявляются в спектрах поглощения в виде характерных полос поглощения. Поэтому исследование спектров оптического поглощения используется для анализа материалов (абсорбционный метод). Абсорбционный метод анализа получил довольно широкое распространение, поскольку при этом образец подвергается слабому воздействию и сохраняется при анализе, кроме того, метод прост и надежен. Основным достоинством абсорбционного метода анализа является возможность достаточно просто и с высокой точностью, до единиц процентов, делать количественную оценку концентрации измеряемых дефектов. Для примера отметим, что количественный люминесцентный спектральный анализ гораздо сложнее, хотя люминесценция обеспечивает высокую информативность о качественном составе дефектов, обладает уникальной чувствительностью.

Исследование спектров оптического поглощения является одним из основных инструментов изучения процессов, связанных с радиационными дефектами. Наведение радиационных дефектов приводит к появлению характерной для данных центров в данном материале окраски, т. е. полос поглощения. Поэтому радиационные дефекты в ионных кристаллах называются центрами окраски.

Концентрация дефектов, обуславливающих полосу поглощения, определяется по формуле Смакулы

$$N = \frac{0,87 \cdot 10^{17} \cdot n \cdot \kappa_m \cdot H}{f \cdot (n^2 + 2)^2}, \quad (3.8)$$

где  $\kappa_m$  – показатель поглощения (натуральный) в максимуме полосы поглощения;  $H$  – полуширина полосы;  $f$  – сила осциллятора;  $n$  – показатель преломления при длине волны, соответствующей максимуму полосы. Сила осциллятора есть характеристика вероятности поглощения света центром поглощения, ее значение трудно определяется. Возможностью определения силы осциллятора ограничивается применение абсорбционного метода анализа для количественной оценки концентрации дефектов. Известны силы осциллятора для таких радиационных дефектов в ионных кристаллах, как F-, F<sub>2</sub>-, V<sub>k</sub>-центры, автолокализованные экситоны. Абсорбционный метод широко используется при проведении анализов растворов, когда сила осциллятора легко опреде-

ляется путем создания растворов с известным содержанием элементов, обуславливающих поглощение.

Измерение изменения спектров оптического поглощения со временем с помощью импульсного спектрометра осуществляется следующим образом. Монохроматором из заданного спектрального интервала выделяется необходимая длина волны. Устанавливается время развертки осциллографа, в диапазон которого попадает заданный для измерения спектра момент времени. Измеряется изменение величины прошедшего через образец интенсивности зондирующего света при заданной длине волны в заданном диапазоне времен до ( $I_0$ ) и после ( $I_1$ ) воздействия импульса радиации на образец, как об этом было сказано выше (см. рис. 3.4). Из кинетической кривой выбирается значение изменения интенсивности зондирующего света в заданный момент времени  $t$ .

Для каждого момента времени  $t_1$  после воздействия импульса радиации при длине волны  $\lambda$  по формуле (3.7) определяется величина оптической плотности  $D_{\lambda 1}$ . Затем при воздействии следующего импульса радиации измеряется кинетика изменения величины прошедшего через образец зондирующего света при другой установленной длине волны и рассчитывается оптическая плотность  $D_{\lambda 2}$  в тот же момент времени  $t_1$ . Измерения кинетики и вычисления оптической плотности при фиксированных длинах волн производятся с выбранным интервалом  $\Delta\lambda$  в заданном диапазоне спектра. Полученная совокупность рассчитанных значений  $D_\lambda$  при заданном моменте времени  $t_1$ , представленная графически, и есть спектр наведенного (дополнительного) оптического поглощения в момент времени  $t_1$ . Графически, в зависимости от решаемой задачи, спектры могут быть представлены не только в виде  $D(\lambda)$ , а также в виде функций  $\tau(\lambda)$  и  $\kappa'(\lambda)$ . В том случае, когда необходимый момент времени находится вне пределов измеренной совокупности кинетических кривых, приходится повторять измерения во временном диапазоне, в который заданный момент времени попадает.

Выбор момента времени начала отсчета определяется обстоятельствами, подобными тем, которые были приведены для измерения кинетики затухания люминесценции. В данном случае также удобно в качестве начала отсчета использовать момент достижения максимального значения наведенной импульсом ускоренных электронов оптической плотности  $D_0$ , который ориентировочно соответствует моменту окончания электронного импульса.

Пример спектра оптического поглощения исландского шпата, наведенного электронным импульсом и измеренного в различные момен-

ты времени после начала электронного импульса длительностью 10 нс, приведен на рис. 3.12.

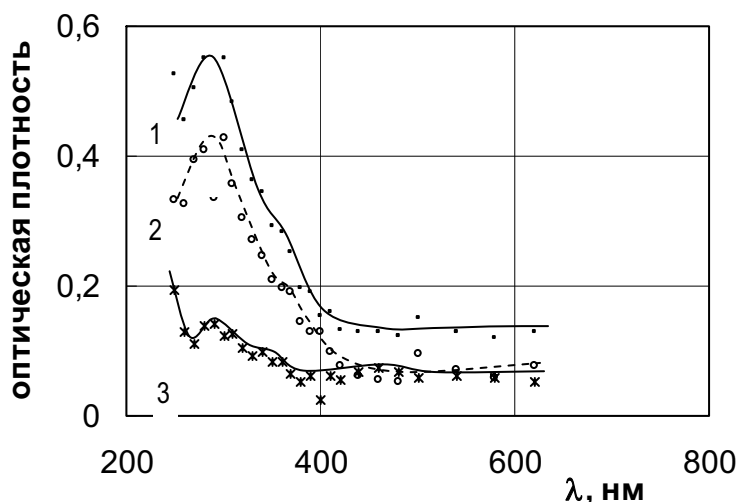


Рис. 3.12. Спектры наведенного СЭП оптического поглощения в исландском шпате:  
1 –  $D_0$ ; 2 – спектр, измеренный через 20 мкс после начала импульса СЭП;  
3 – разность спектров 1 и 2

В том случае, когда образец содержит исходную дефектность, которой соответствует поглощение в исследуемой области спектра, измерение спектров оптического поглощения является более сложной задачей. После воздействия электронного пучка на такой образец может наблюдаться как приращение поглощения в области исходного за счет его роста или появления дополнительного, так и разрушение исходного поглощения. При этом характер изменения поглощения (прирост или разрушение исходного) может быть разным в одном и том же измерении в разные моменты времени фиксации оптической плотности после начала воздействия электронного импульса. Типичные для этого случая осциллограммы изменения пропускания потока излучения кристаллом при заданной длине волны до и после воздействия импульса электронов показаны на рис. 3.13, 3.14. Здесь  $I_0$  – интенсивность падающего на образец зондирующего излучения;  $I_{01}$ ,  $I_t$  – интенсивность прошедшего через образец излучения до и после импульса радиации.

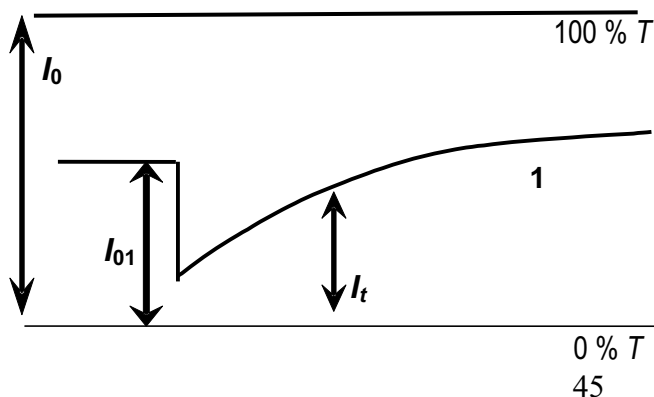
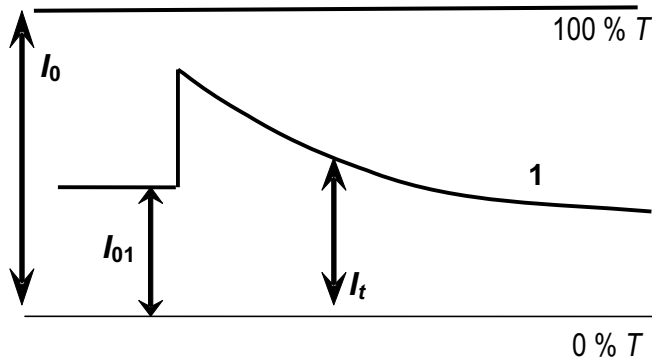


Рис. 3.13. Осциллограммы изменения интенсивности зондирующего излучения при заданной  $\lambda$  до и после воздействия импульса электронов кристаллом с дефектами.  
Разрушение поглощения и последующее восстановление



*Рис. 3.14. Осциллограммы изменения интенсивности зондирующего излучения при заданной  $\lambda$  до и после воздействия импульса электронов кристаллом с дефектами. Наведение поглощения и последующая релаксация*

чения коэффициента поглощения (или оптической плотности), если, как и прежде, при вычислении  $D_\lambda$  использовать логарифм отношения интенсивностей прошедшего через образец зондирующего света до воздействия электронного импульса ( $I_{01}$ ) к интенсивности прошедшего через образец зондирующего света после воздействия электронного импульса ( $I_t$ ), т. е.

$$D_\lambda = \lg \frac{I_{01}}{I_t}.$$

Рассчитанная таким образом оптическая плотность характеризует изменение поглощения под воздействием импульса радиации, а кинетика – эволюцию со временем этого поглощения. Рассмотрим более детально ситуацию с измерением спектров пропускания (поглощения) в образцах, имеющих до воздействия импульса радиации поглощение в измеряемой области спектра.

На рис. 3.13, 3.14 осциллограммы изменения величины потока, прошедшего через образец излучения при заданной длине волны в заданном интервале времени, представлены кривыми 1. На рис. 3.14 кинетика демонстрирует случай, когда в исследуемой спектральной области в момент воздействия электронного импульса наводится нестационарное поглощение, которое со временем релаксирует. На конечной стадии измерения величина прошедшего через образец потока может даже превышать величину потока через образец до воздействия электронов. Как и в описанном выше примере, для прозрачных кристаллов величина наведенного (дополнительного) пропускания (поглощения) может быть вычислена с помощью следующих соотношений:

Принципиально важной становится постановка задачи исследования: установление вида спектра наведенного (дополнительного) поглощения или вида результирующего спектра поглощения образца в результате прироста или разрушения исходного. Эти спектры могут быть совершенно различными. В последнем случае измеренный спектр поглощения может иметь и отрицательные зна-

$$T_{\lambda} = \frac{I_{t\lambda}}{I_{01\lambda}}, D_{\lambda} = \lg \frac{I_{0t\lambda}}{I_{t\lambda}} \text{ и } \kappa_{\lambda} = \frac{1}{l} \ln I / \tau_{\lambda}.$$

Если  $I_{t\lambda} > I_{01\lambda}$ , то  $D_{\lambda}$  и  $\kappa_{1\lambda}$  могут быть отрицательными по величине.

Как следует из кривой 1 на рис. 3.14, оптическая плотность (показатель поглощения) в момент воздействия электронного импульса положительна, а в конце измерения кинетики изменения светопропускания принимают отрицательные значения. Это означает, что исходное поглощение в конце наблюдения кинетики уменьшается (происходит разрушение поглощающих центров).

В представленной на рис. 3.13 схеме происходит уменьшение поглощения, т. е. просветление образца в момент воздействия импульса электронов. Сразу же после воздействия электронного импульса  $T_{1\lambda}$  имеет величину, большую единицы, а оптическая плотность (показатель поглощения) принимает отрицательные значения. Со временем на поздних стадиях релаксации поглощения величина оптической плотности (показатель поглощения) возрастает.

Таким образом, в спектрах измеренного дополнительного пропускания (поглощения) значения этих величин могут изменяться со временем, быть отрицательными. Поэтому нужно помнить, что наведенное предварительно поглощение может существенным образом сказаться на виде измеренных спектров и учитывать такую возможность. Примеры спектров поглощения предварительно облученного кристалла фторида магния, содержащего радиационные дефекты, измеренные через 5 мкс после воздействия импульса электронов, показаны на рис. 3.15.

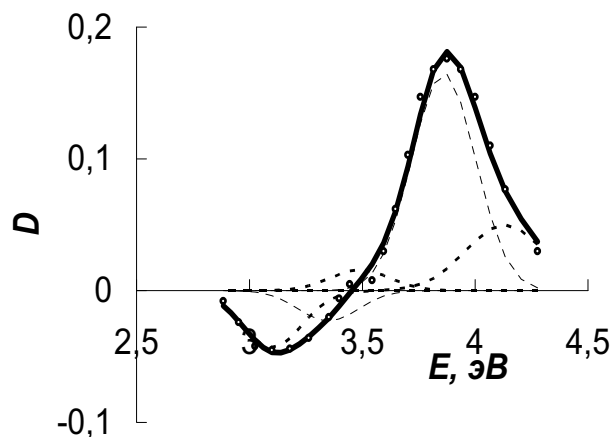


Рис. 3.15. Спектр поглощения предварительно облученного кристалла  $MgF_2$ , измеренный через 5 мкс после окончания воздействия электронного импульса при 300 К

Результирующее, т. е. полное пропускание или поглощение образца, должно рассчитываться относительно величины потока света, падающего на образец (или измеренного в отсутствие образца). Тогда величина результирующего пропускания равна

$$T_{p\lambda} = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}} = \frac{I_{t\lambda} \cdot I_{01\lambda}}{I_{0\lambda} \cdot I_{01\lambda}} = T_{\lambda} \cdot T_{0\lambda},$$

где  $T_{0\lambda}$  – коэффициент пропускания образца до воздействия импульса радиации;  $\tau_{\lambda}$  – изменение коэффициента пропускания образца после воздействия импульса в момент времени  $t$ . Очевидно, величина  $\tau_{\lambda}$  может принимать значения и меньше, и больше единицы. Величина результирующего поглощения (показатель поглощения) равна, соответственно,  $\kappa_{p\lambda} = \frac{1}{l} \ln 1 / \tau_{p\lambda} = \frac{1}{l} \ln 1 / \tau_{\lambda} \cdot \tau_{0\lambda} = \kappa_{\lambda} + \kappa_{0\lambda}$ . Таким образом, результирующее значение показателя поглощения образца равно сумме или разности, если  $T_{\lambda}$  больше единицы.

Как было сказано, восстановление спектров пропускания (поглощения) производится из совокупности измеренных значений при различных длинах волн, для чего требуется многократное возбуждение образца импульсом радиации. Очевидно, многократное воздействие импульса радиации на образец приводит к изменению его спектра пропускания и, соответственно, к возможному искажению спектра, т. е. к появлению ошибки измерений, результатов исследования в целом.



## ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЙ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИМПУЛЬСНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Одним из основных достоинств метода импульсной спектрометрии является возможность наблюдать измерение спектра свечения (поглощения) со временем. Анализ спектрально-кинетических характеристик позволяет выделить компоненты свечения (поглощения) и их спектры, различающиеся временами затухания (релаксации). Эта информация полезна при выявлении последовательных во времени процессов, обуславливающих возникновение люминесценции или изменение концентрации центров свечения, поглощения.

Методика обработки результатов на начальной стадии кинетических исследований предполагает выявление характера затухания свечения (релаксации поглощения), которое может быть обусловлено возможными моно- или бимолекулярными реакциями и описаны в простейшем случае кинетиками первого и второго порядка.

### 4.1. Общий вид кинетики

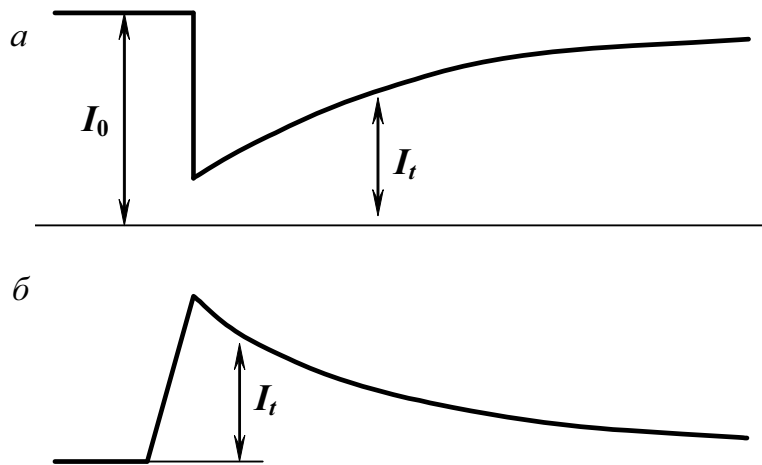
При измерении кинетики затухания свечения или релаксации поглощения после окончания воздействия возбуждающего импульса регистрируется изменение во времени интенсивности люминесценции или интенсивности прошедшего через образец зондирующего излучения  $I$ . Величина показателя поглощения при измерении спектров поглощения определяется из следующих соотношений:

$$\kappa_t = \frac{1}{l} \ln \frac{1}{T_\lambda} = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_t}, \quad (4.1)$$

где  $l$  – толщина образца (или глубина окрашенного слоя, если образец окрашен не на полную глубину);  $T_\lambda$  – коэффициент пропускания, равный отношению падающего на образец  $I_0$  и прошедшего через него зондирующего потока света  $I_t$  при длине волны  $\lambda$ . Показатель поглощения прямо пропорционален концентрации центров поглощения ( $\kappa_t \sim n$ ), поэтому абсорбционные измерения очень распространены.

На рис. 4.1 приведены типичные осциллограммы, характеризующие изменение во времени оптического поглощения (*а*) и люминесценции (*б*) образца под действием импульса ускоренных электронов.  $I_0$  и  $I(t)$  на рис. 4.1 (кривая *а*) пропорциональны интенсивности зондирующего света, прошедшего через образец до и после начала электронного импульса, а  $I(t)$  на рис. 4.1 (кривая *б*) пропорциональна интенсивности

люминесценции. Отметим, что вид кинетики является существенным дополнительным фактором различения разных объектов исследования.



*Рис. 4.1. Осциллограммы изменения оптического поглощения (а) и люминесценции (б), индуцированные в кристалле импульсом радиации*

Часто наблюдается сложный характер релаксации наведенного поглощения и затухания люминесценции. В кинетике явно различимы несколько компонентов. Поэтому для анализа процессов, обуславливающих релаксацию наведенного поглощения (изменение концентрации созданных дефектов) и затухание свечения (изменение концентрации центров свечения в излучательном состоянии), в первую очередь из кинетических кривых необходимо выделить отдельные компоненты затухания (релаксации) и затем определить спектральный состав каждого из этих компонентов.

Наличие многокомпонентной кинетики может быть связано с наведением электронным импульсом нескольких типов центров свечения (поглощения), изменение концентрации которых происходит со временем по индивидуальным законам. Полосы поглощения и люминесценции твердых тел, как правило, широкие и при наличии в материале нескольких типов центров поглощения или свечения могут очень сильно взаимно перекрываться. В этом случае разные компоненты кинетики имеют различный спектральный состав излучения (поглощения), т. к. соответствующие им полосы принадлежат разным центрам.

Многокомпонентность кинетики может быть обусловлена существованием нескольких электронных переходов в одном, созданном за время действия электронного импульса, нестабильном центре свечения (поглощения). Типичными представителями таких центров в ионных кристаллах являются автолокализованные экситоны. В этом случае кинетика излучения (поглощения) лимитируется внутрицентровыми процессами (переходами) и спектральный состав различных компонентов может быть одинаковым или близким.

Характер кинетики может определяться существованием сложных процессов (механизмов) разрушения центров свечения или поглощения, созданных воздействием электронного импульса. Это характерно, например, для кинетики аннигиляции первичных пар френкелевских дефектов, наведенных за импульс в ионных кристаллах. Пара Френкеля представляет собой вакансию с локализованным на ней электроном и междоузельный атом. Концентрация наведенных дефектов изменяется вследствие того, что происходит взаимная рекомбинация созданных пар (вакансия – междоузельный атом). В процессе генерации компоненты этих пар могут оказаться на разных расстояниях друг от друга. Поэтому уменьшение концентрации наблюдаемых дефектов может являться следствием процессов, различающихся временем рекомбинации, и суммарная кинетика их уменьшения после окончания импульсного электронного воздействия может описываться сложным законом. Кинетика релаксации несет в этом случае информацию о степени устойчивости каждой группы пар, отличающихся степенью разделения.

Аналогичные рассуждения могут быть приведены для люминесценции, возникающей при рекомбинации электронов и дырок после их локализации, например, находящихся в донорно-акцепторных парах в полупроводниках. Следует отметить, что в этом случае кинетика затухания люминесценции описывается законами, характерными для туннельных рекомбинационных процессов.

Следующий этап обработки результатов измерений состоит в определении типа кинетики излучения (поглощения), который имеет непосредственное отношение к механизмам наблюдаемых процессов, вызывающих появление поглощения или люминесценции после импульсного электронного возбуждения. Однако расшифровка ответственных за кинетику процессов достаточно сложна и во многом носит неоднозначный характер. Но именно эта расшифровка является предметом анализа кинетики. Часто для окончательного вывода требуется предполагать определенную модель излучения (поглощения) и решать соответствующие этой модели кинетические уравнения. Некоторые простые примеры анализа приведены в разделе 4.5.

## **4.2. Разложение кинетических кривых**

В этом разделе будет рассмотрена только техника обработки кинетических кривых, которая для процессов затухания свечения или релаксации поглощения подобна. Для примера ниже рассмотрена методика анализа кинетики затухания люминесценции. Чаще всего такая кинетика имеет первый порядок и описывается совокупностью экспоненциальных функций следующего вида:

$$I = I_0 \exp(-t / \tau), \quad (4.2)$$

где  $\tau$  – постоянная затухания свечения или средняя длительность люминесценции (время, в течение которого интенсивность свечения убывает в  $e$  раз);  $I_0$  – амплитуда (максимальное значение после начала воздействия электронного импульса). Для внутрицентровых переходов средняя длительность люминесценции совпадает со средней длительностью возбужденного состояния, из которого осуществляется переход и которое является величиной, обратно пропорциональной вероятности  $p$  спонтанных переходов в основное состояние  $\tau = 1 / p$ .

При наличии нескольких типов центров свечения (многокомпонентный характер затухания свечения во времени) с характерными для каждого временами затухания  $\tau_i$  после окончания возбуждения последовательно исчезают свечения центров в порядке возрастания постоянных затухания. В этом случае анализ может быть выполнен следующим образом. Пусть затухание свечения описывается функцией вида

$$I_t = \sum_{i=1}^N I_{0i} \cdot \exp(-t / \tau_i), \quad (4.3)$$

где  $I_t$  – величина сигнала в момент времени  $t$ ;  $I_{0i}$  – амплитудное (при  $t = 0$ ) значение сигнала компонента с постоянной затухания  $\tau_i$ ;  $t$  – текущая координата времени;  $N$  – количество компонентов затухания свечения.

Разложение кинетической кривой производится следующим образом. Полученную экспериментально кинетическую кривую строят в виде зависимости  $\ln I_t = f(t)$ . Компоненты кинетических кривых могут быть разделены (различимы) при условии, если они заметно различаются своими амплитудными значениями и  $\tau_i$ . Тогда такая зависимость может иметь один или несколько явно выраженных линейных участков. Количество участков означает количество выделенных стадий в изучаемом интервале времен, соответствующих разным значениям  $\tau_i$ . Примеры такой обработки приведены на рис.4.2, 4.3.

Методика выделения отдельных компонентов состоит в следующем. По точкам конечной стадии зависимости  $\ln I_t = f(t)$  проводится прямая до точки пересечения с осью ординат ( $t = 0$ ). Отметим, что часто в рассматриваемом диапазоне она может быть представлена в виде прямой, параллельной оси времени  $t$  (постоянная составляющая). Затем из всей кривой вычитается эта прямая (по значениям  $\ln I_t$ ) и на оставшейся кривой вновь по точкам конечной стадии проводится прямая до точки пересечения с осью ординат. Процедура повторяется до тех пор, пока не будут выделены все компоненты. В итоге начальная зависимость  $\ln I_t = f(t)$  будет представлена в виде суммы выделенных прямых, которые соответствуют разным значениям  $\tau$ .

Интерполяция линейных участков к  $t = 0$  позволяет определить амплитудное значение интенсивности свечения (поглощения) каждого компонента в момент окончания электронного импульса. При этом постоянная затухания каждого компонента легко находится из наклона выделенных прямых по формуле

$$\tau = \frac{\Delta t}{\Delta \ln \frac{I_i(t)}{I_{0i}}} . \quad (4.4)$$

Это означает, что  $\tau$  – время, в течение которого интенсивность изменяется в  $e = 2,718$  раз, т. е.

$$\Delta \ln \frac{I_i(t)}{I_{0i}}$$

изменяется на 1.

Аналогичными зависимостями могут быть описаны кинетики релаксации короткоживущего поглощения центров окраски после воздействия импульса электронов. В этом случае используются определенные экспериментально значения оптической плотности  $D$  или показатель поглощения  $k$ . Для реакции первого порядка кинетика описывается следующим уравнением:

$$D_t = \sum_{i=1}^N D_{0i} \cdot \exp(-t / \tau_i) . \quad (4.5)$$

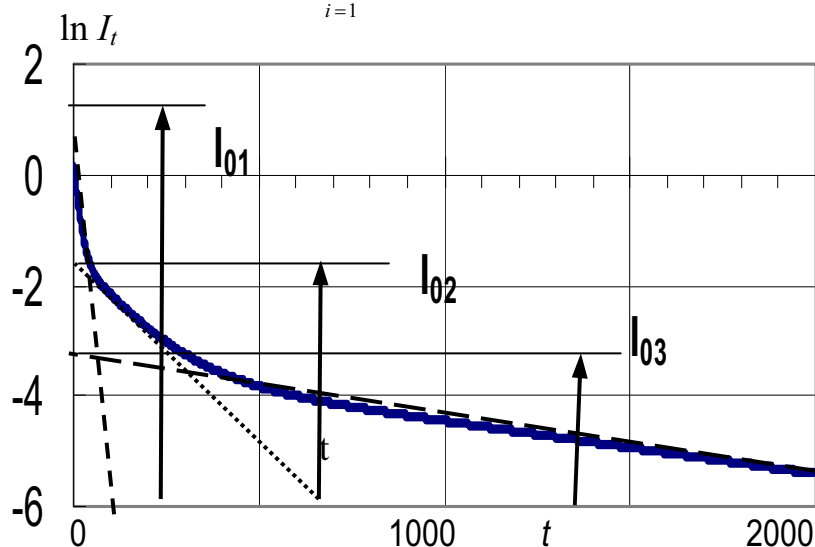


Рис. 4.2. Характерный вид кинетической кривой затухания люминесценции, возбужденной мгновенным импульсом радиации

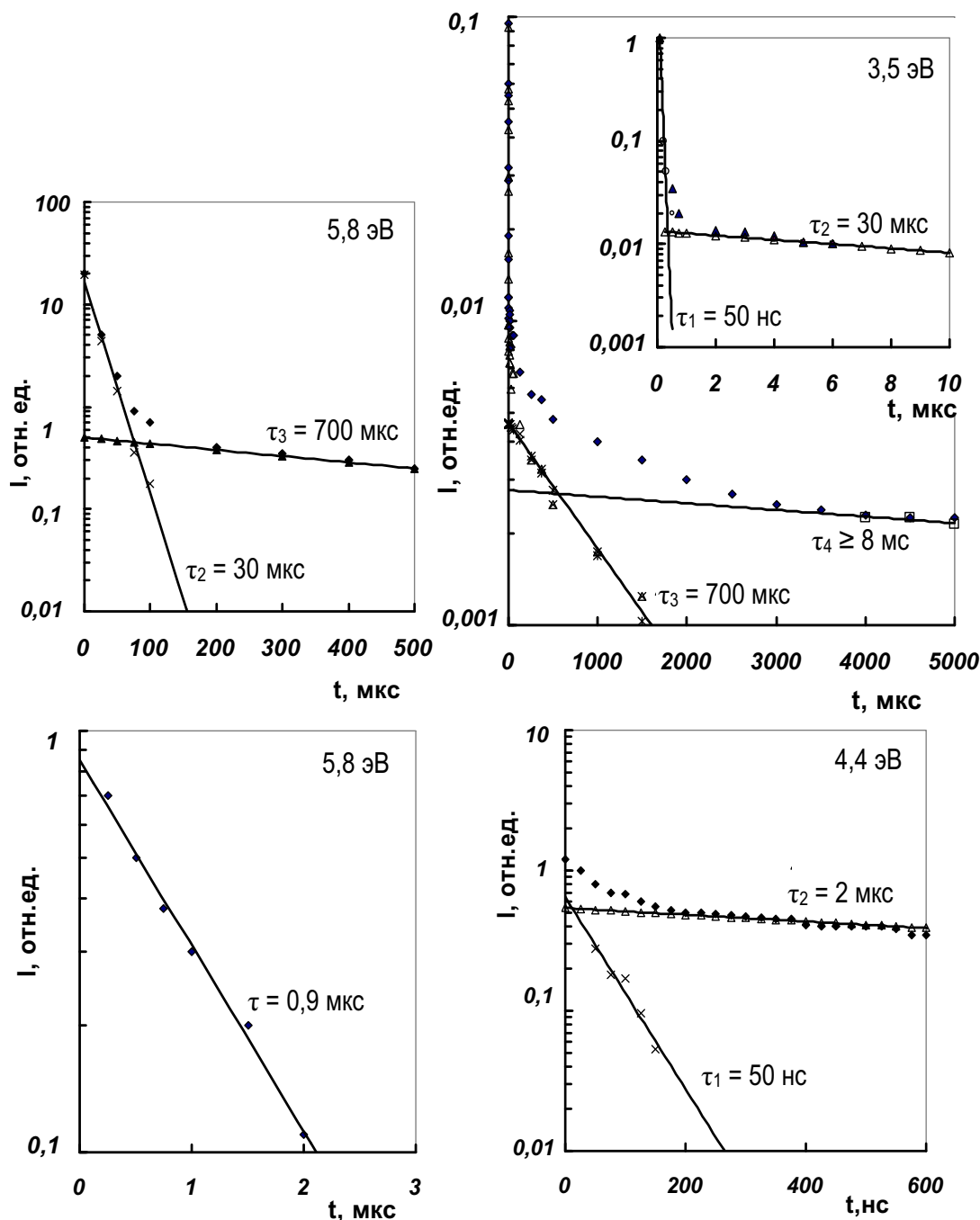


Рис. 4.3. Кинетики затухания люминесценции кристалла  $LiF$  в максимумах полос 5,8; 4,4 и 3,5 эВ при 20 К (а) и 80 К (б) после импульсного электронного возбуждения

В табл. 4.1 приведены для примера постоянные затухания люминесценции минералов кальцита из разных месторождений. Как следует из представленных результатов, кинетика затухания импульсной катодолуминесценции зависит от условий формирования минерала. Это означает, что вид кинетики, постоянная времени релаксации являются информационными параметрами минералов.

Таблица 4.1

Времена затухания полосы ( $\tau$ ) люминесценции с  $\lambda_{max} = 620$  нм  
в кальцитах из различных месторождений

| №  | Тип минерала                                    | Месторождение | $\tau$ , мс |          |          |
|----|---|---------------|-------------|----------|----------|
|    |   |               | $\tau_1$    | $\tau_2$ | $\tau_3$ |
| 1  | Голубой   | Дарьинское    | 58          |          |          |
| 2  | Серовато-белый,<br>полупрозрачный               | Дарьинское    | 52          |          |          |
| 3  | Бледно-розовый                                  | Дарьинское    | 45          | 8,0      |          |
| 4  | Розовый   | Кладбищенское | 50          | 7,5      |          |
| 5  | Молочно-белый                                   | Танысывай     | 52          |          |          |
| 6  | Исландский шпат,<br>прозрачный                  | Туруханск     | 70          |          |          |
| 7  | Пластинчатый                                    | Дальнегорское | 28          | 5,0      | 0,6      |
| 8  | Розовый   | Дальнегорское | 25          | 7,0      |          |
| 9  | Кальцит из апатит-<br>кальцитовых руд           | Селигдар      | 53          |          |          |
| 10 | Розовый кальцит                                 | Слюдянка      | 47          |          |          |
| 11 | Белый кальцит из<br>флогопит-кальцитовых<br>жил | Слюдянка      | 47          |          |          |
| 12 | Кальцит из мраморов                             | Уфалейский    | 57          |          |          |

В том случае, когда вся кинетика затухания интенсивности люминесценции или релаксации поглощения, или их части, не описываются экспоненциальными функциями, то зависимость  $\ln I = f(t)$  не будет линейной или не будет линейной ни одна ее часть. Отсутствие линейности кинетики в полулогарифмических координатах говорит о том, что релаксация не описывается кинетикой первого порядка. Тогда для определения вида функции, наиболее хорошо описывающей полученную зависимость, можно использовать приемы, позволяющие получать различные аппроксимирующие функции. Интерес для описания кинетики представляют лишь те функции, которые соответствуют известным физическим процессам. Например, кинетике второго порядка характерен бимолекулярный процесс рекомбинации, т. е. рекомбинации случайно распределенных пар. Такая кинетика описывается для релаксации поглощения и излучения выражениями следующего вида:

$$D_t = D_0 / (1 + \alpha t); \kappa(t) = \frac{\kappa_0}{1 + \alpha t}; I(t) = \frac{I_0}{(1 + \alpha t)^2}, \quad (4.6)$$

где  $\kappa$  – показатель поглощения;  $I$  – интенсивность свечения;  $\alpha$  – константа, имеющая смысл обратной величины времени полуспада количества поглощающих или изучающих центров.

Очевидно, такие функции можно преобразовать в линейные функции в координатах

$$\frac{\kappa_0}{\kappa(t)} = 1 + \alpha t \quad (4.7)$$

и

$$\sqrt{\frac{I_0}{I(t)}} = 1 + \alpha t. \quad (4.8)$$

Из построенных по приведенным функциям измеренных экспериментально зависимостей может быть определена постоянная  $\alpha$ .

На практике в силу сложности и разветвленности процессов, приводящих к возникновению свечения, кинетика рекомбинационной люминесценции часто описывается уравнением

$$I_t = I_0 / (1 + \alpha t)^b, \quad (4.9)$$

где показатель степени  $b$  изменяется в пределах  $1 \leq b \leq 2$ . Часто такая кинетика характерна для свечения, возникающего в результате туннельных рекомбинационных процессов.

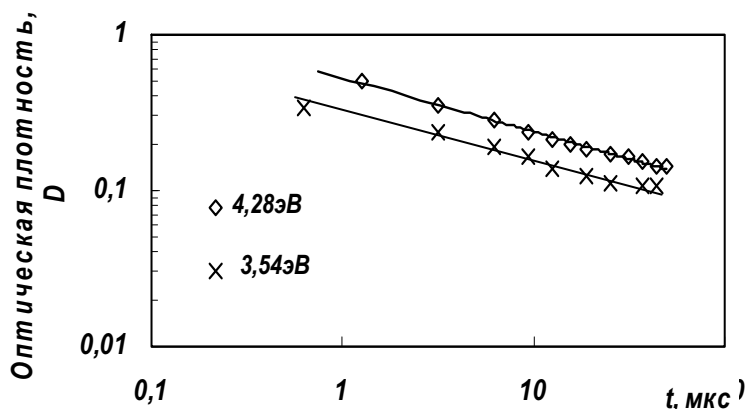


Рис. 4.4. Кинетика релаксации наведенного поглощения в исландском шпате при  $T = 300$  К

Кинетика релаксации поглощения также в случае рекомбинационного характера убывания количества наведенных дефектов также не всегда описывается законами (4.5) или (4.6). В этом случае при анализе кинетику представляют в двойных логарифмических координатах как можно в большем временном диапазоне и определяют участки с линейным характером зависимостей в этих координатах. На рис. 4.4 для примера показаны кинетики релаксации наведенного поглощения в максимумах полос 4,28 и 3,54 эВ в исландском шпате при  $T = 300$  К, представленные в двойных логарифмических координатах. Кинетика изменения поглощения в обеих полосах при 293 К состоит из двух компонентов с релаксаци-



ей в микросекундном и минутном временных диапазонах. В доступном для измерений диапазоне кинетика быстрого компонента описывается степенной функцией  $D_t \sim t^p$ , где  $p = 0,35$ . Видно, что соотношение поглощения в максимумах этих полос не зависит от времени, т. е. скорости разрушения центров, ответственных за эти полосы, одинаковы.

Отметим также, что кинетическую кривую с такого рода законами затухания (релаксации) при желании можно разложить на экспоненциальные составляющие, но это будет ошибочное разложение. Поэтому представление кинетики в виде суммы экспонент будет достоверным только в том случае, если постоянные  $\tau_i$  в (4.3), (4.5) отличаются своими значениями достаточно значительно.

### 4.3. Температурная зависимость кинетики релаксации

С изменением температуры образца при возбуждении обычно в сильной степени изменяются кинетические параметры: интенсивность люминесценции, постоянные затухания свечения и спада (нарастания) поглощения. Пример изменения кинетики релаксации наведенного импульсом электронов оптического поглощения в кристалле исландского шпата в полосе 290 нм приведен на рис. 4.5.

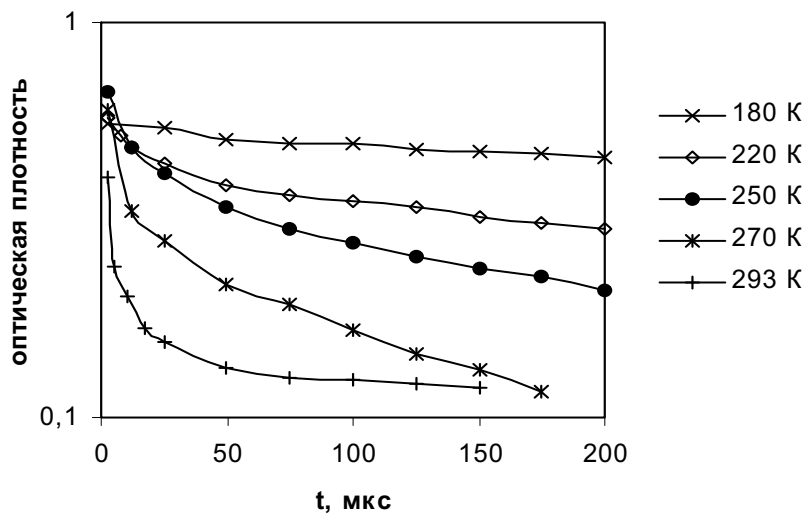


Рис. 4.5. Кинетика релаксации наведенного импульсом электронов оптического поглощения в кристалле исландского шпата в полосе 290 нм

Температурные зависимости этих параметров очень часто используются для установления взаимосвязи процессов, сопровождающих или обуславливающих эти изменения. Очевидно, что совпадение температурных зависимостей изменения концентрации, скорости изменения концентрации, подвижности дефектов или различных измеряемых параметров, например, поглощения, свечения, проводимости, позволяет полагать, что эти изменения обусловлены одинаковыми процессами. Сама по себе температурная зависимость является важной информационной

характеристикой материала и может быть прямо связана с феноменологическими (умозрительными) моделями изучаемых процессов.

Например, один из возможных механизмов люминесценции может быть следующим. Пусть после создания потоком радиации носители заряда (электроны или дырки) захватываются на ловушках глубиной  $E_n$ . Освобождение носителей из ловушек может происходить в результате нагрева. Тогда температурная зависимость интенсивности люминесценции должна определяться вероятностью освобождения носителей из ловушек. Поскольку

$$I = \frac{dn}{dt} = np, \quad p = p_0 \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (4.10)$$

где  $n$  – концентрация захваченных на ловушках носителей;  $p$  – вероятность освобождения из ловушек;  $p_0$  – некая константа, имеющая смысл вероятности освобождения при бесконечно высокой температуре;  $k$  – постоянная Больцмана, то

$$I = np_0 \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (4.11)$$

Следовательно, из температурной зависимости может быть определена глубина ловушки  $E_n$ . Для определения глубины ловушки нужно измерить температурную зависимость интенсивности свечения при том условии, что их исходная концентрация при каждой температуре будет величиной постоянной. Тогда эксперимент должен быть поставлен следующим образом. При стационарных измерениях возбуждение должно производиться с одинаковой интенсивностью радиации при разных температурах. Интенсивность свечения при разных температурах согласно (4.11) будет

$$\ln I(T) = \ln(np_0) - \frac{E_n}{kT}. \quad (4.12)$$

Поскольку  $\ln(np_0) = C$  – постоянная, то

$$C - \ln I(T) = \frac{E_n}{k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4.13)$$

В полученной зависимости левой части от величины обратной температуры  $(1/T) - (E_n/k)$  – угол наклона линейной функции. Таким образом, глубина ловушки равна

$$E_n = k \frac{\ln I(T_1) - \ln I(T_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (4.14)$$

Обычно определенную таким образом энергию называют энергией активации процесса, физический смысл которой определяется видом ис-

следуемого процесса. Подобным же образом можно найти энергию активации движения подвижного дефекта из исследований температурной зависимости подвижности или электрической проводимости, энергию активации процесса пространственного разделения компонентов пар и т. д.

В случае импульсных измерений определение энергии активации возможно из температурных зависимостей амплитудной интенсивности люминесценции  $I_0(T)$ , высвеченной светосуммы  $S(T) = I_0(T)\tau(T)$ , оптической плотности  $D(T)$ , постоянной затухания (релаксации)  $\tau(T)$ . Как могут быть связаны значения определенных из этих зависимостей энергий активации с параметрами самих процессов, показано в разделе 4.5. Чаще всего модель процесса (или причина существования температурной зависимости) еще неизвестна. Поэтому и непонятно, что означает найденный из подобных анализов энергетический фактор. Этот фактор всегда называется энергией активации изучаемого процесса (затухания, релаксации, изменения...). При этом важен уже сам факт определения энергии активации как некоторой величины, характеризующей вид температурной зависимости, т. к. сопоставлять численные значения проще, чем графические функции.

На рис. 4.6, 4.7 приведены примеры обработки результатов исследования температурных зависимостей и определения энергии активации соответствующих процессов.

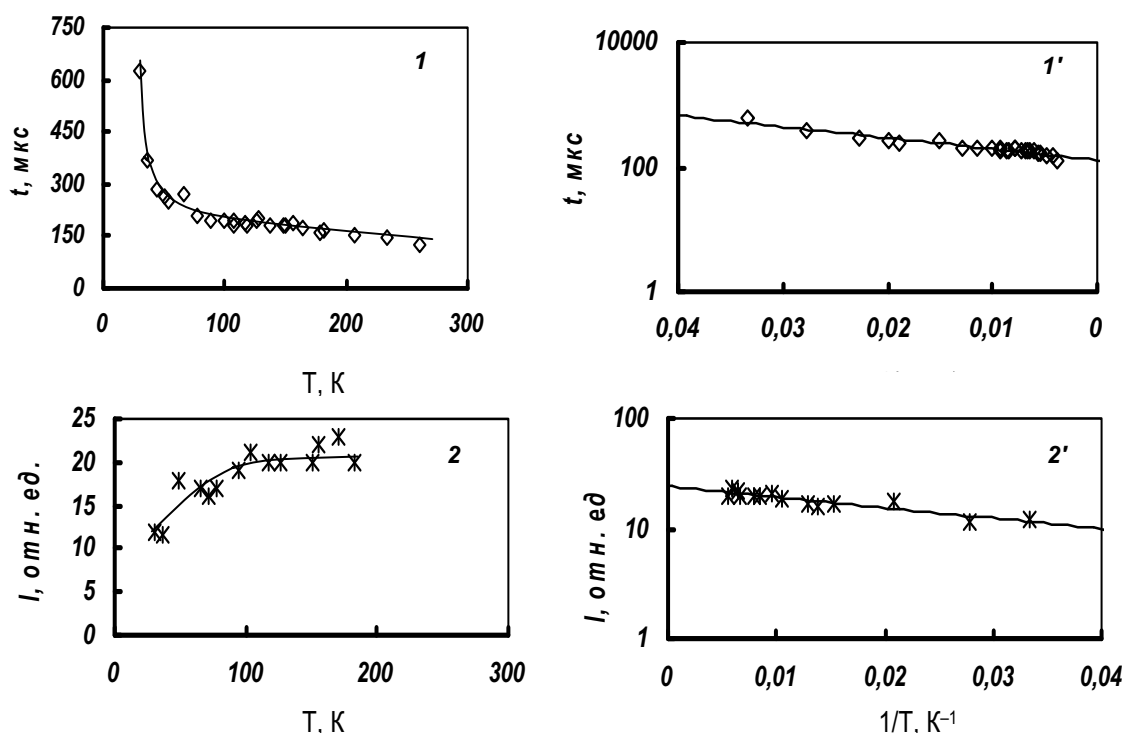


Рис. 4.6. Температурные зависимости времени затухания (1) и интенсивности (2) люминесценции кристалла топаза в максимуме полосы 290 нм (1', 2' – кривые (1) и (2) в аррениусовых координатах)

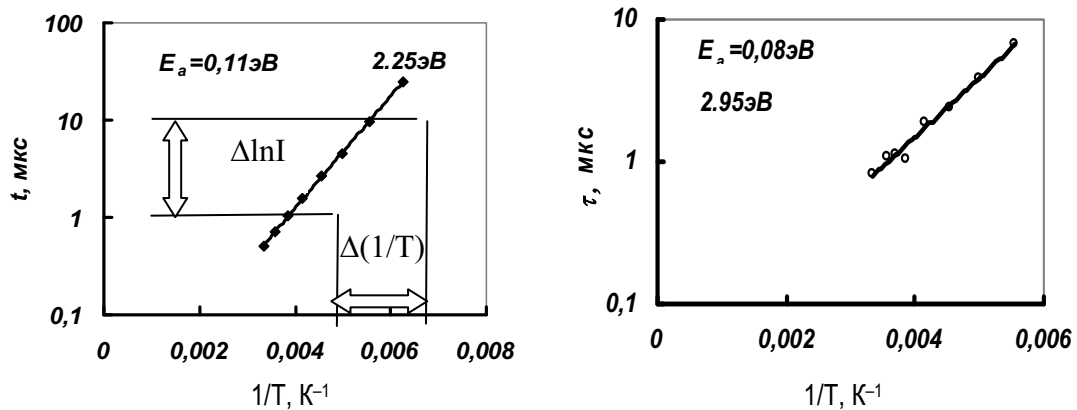


Рис. 4.7. Зависимости  $\ln(\tau) = f(1/T)$  для медленных компонентов затухания свечения полос 2,95 и 2,21 эВ ИКЛ кристалла  $MgF_2$

На рис. 4.8 показаны температурные зависимости (зависимости от обратной температуры) характеристических времен затухания свечения в разных полосах и в одной полосе, но разных компонентов. Одинаковый характер зависимостей свидетельствует о том, что они определяются одними и теми же процессами. Изменение  $\tau$  связано с тушением люминесценции.

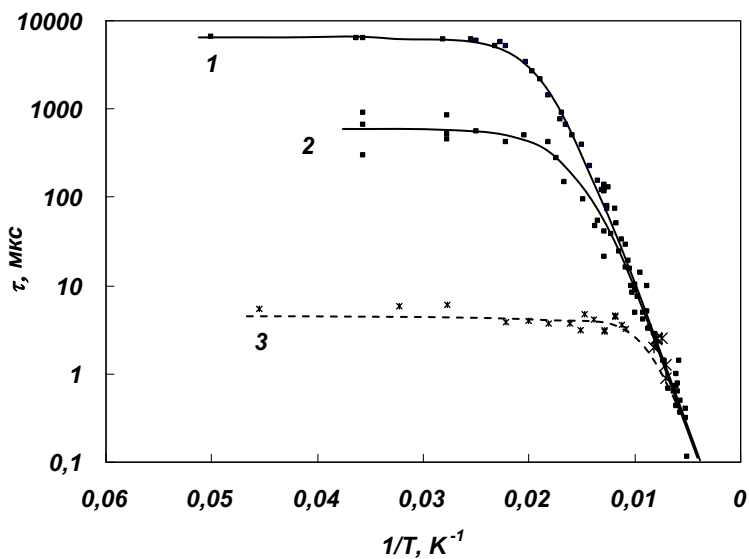


Рис. 4.8. Температурные зависимости затухания свечения компонентов полосы 3,2 эВ (1, 2) и полосы 4,2 эВ (3) в  $MgF_2$

#### 4.4. Анализ релаксации спектров свечения, поглощения

Затухание возбужденного импульсом радиации свечения или релаксация наводимого импульсом поглощения часто сопровождается изменением вида спектра, т. к. с течением времени могут меняться соотношения полос. Изменение спектров со временем после возбуждения

является очень существенным информационным параметром, связанным с видом, дефектным составом вещества. Поэтому исследования характера изменения спектрального состава излучения, поглощения очень важны.

В случае многокомпонентного характера затухания свечения во времени и изменения спектра со временем анализ может быть выполнен следующим образом. Пусть характер релаксации спектра описывается функцией вида

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^N I_{0i}(\lambda) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (4.15)$$

где  $I(\lambda, t)$  – спектр свечения в момент времени  $t$ ;  $I_{0i}(\lambda, t)$  – амплитудный (при  $t=0$ ) спектр свечения компонента, характеризующегося постоянной затухания  $\tau_i$ ;  $t$  – текущая координата времени;  $N$  – количество компонентов спектра свечения. Тогда для качественного анализа изменения со временем спектрального состава люминесценции можно использовать следующую процедуру. Спектр свечения первого компонента может быть определен как разница спектров, измеренных в момент времени  $t=0$  и времени, существенно превышающего время релаксации свечения с  $\tau_1$ , обычно при  $t \sim 3\tau_1$ :

$$\begin{aligned} I_1(\lambda, t) &= I(\lambda, t=0) - I(\lambda, t \sim 3\tau_1) = \\ &= I(\lambda, t=0) - \sum_{i=2}^N I_{0i}(\lambda, t) \cdot \exp\left(-\frac{3\tau_1}{\tau_i}\right), \end{aligned} \quad (4.16)$$

где  $I(\lambda, t=0)$ ;  $I(\lambda, t \sim 3\tau_1)$  – спектры в момент времени  $t=0$  и  $t \sim 3\tau_1$ , соответственно. Это можно делать только в том случае, когда интенсивность свечения остальных компонентов за время  $t \sim 3\tau_1$  существенно не меняется, т. е. для них  $\tau \gg \tau_i$ .

Для  $i$ -того компонента релаксации свечения спектр может быть вычислен следующим образом:

$$I_{i\lambda}(\lambda, t) = I(\lambda, t \sim 3\tau_{i-1}) - I(\lambda, t \sim 3\tau_i). \quad (4.18)$$

На рис. 4.9 представлен пример выделения спектра, обусловленного наносекундным компонентом. Этот спектр определяется как разность измеренного сразу же после окончания импульса возбуждения ( $t=0$ ) и через 200 нс, когда вид спектра уже заметно отличается от начального. Задача разделения спектров существенно упрощается, если значения постоянных времени затухания (релаксации) компонентов различаются значительно.

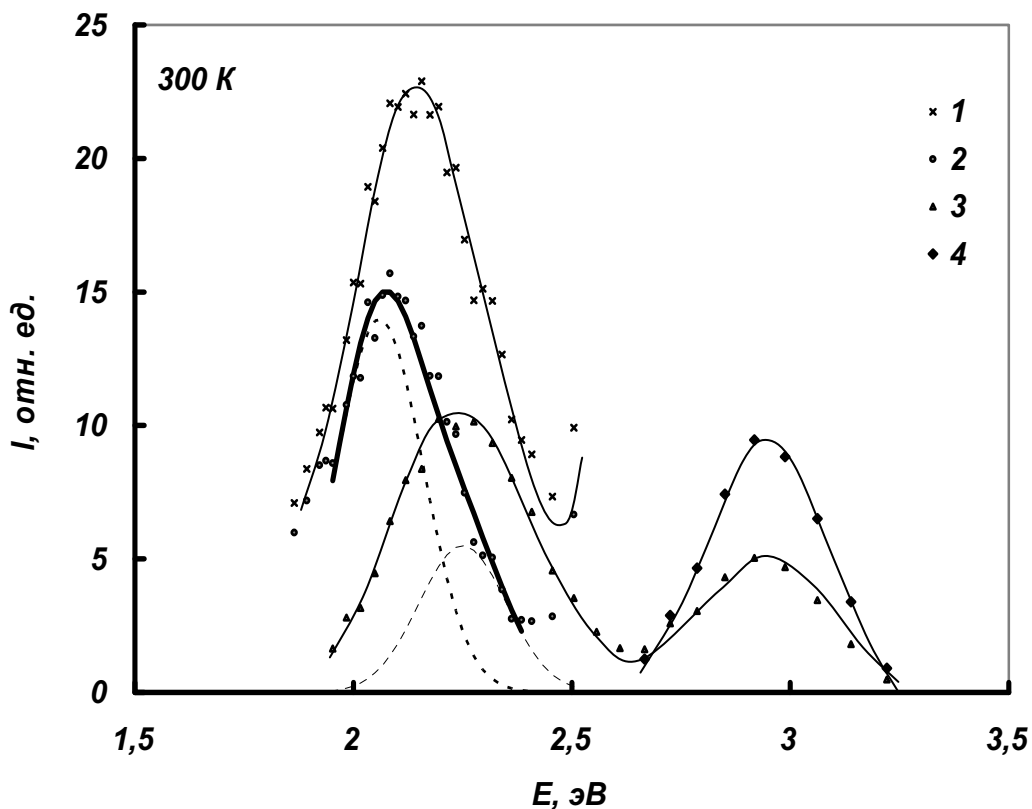


Рис. 4.9. Спектры ИКЛ кристалла MgF2 при 300 К:  
 1 – амплитудный спектр; 3 – спектр, измеренный через 100 нс;  
 2 – разность спектров 1 и 3 (наносекундный компонент); 4 – амплитудный спектр,  
 уменьшенный в 60 раз; пунктирные линии – результат разложения  
 спектра 2 на гауссовы составляющие

Точное выделение спектров компонентов затухания (релаксации) производится следующим образом. На каждой длине волны  $\lambda$  производится выделение отдельных компонентов кинетики по описанной выше методике. Для каждого компонента определяются амплитудные значения  $I_{0i}(\lambda)$  или  $D_{0i}(\lambda)$ , т. е. значения интенсивности свечения или наведенной оптической плотности при данной  $\lambda$  в момент окончания воздействия электронного импульса ( $t = 0$ ). Затем для каждого компонента строится спектр свечения (поглощения) при  $t = 0$ . Поскольку закон затухания свечения известен (в соответствии с  $\tau_i$ ), можно построить спектры поглощения каждого компонента в различные моменты времени  $t$  после окончания электронного импульса.

Иногда в спектрах может присутствовать одновременно несколько взаимно накладывающихся друг на друга широких полос с близкими значениями постоянных затухания (релаксации). Для выделения индивидуальных полос в таких сложных спектрах может быть использован обобщенный метод Аленцева–Фока.

## 4.5. Кинетика реакций

Изменение концентрации созданной импульсом ускоренных электронов нестационарных дефектов и затухание импульсной катодolumинесценции (ИКЛ) можно описать, используя формализм описания кинетики химической реакции [13].

### 4.5.1. Скорость реакции

Скорость реакции определяется изменением концентрации вещества (частиц, центров) в единице объема за единицу времени. Это изменение можно выразить производной  $dN/dt$ , где  $N$  – концентрация;  $t$  – время. Если  $V$  – объем, то мгновенную скорость можно выразить следующим образом:

$$v = (1/V) \cdot dN/dt. \quad (4.18)$$

Если скорость определяется по образующемуся в реакции количеству дефектов, ставится знак плюс, в противном случае – минус. Следовательно, скорость реакции всегда положительна. Достаточно часто используют более простое уравнение, описывающее реакцию при постоянном объеме,

$$v = dN/dt. \quad (4.19)$$

Математическую формулу, связывающую скорость с концентрацией, называют уравнением скорости реакции или кинетическим уравнением. В общем случае вид кинетического уравнения нельзя предсказать, поскольку реакция может протекать с участием нескольких реагентов. Различные механизмы реакций также определяют различные уравнения скорости.

Основной закон кинетики вытекает из большого количества экспериментальных данных и выражает зависимость скорости от концентрации. Скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагентов, взятых в некоторой степени. Например, если реагируют вещества  $A$  и  $B$ , то

$$-dN_A/dt = k N_A^{n_1} N_B^{n_2}. \quad (4.20)$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется константой скорости химической реакции. Она не зависит от концентрации, но различна для разных реакций и является функцией температуры. Физический смысл  $k$  можно найти при условии  $N_A = N_B = 1$ . В этом случае  $v = k$ , т. е. коэффициент  $k$  численно равен скорости реакции при концентрациях реагентов, равных единице.

Показатели степени ( $n_1$  и  $n_2$ ) называются порядком реакции по соответствующему реагенту. Общий порядок равен сумме порядков реакций по каждому реагенту или сумме показателей степеней

$n = n_1 + n_2$ . Следовательно, порядок реакции имеет отношение к кинетическому уравнению, а не к ее механизму.

#### 4.5.2. Реакция нулевого порядка

Из основного закона (постулата) химической кинетики для реакции нулевого порядка следует

$$-dN / dt = k_0, \quad (4.21)$$

т. е. скорость реакции постоянна и не зависит от концентрации реагирующего вещества. Отсюда

$$N = -k_0 t + C, \quad (4.22)$$

где  $C = \text{const}$ . При  $t = 0$ ,  $N = N_0$  (начальная концентрация)  $C = N_0$  и  $N = N_0 - k_0 t$ .

На рис. 4.10 показаны зависимости  $v(t)$  и  $N(t)$  для реакции нулевого порядка.

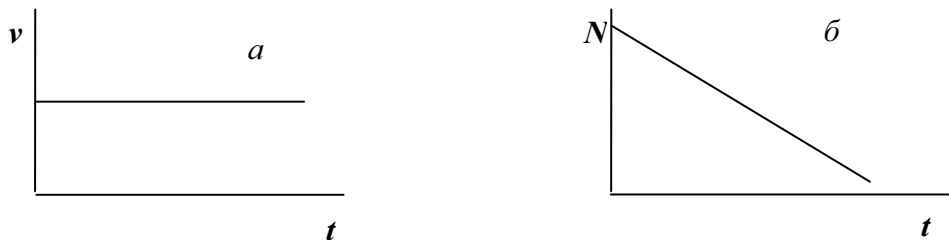


Рис. 4.10. Зависимости от времени скорости химической реакции (а) и концентрации (б) для реакции нулевого порядка

Введем понятие «период полураспада» ( $T_{1/2}$ ) как время, в течение которого прореагирует половина первоначального количества дефектов (реагентов). Тогда  $T_{1/2} = N_0 / 2k_0$ . Таким образом, период полураспада для реакции нулевого порядка пропорционален начальному количеству вещества, а скорость реакции от времени не зависит.

#### 4.5.3. Реакция первого порядка

В общем случае для необратимой реакции можно записать



В начальный момент времени ( $t = 0$ ) концентрация вещества А равна  $N_0$ , а по истечении времени  $t$  уменьшается до  $N$ . Для реакции первого порядка скорость реакции в момент времени  $t$

$$-dN / dt = k_1 N, \quad (4.23)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции. Решение уравнения имеет вид

$$\ln N_0 / N = k_1 \cdot t \quad (4.24)$$

и

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t). \quad (4.25)$$



Поэтому часто говорят об экспоненциальной зависимости концентрации реагента от времени. Из (4.24) следует, что размерность константы скорости реакции первого порядка соответствует обратному времени ( $t^{-1}$ ). Важно отметить также, что по реакции первого порядка за одинаковые промежутки времени реагируют одинаковые доли вещества.

Иногда используют понятие «период полураспада». Полагая  $N = N_0 / 2$  из (4.24), находим

$$\ln 2 = k_1 T_{1/2} \text{ или } T_{1/2} = (\ln 2) / k_1. \quad (4.26)$$

Как видно из (4.26), период полураспада определяется исключительно значением константы скорости  $k_1$ .

Введем еще одно важное понятие – «средняя продолжительность жизни». В момент  $t$ , когда имеется  $N$  дефектов, скорость реакции равна

$$-dN = k_1 N dt. \quad (4.27)$$

Очевидно, что  $(-dN)$  – уменьшение числа дефектов в промежутке времени от  $t$  до  $(t + dt)$ , а  $dN$  равно числу дефектов, доживших до момента  $t$  и разрушившихся в последующий бесконечно малый промежуток времени  $dt$ . Умножая обе части уравнения на  $t$  и заменив  $N$  в правой части уравнения (4.27) на его значение из уравнения (4.25), получим

$$-tdN = k_1 N_0 t \exp(-k_1 t) dt. \quad (4.28)$$

Суммарную продолжительность жизни всех первоначально взятых дефектов найдем, интегрируя уравнение (4.28) от нуля до бесконечности. Разделив на общее число дефектов ( $N_0$ ), найдем среднюю продолжительность жизни

$$\tau = k_1 N_0 \left( \int_0^{\infty} t \exp(-k_1 t) dt \right) / N_0 = k_1 \int_0^{\infty} t \exp(-k_1 t) dt. \quad (4.29)$$

Интегрирование по частям дает

$$\tau = 1 / k_1. \quad (4.30)$$

Таким образом, средняя продолжительность жизни равна обратной величине константы скорости реакции первого порядка.

#### **4.5.4. Реакция второго порядка**

Реакции второго порядка достаточно многочисленны. Рассмотрим их с точки зрения основного закона кинетики. Наиболее простой случай – два вещества (дефекта), вступающие в реакцию в одинаковых количествах, присутствуют в одинаковых концентрациях и в результате реакции они исчезают в одинаковых количествах. Тогда скорость может быть определена концентрацией одного из реагирующих веществ.

Обозначив ее начальное значение через  $N_0$ , а текущее через  $N$ , дифференциальное уравнение скорости реакции второго порядка запишем как

$$-dN / dt = k_2 N^2. \quad (4.31)$$

Здесь  $k_2$  – константа скорости реакции второго порядка. Разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$1 / N - 1 / N_0 = k_2 t, \quad (4.32)$$

$$N = N_0 (N_0 k_2 t + 1)^{-1}. \quad (4.33)$$

Из этих соотношений следует, что размерности константы скорости реакций второго порядка сложнее, чем для реакций первого порядка, численное значение  $k_2$  зависит также и от конкретного значения исходных концентраций реагентов.

Применение понятия периода полураспада при реакциях второго порядка также значительно усложняется. В наиболее простом случае можно принять  $N = N_0 / 2$ , тогда из (4.32) получим

$$(T_{1/2})_2 = 1 / N_0 k_2. \quad (4.34)$$

Таким образом, для реакции второго порядка период полураспада зависит не только от величины константы, он также обратно пропорционален выбранной начальной концентрации вещества (дефекта).

При анализе неизвестной кинетики  $N = f(t)$  можно, используя формулы (4.24) и (4.32), вычислить зависимость от  $t$  значений  $k_1$  и  $k_2$ . Если из этих расчетов следует, например, что значения  $k_1$  систематически уменьшаются, а значения  $k_2$  остаются постоянными с течением времени, то можно говорить о том, что предполагаемый первый порядок кинетики реакции занижен, а второй порядок реакции этого процесса можно считать подтвержденным.

Представления о скорости реакции используются при исследованиях стимулированных радиацией процессов в ионных кристаллах методами оптической абсорбционной и люминесцентной спектроскопии для определения механизмов процессов.

#### 4.5.5. Люминесценция

Энергия ускоренных электронов поглощается средой с образованием подвижных электронных возбуждений (ЭВ). Эти возбуждения мигрируют по кристаллу, локализуются в регулярных узлах решетки или взаимодействуют с присутствующими в материале дефектами (центрами свечения). Результатом является возникновение «собственного» (при локализации и излучательном распаде ЭВ в матрице) или примесного свечения. Как правило, при электронном облучении основную роль играют процессы, связанные с созданием, миграцией и локализацией свободных электронов и дырок в твердом теле. Их рекомбинацией обу-

словлено как собственное свечение матрицы, так и возбуждение дискретного центра в результате последовательного захвата электронов и дырок. Свечение при импульсном ЭВ возникает в результате парной аннигиляции электронов и дырок после их миграции по кристаллу и локализации одного из компонентов пары. Возможны и другие способы возбуждения центров свечения, например, ионные возбуждения.

Таким образом, процессы, вызывающие люминесценцию твердых тел при импульсном ЭВ, носят рекомбинационный характер (этот механизм иногда называют бимолекулярным) и в рамках рассмотренного выше формализма химических реакций они должны описываться кинетиками второго порядка. Формальный порядок реакции зависит от того, какой стадией релаксации ЭВ от момента их создания до акта излучения собственного или примесного центра свечения определяется результирующая реакция, описывающая процесс возникновения рекомбинационного свечения.

Когда скорость преобразования энергии возбуждения в энергию излучения определяется процессами, происходящими внутри дискретных центров, то кинетика затухания люминесценции лимитируется внутрицентровыми переходами. В том случае, когда преобразование энергии возбуждения в энергию излучения происходит с участием всей среды, кинетика разгорания или затухания люминесценции может лимитироваться процессами миграции электронов и дырок или процессами в акте их рекомбинации или взаимодействия с центрами свечения. Такая люминесценция носит «чисто» рекомбинационный характер, и кинетика затухания свечения определяется законами рекомбинации двух частиц (электрон и дырка).

Рассмотрим кинетику затухания люминесценции центров, возникающую в результате внутрицентровых спонтанных переходов. В люминесцентной спектроскопии вместо константы скоростей реакций обычно пользуются такими понятиями, как вероятности переходов. Пусть  $p_{nm}$  – полная вероятность спонтанных переходов в единицу времени с уровня  $E_n$  на уровень  $E_m$ . Тогда количество убывающих частиц на уровне  $E_n$  будет описываться уравнением

$$-dN_n = p_{nm} N_n dt, \quad (4.35)$$

решение которого имеет вид

$$N_n = N_{n0} \exp(-p_{nm} t). \quad (4.36)$$

Средняя продолжительность нахождения частицы в возбужденном состоянии равна (см. (4.28)–(4.30))

$$\tau_n = 1 / p_{nm}. \quad (4.37)$$

Эта характеристика энергетического состояния (уровня энергии) центра свечения (атома, молекулы) называется временем жизни возбужденного состояния. Нетрудно убедиться, что это время, в течение которого число частиц, находящихся на уровне  $E_n$ , убывает в  $e$  раз.

Поскольку при измерении регистрируется мощность излучения (интенсивность), то в представлении экспериментальных результатов фигурирует интенсивность  $I \sim dN/dt$ , которая для внутрицентровых переходов, как и спад концентрации  $N_n$ , описывается реакцией первого порядка

$$I = I_0 \exp(-t / \tau), \quad (4.38)$$

где  $I_0$  – начальная интенсивность свечения. Например, интенсивность излучения для спонтанного перехода из возбужденного состояния в основное равна

$$I = N_n h\nu_{nm} p_{nm} = N_{n0} h\nu_{nm} p_{nm} \exp(-t / \tau_n) = I_0 \exp(-t / \tau_n). \quad (4.39)$$

Постоянная  $\tau_n$  имеет тот же смысл, что в (4.2).

Таким образом, внутрицентровые переходы описываются кинетикой первого порядка. Длительность послесвечения дискретных центров (значение  $\tau$ ) определяется тем, разрешен или запрещен правилами отбора переход электрона из возбужденного в основное состояние. Для разрешенного перехода характерна малая величина постоянной затухания свечения. Если переход запрещен, например по мультиплетности, то это еще не означает, что люминесценция не возникнет, хотя значение  $\tau$  для таких переходов будет велико. Часто 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  $I_0$  и времени затухания  $\tau$ .

$$I_t = \sum_i I_{0i} \exp(-t / \tau_i). \quad (4.40)$$

Значительную информацию о свойствах центров свечения и механизмах их возбуждения несут температурные зависимости  $I(T)$  и  $\tau(T)$ . Рассмотрим наиболее простые и в то же время достаточно часто встречающиеся случаи этих зависимостей для внутрицентровых переходов. Наиболее наглядно эти процессы можно продемонстрировать с использованием конфигурационных кривых, т. е. зависимостей потенциальной энергии центра (уровней энергии) в основном и возбужденном состояниях от координаты  $r$ , которая в общем случае определяет положение центра в решетке относительно окружающих ионов (например, расстояние примеси до ближайших ионов матрицы, в которой она находится). Различия этих кривых обусловлены разной степенью взаимо-

действия в разных электронных состояниях центра с колебаниями кристаллической решетки (электрон-фононные взаимодействия), что и обуславливает разный ход зависимостей  $E(r)$  в основном (1) и возбужденном (2) состояниях, показанных на рис. 4.11.

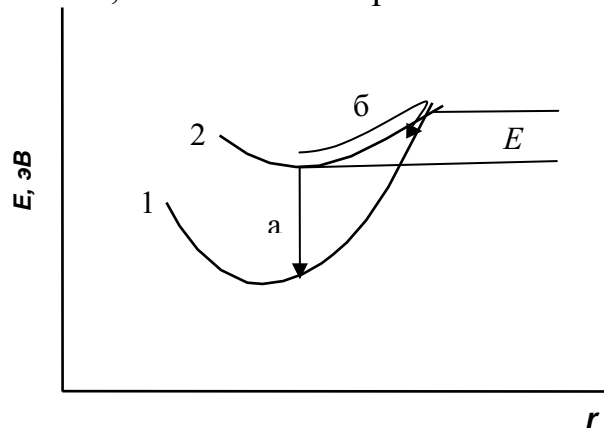


Рис. 4.11. Схема электронных переходов:  
а – излучательный, б – безызлучательный

Используя эту схему переходов, можно легко объяснить так называемое температурное тушение свечения. Как видно из рис. 4.11, адиабатические потенциальные (конфигурационные) кривые основного и возбужденного состояний могут иметь точку пересечения. По Мотту [15], если энергия возбужденного состояния центра такова, что достигает этой точки пересечения, то возможен безызлучательный переход центра из возбужденного состояния в основное. Для осуществления безызлучательного перехода требуется энергия активации  $E$ , которая может быть определена из температурной зависимости  $\tau(T)$  или  $I(T)$ . В соответствии с больцмановским характером процесса, вероятность достижения точки пересечения конфигурационных кривых, т. е. скорость безызлучательных переходов центра равна

$$p_0 = \nu_0 \cdot \exp(-E / kT). \quad (4.41)$$

Вероятность излучательных переходов  $p = p_p + p_0$ . Поскольку  $p = 1 / \tau$ , то температурные зависимости  $\tau(T)$  и  $I(T)$  будут равны, соответственно

$$\tau(T) = [I / \tau_R + \nu_0 \exp(-E / kT)]^{-1}; \quad (4.42)$$

$$I(T) = I_0 \cdot \tau(T) / \tau_R = I_0 [1 + \tau_R \nu_0 \exp(-E / kT)]^{-1}, \quad (4.43)$$

где  $\tau_R$  – постоянная излучательного распада центра свечения (низкотемпературный предел постоянной скорости переходов или радиационное время жизни);  $k$  – постоянная Больцмана;  $\nu_0$  – частотный фактор;  $E$  – энергия активации, имеющая в данном случае смысл величины барьера для термоактивированного перехода из возбужденного состоя-

ния в основное через точку пересечения конфигурационных кривых, соответствующих этим состояниям (рис. 4.11);  $I_0$  – интенсивность свечения в отсутствии тушения, когда  $\tau = \tau_R$ .

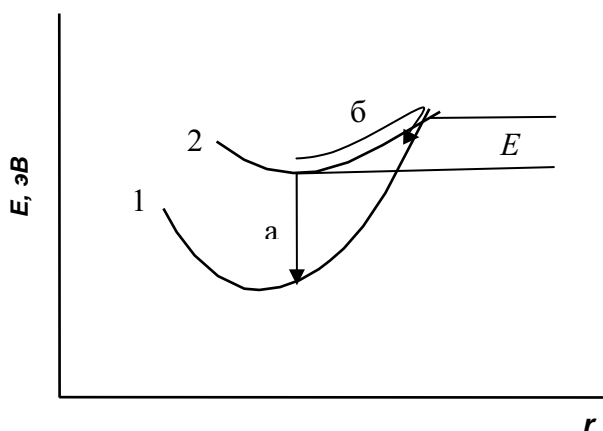


Рис. 4.11. Схема электронных переходов: а – излучательный, б – безызлучательный

Энергия активации процесса тушения свечения, ее численные значения определяются по формуле

$$E = k \cdot (\ln \tau_i / \tau_j) / (T_i^{-1} - T_j^{-1}) \quad (4.44)$$

из зависимостей

$$\ln \tau = f(I / T) \text{ или } \ln I = f(I / T). \quad (4.45)$$

Формула Мотта (4.43) 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. Типичные кривые для  $I(t)$  показаны на рис. 3.2. В этом случае  $I_0(T)$  имеет смысл максимального (амплитудного) значения интенсивности на зависимости  $I_t$ . Произведение

$$S = I_0(T) \tau(T) \quad (4.46)$$

обычно называют высвеченной светосуммой. Эта характеристика пропорциональна интенсивности  $I(T)$ , определяемой при стационарных измерениях, когда время измерения много больше  $\tau(T)$ . Таким образом, в импульсных измерениях можно измерить по отдельности температурные зависимости  $I_0(T)$  и  $\tau(T)$ , и поэтому появляются дополнительные возможности для анализа центров свечения, основанные на этих зависимостях. Продемонстрируем эти новые возможности на следующих примерах.

Достаточно часто в ионных кристаллах при изучении люминесценции локальных центров, в частности автолокализованных экситонов, встречается случай, соответствующий схеме, показанной на

рис. 4.12. Уровням  $A$  и  $B$  соответствуют близкие по энергии состояния. Переход в основное состояние из состояния  $B$  разрешен, а из состояния  $A$  полностью или частично запрещен. После окончания воздействия электронного импульса могут оказаться заселенными оба состояния. После их заселения между ними возможны переходы с вероятностями:

$$p_B = 1 / \tau_B - \text{излучательный переход с уровня } B;$$

$$p_A = 1 / \tau_A - \text{излучательный переход с уровня } A;$$

$$p_{AB} = 1 / \tau_{AB} - \text{переход с уровня } A \text{ на уровень } B;$$

$$p_{BA} = 1 / \tau_{BA} - \text{переход с уровня } B \text{ на уровень } A.$$

Переходы между уровнями  $A$  и  $B$  могут осуществляться, например, в результате интеркомбинационной конверсии (переходы между триплетными и синглетными состояниями). При этом энергия  $\Delta E$  может иметь смысл энергии теплового перехода в высокоэнергетическое колебательное состояние уровня  $A$ . Обратный переход из  $B$  в  $A$  может лимитироваться интеркомбинационной конверсией, колебательной релаксацией или другими процессами.

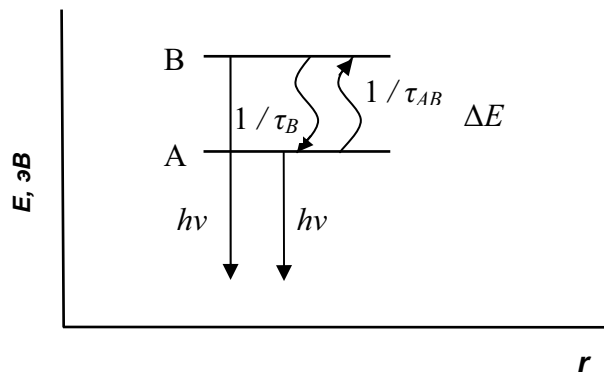


Рис. 4.12. Схема электронных переходов

В общем случае изменение числа центров в состояниях  $A$  и  $B$  описывается следующими реакциями:

$$dN_B = N_A p_{AB} dt - N_B (p_{BA} + p_B) dt; \quad (4.47)$$

$$dN_A = N_B p_{BA} dt - N_A (p_{AB} + p_A) dt. \quad (4.48)$$

Сделаем анализ возможных вариантов наблюдаемых экспериментально зависимостей, описываемых этими уравнениями. Конечный результат (вид кинетики затухания свечения) определяется соотношениями скоростей (вероятностей) этих переходов. Если скорости переходов  $p_{BA}$  и  $p_B$  сравнимы и много больше скорости переходов  $p_A$ , то экспериментально в первый момент после окончания импульса возбуждения будет наблюдаться короткая вспышка свечения в результате разрешенного правилами отбора излучательного перехода с уровня  $B$ .

Если скорость колебательной релаксации центра (переход  $p_{BA}$ ) очень высока, то первоначально заселенный уровень  $B$  быстро опустошится и практически все центры свечения окажутся в состоянии  $A$ . Вспышка свечения при переходе из состояния  $B$  в этом случае будет мала по интенсивности.

Если при этом излучательный переход с уровня  $A$  запрещен правилами отбора, то переход центра свечения в основное состояние возможен только в результате перехода центра из состояния  $A$  в состояние  $B$ . Такой переход может осуществляться, например, вследствие достаточно медленного при низких температурах больцмановского процесса (т. е. за счет тепловой энергии), вероятность которого описывается соотношением

$$p_{AB} = \nu_0 \exp(-\Delta E / kT), \quad (4.49)$$

где  $\nu_0$  – частотный фактор;  $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$  эВ/К – постоянная Больцмана;  $\Delta E$  – энергетический зазор между уровнями  $A$  и  $B$ . Тогда изменение концентрации центров в состоянии  $B$  будет

$$dN_B = -dN_A = N_A p_{AB} dt. \quad (4.50)$$

После интегрирования получим

$$N_A(t) = N_B(t) = N_{A0} \exp(-p_{AB} t), \quad (4.51)$$

где  $N_{A0}$  – концентрация центров в состоянии  $A$  после опустошения заселенности состояния  $B$ . При заданной температуре  $p_{AB}$  постоянна (см. 4.49). Таким образом, интенсивность излучательного перехода из состояния  $B$  пропорциональна скорости изменения населенности состояния  $A$  и описывается экспоненциальной зависимостью (кинетика первого порядка)

$$I_{\text{люм}}(t) \approx -dN_B / dt = N_{A0} p_{AB} \exp(-p_{AB} t) = I_0 \exp(-t / \tau_{AB}), \quad (4.52)$$

где  $I_0 = N_{A0} p_{AB}$  – амплитудное значение интенсивности люминесценции, а  $\tau_{AB} = -1 / p_{AB}$  – постоянная затухания. Поскольку вероятность заполнения излучательного состояния полностью определяется больцмановским процессом, то в отсутствии тушения свечения температурные зависимости будут описываться следующими выражениями:

$$I_0(T) \approx N_{A0} p_{AB} = N_{A0} \nu_0 \exp(-\Delta E / kT); \quad (4.53)$$

$$\tau(T) = 1 / p_{AB} = \nu_0^{-1} \exp(\Delta E / kT). \quad (4.54)$$

Из этих уравнений следует, что в отсутствии тушения с ростом температуры (начиная с некоторой пороговой, когда становятся возможны тепловые переходы) происходит рост амплитудного значения интенсивности  $I_0$  с одновременным уменьшением постоянной времени затухания  $\tau$ . При этом высвеченная светосумма не зависит от температуры, т. к.

$$S(T) = I_0(T) \tau(T) = N_{A0}. \quad (4.55)$$



Определенная из зависимостей  $\ln \tau = f(1/T)$ ,  $\ln I = f(1/T)$  энергия активации  $\Delta E$  в данном случае характеризует величину энергетического зазора между состояниями  $A$  и  $B$ , физический смысл которого определяется механизмом люминесценции.

Если излучательный переход из состояния  $A$  частично разрешен, то в спектре люминесценции одновременно будут наблюдаться две полосы свечения, обусловленные переходами с обеих уровней  $A$  и  $B$ .

Пусть теперь вероятность переходов  $p_{AB}$  мала (энергетический зазор между состояниями  $A$  и  $B$  велик), а излучательный переход из состояния  $A$  частично разрешен, т. е. вероятность  $p_A$  конечна. Этот случай фактически соответствует схеме переходов, показанных на рис. 4.11. Поэтому по температурным зависимостям  $\ln \tau = f(1/T)$ ,  $\ln I = f(1/T)$  можно определить энергию активации тушения свечения. Таким образом, анализ этих температурных зависимостей дает дополнительные возможности для определения электронного строения и механизма люминесценции центров свечения в твердых телах.

В случае рекомбинационной люминесценции процесс затухания свечения может описываться кинетикой как первого, так и более высокого порядка. Если обозначить созданные электронным импульсом концентрации неравновесных электронов и дырок как  $N_e$  и  $N_p$ , то скорость убыли одного из компонентов в результате их рекомбинации после окончания возбуждения будет равна

$$-dN_e = p N_e N_p dt, \quad (4.56)$$

где  $p$  – константа скорости этой реакции. Если концентрация реагирующих частиц одинакова, т. е.  $N_e = N_p = N$ , то этот случай соответствует (4.31)–(4.33) и

$$N = N_0 (N_0 p_2 t + 1)^{-1}, \quad (4.57)$$

а интенсивность люминесценции

$$I(t) = -dN/dt = N_0^2 p / (p t N_0 + 1)^2 = I(t) = I_0 / (1 + a t)^2. \quad (4.58)$$

Таким образом, в случае равенства концентраций двух рекомбинирующих частиц кинетика затухания люминесценции описывается гиперболическим законом, т. е. относится по формальным признакам к кинетике второго порядка. Поскольку в этом случае  $I_0 = N_0^2 p$ , 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,  $I_0 \approx I_{\text{возб}}^2$ .

Рассмотрим еще один возможный в реальных системах случай, который соответствует следующим соотношениям между реагирующими частицами:  $N_e \ll N_p$  или  $N_e \gg N_p$ . Это может реализоваться тогда, ко-

гда, например, большая часть одного из двух компонентов электронно-дырочной пары захватывается ловушками. Поэтому можно считать, что количество второго компонента при рекомбинации практически не изменяется, т. е.  $N_e$  или  $N_p = C = \text{const}$ . Тогда

$$-dN = pNCdt, \quad (4.59)$$

где  $N$  – концентрация генерируемых за импульс электронов или дырок ( $N_e$  или  $N_p$ ). Решение этого уравнения соответствует решению уравнения (4.23). Уменьшение концентрации возбужденных центров описывается зависимостью

$$N = N_0 \exp(-pCt), \quad (4.60)$$

а интенсивность люминесценции спадает со временем по экспоненциальному закону

$$I(t) = -dN / dt = N_0 pC \exp(-pCt) = I_0 \exp(-t / \tau), \quad (4.61)$$

т. е. формально описывается кинетикой первого порядка. Так как амплитудное значение интенсивности  $I_0 \approx N_0 pC$ , время затухания люминесценции  $\tau = 1 / (pC)$ , а концентрации создаваемых за импульс частиц ( $N_0$  и  $C$ ) пропорциональны интенсивности возбуждающих электронных импульсов, то  $I_0 \approx I_{\text{возб}}^2$ , а  $\tau \approx 1 / I_{\text{возб}}$ .

Таким образом, в случае бимолекулярного характера возбуждения свечения при импульсных измерениях, несмотря на формальные признаки первого порядка кинетики затухания, амплитудное значение интенсивности люминесценции может быть пропорционально квадрату интенсивности возбуждения, а длительность затухания обратно пропорциональна интенсивности возбуждения. Эти закономерности также демонстрируют дополнительные возможности анализа механизма возбуждения свечения в твердых телах при импульсном электронном возбуждении.

## ГЛАВА 5. АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ОШИБОК ИЗМЕРЕНИЯ

Возможные ошибки измерений изменения характеристик материалов при импульсном воздействии можно разделить на две основные группы. Первая группа ошибок (как случайных, так и систематических) связана с возможным разбросом характеристик импульса возбуждения и регистрирующей системы. Вторая группа ошибок связана с тем, что образец может сохранять память о радиационном воздействии.

### 5.1. Влияние дозы облучения на ошибки измерений

Рассмотрим ошибки, связанные с возбуждением и измерением исследуемых сигналов, т. е. обусловленные нестабильностью параметров импульсного спектрометра. Специальные конструктивные решения и электрические (электронные) схемы питания ускорителя, других элементов спектрометра позволяют достичь уменьшения этих ошибок. Случайные погрешности всей системы возбуждения и регистрации определяются из статистических испытаний. При оценке погрешности измерений свечения удобно использовать в качестве образцов полупроводниковые кристаллы, т. к. они в наименьшей степени подвержены радиационной деградации и, следовательно, обладают высокой собственной (внутренней) стабильностью излучательных характеристик. Как показали испытания, погрешности измерения импульсной катодолюминесценции на спектрометре в нормальных режимах эксплуатации не превышают 5 % от максимального значения измеряемого сигнала.

Наибольший вклад в точность измерения спектрально-кинетических параметров поглощения и люминесценции исследуемых диэлектрических материалов вносят погрешности, связанные с тем, что воздействие импульса радиации на образец может приводить к изменению свойств образца. В некоторых случаях разброс значений измеряемого параметра в серии последовательных актов регистрации может достигать 50 %. Может происходить изменение излучательных свойств образца из-за появления новых радиационных дефектов, преобразования существовавшей до воздействия дефектности. Образец может накапливать инжектированный в него заряд импульса потока электронов, что приводит к отражению части налетающего на образец потока. Особенно существенным влияние этих эффектов на результат оказывается при измерении спектров свечения, поглощения. Для таких измерений образец

подвергается воздействию серии импульсов, поскольку для восстановления спектра необходимо измерение множества кинетических кривых при различных длинах волн регистрации в заданном спектральном диапазоне. С ростом числа импульсов возбуждения в образце накапливается память о предыдущих воздействиях, образец меняет свои свойства. Такое множественное воздействие приводит к тому, что с ростом номера возбуждающего импульса измеряемый сигнал уже несет информацию не об исходном образце, а об образце, подвергнутом радиационному воздействию.

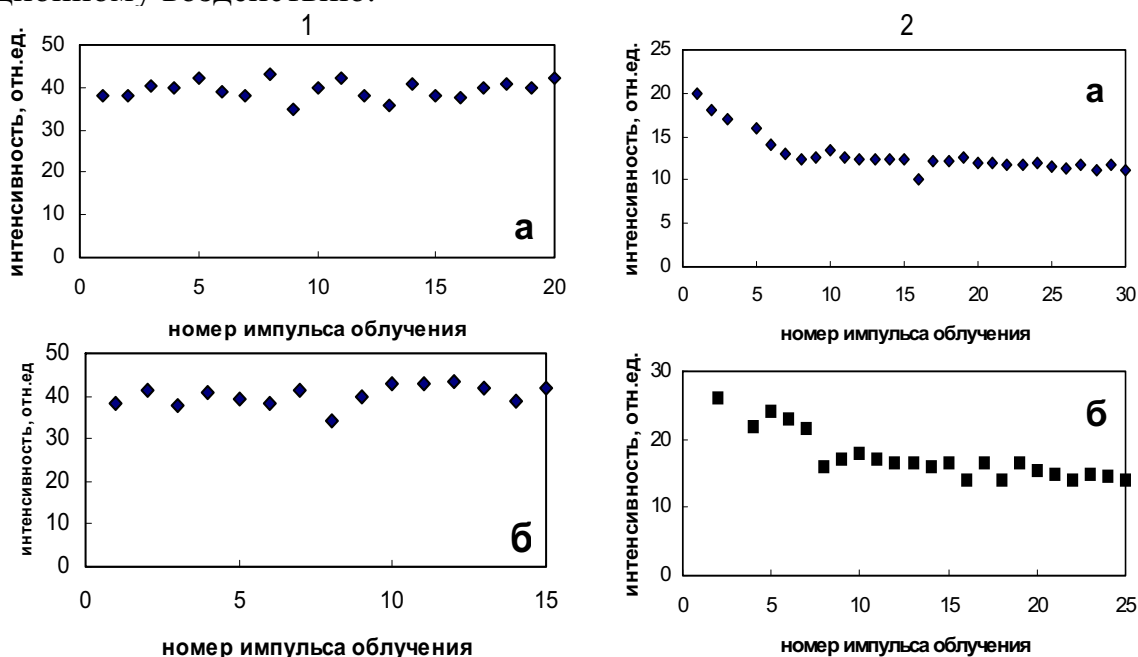


Рис. 5.1. Зависимость интенсивности свечения микроклина при 410 нм (1) и альбита при 350 нм (2), облучаемых электронными импульсами с интервалом 1 мин (а) и 10 мин (б)

На рис. 5.1 для примера приведены результаты измерений интенсивности свечения двух минералов, микроклина и альбита, сразу же после воздействия импульса возбуждения при длинах волн 410 и 350 нм, соответственно. Измерения выполнялись при воздействии серии импульсов через равные интервалы времени между ними при постоянной энергии импульса и неизменной схеме и характеристиках регистрирующей системы. Как видно из представленных результатов, с ростом номера имеет место изменение сигнала от импульса к импульсу. Но если у микроклина в среднем величина сигнала от импульса к импульсу остается неизменной в пределах ошибки измерений, то у альбита наблюдается явно выраженная тенденция спада интенсивности вспышки люминесценции. Увеличение интервала времени между импульсами

радиации мало сказывается на величине разброса измеряемых значений для микроклина. Следовательно, с ростом числа импульсов (в рассмотренном диапазоне) излучательные свойства микроклина не изменяются, но эти свойства у альбита изменяются заметно. Это означает, что восстановленный спектр излучения, поглощения из результатов серии воздействий может быть близким к истинному у микроклина и искаженным у альбита.

Наиболее эффективный способ устранить эффекты «настрела» – производить отжиг или высвечивание накопленных изменений образца после каждого импульса. Это очень трудоемкий прием, но в некоторых случаях неизбежный. Из-за необходимости такой процедуры измерение спектра может быть очень длительным.

Эффективным способом учета или устранения ошибки измерений из-за эффекта «настрела» может быть следующий. Для восстановления спектра свечения, поглощения измерим совокупность кинетических кривых с изменением длины волны с коротковолновой части спектра в длинноволновую. Затем измерим тот же спектр, но с изменением длины волны с длинноволновой части спектра в коротковолновую. В том случае, если «настрела» нет, спектры повторятся. Если же влияние этого эффекта есть, то будет наблюдаться их заметное различие.

Эффект «настрела» проявляется в системах с повышенной способностью накапливать заряд при облучении. Очень сильный разброс интенсивности вспышки катодолюминесценции наблюдается при исследовании радиационно-стойких стекол К-208, которые отличаются высокой радиационной стойкостью к накоплению дефектности, но обладают высокой эффективностью накопления заряда при облучении электронами. За время действия, например, первого импульса потока возбуждения в образце накапливается отрицательный заряд за счет инжектированных электронов, стекание которого из-за низкой проводимости образца затруднено. Электроны второго импульса с идентичными параметрами будут частично отталкиваться от отрицательно заряженного образца, интенсивность измеряемой люминесценции окажется меньше, чем в первом импульсе  $I_2 < I_1$ .

В связи с изложенным выше, важно правильно выбрать значения возбуждающих импульсов при исследованиях с использованием электронного пучка. При исследованиях должны использоваться энергии электронного пучка за импульс минимальной величины, но достаточные для обнаружения, проведения исследований, надежной регистрации свечения с минимально возможной погрешностью. Обычно плотность энергии возбуждения за импульс не должна превышать

0,1 Дж/см<sup>2</sup>, при которой не происходит заметных необратимых изменений в исследуемых образцах.

Отметим также, что на достоверность результатов при исследовании люминесценции может оказывать сильное влияние свечение сорбированных на поверхности держателя образцов загрязнений или даже газов. Особенно значимы эти эффекты в исследованиях при низких температурах и при высоких уровнях электронного возбуждения в условиях слабого полезного сигнала.

Таким образом, способы уменьшения погрешностей в каждом конкретном случае требуют тщательного и всестороннего анализа процессов, их вызывающих. Величина ошибки в измерении амплитуды оптических сигналов должна определяться из сравнения результатов многократных измерений их амплитуды с учетом особенностей поведения при облучении исследованных кристаллов при заданных уровнях возбуждения наносекундным электронным пучком.

## 5.2. Влияние временного разрешения на результаты измерения кинетики релаксации люминесценции

Поскольку измерительный тракт спектрометра имеет конечное значение предельного временного разрешения  $t_{np}$ , то измеряемая в каждый момент времени величина сигнала  $I_{узм}$  пропорциональна энергии излучения  $Q$ , высвеченной за интервал времени  $t_{np}$  к моменту времени  $t$ :

$$I_{узм} \sim Q = \int_{t - t_{np}}^t \Phi(t) A(t) dt, \quad (5.1)$$

где  $\Phi(t)$  – истинное значение потока излучения, падающего на приемник излучения;  $A(t)$  – аппаратная функция;  $t$  – время измерения (в данном случае аппаратная функция означает изменение выходного сигнала измерительного тракта со временем при воздействии на приемник излучения мгновенного импульса, т. е. импульса предельно малой длительности, или импульса, длительность которого много меньше величины предельного временного разрешения измерительного тракта);  $t_{np}$  – ширина аппаратной функции по основанию, т. е. время, в течение которого регистрирующий прибор показывает заметное изменение при регистрации мгновенного импульса. В том случае, когда изменение потока со временем незначительно в интервале  $t_{np}$ , величина сигнала измерительного тракта  $I_{узм}(t)$  равна

$$I_{узм}(t) = \Phi(t) \int_{t - t_{np}}^t A(t) dt. \quad (5.2)$$

В этом случае величина сигнала и изменение ее со временем оказываются пропорциональными истинному значению потока излучения и его изменения со временем. Действительно, значение интеграла в приведенном выражении есть величина постоянная при условии, что аппаратная функция  $A(t)$  является постоянной в процессе измерения. А это условие всегда выполняется.

В случае, когда изменение величины измеряемого потока излучения является заметным за время, равное величине предельного временного разрешения измерительного тракта, величина выходного сигнала (на выходе измерительного канала) в соответствии с (5.1) несет информацию о величине энергии, пришедшей на приемник излучения, но не потока излучения.

Сказанное можно показать на следующем примере. Пусть мгновенным импульсом в образце возбуждается излучение, которое спадает со временем после возбуждения по экспоненциальному закону вида

$$\Phi(t) = \Phi_0 \cdot \exp(-t / \tau), \quad (5.3)$$

где  $\Phi(t)$  и  $\Phi_0$  – истинные значения потоков излучения в момент времени  $t$  и  $t = 0$ . В том случае, когда за время измерения, т. е. за время предельного временного разрешения измерительного тракта  $t_{np}$ , истинное значение измеряемого потока излучения не изменяется заметно, выражение (5.1) принимает следующий вид:

$$I_{узм}(t) = \Phi_0 \cdot \exp(-t / \tau) \int_{t - t_{np}}^t A(t) dt. \quad (5.4)$$

Как видно, величина сигнала регистрирующего прибора в момент времени  $t$  будет пропорциональной величине потока излучения в этот момент времени.

Ситуация будет иной, если изменение потока излучения будет заметным за время измерения, т. е. за время предельного временного разрешения измерительного тракта  $t_{np}$ . Рассмотрим предельный случай. Пусть изменение потока излучения будет настолько быстрым, что изменения значения аппаратной функции за это время не происходит, т. е.  $t_{np} \gg \tau$ . Тогда в момент измерения  $t$  выражение (5.1) принимает вид

$$I_{узм}(t) = A(t) \Phi_0 \tau. \quad (5.5)$$

Таким образом, при условии  $t_{np} \gg \tau$  величина сигнала регистрирующего прибора в момент времени  $t$  будет пропорциональной интегральной величине измеряемого потока (или светосумме при измерении кинетики затухания люминесценции). Следует отметить, что значение предельного временного разрешения  $t_{np}$  при проведении эксперимента может быть величиной переменной.

Вид аппаратной функции временного разрешения зависит, прежде всего, от разрешения приемника излучения. Полученный приемником сигнал преобразуется в электрический, затем усиливается. Усилитель, как правило, обеспечивает усиление сигнала приемника излучения без искажений, т. е. усилитель тока, если он правильно подобран (изготовлен), на аппаратную функцию не влияет. Затем сигнал регистрируется быстродействующим прибором, обычно осциллографом. Поданный на вход сигнал с усилением или без него передается на вертикальные пластинки электроннолучевой трубки. При этом также сигнал не искажается, если верно подобран осциллограф.

### **5.3. Роль регистрирующего прибора в ограничении временного разрешения**

При исследованиях процессов с высоким временным разрешением измеренные сигналы регистрируются системой, способной не только обеспечить нужную реакцию (по чувствительности и времени), но и запомнить сигнал для его дальнейшей обработки. С помощью ФЭУ световой сигнал преобразуется в электрический. Быстродействующие ФЭУ обеспечивают, как это было сказано в главе 2, временное разрешение до 3 нс. Электрический сигнал поступает для регистрации на электроннолучевой или цифровой осциллограф. Временное разрешение осциллографа определяется полосой частот, которую способен пропустить усилитель (или входная RC-цепь). Например, если осциллограф имеет полосу пропускания 500 МГц, то он способен регистрировать гармонические сигналы с периодом 2 нс. Это означает, что мгновенный импульс будет иметь фронт нарастания такой же, как и гармонический сигнал с периодом 2 нс. Это время и есть предельное время разрешения регистратора-осциллографа.

В том случае, когда величина сигнала недостаточна для регистрации осциллографом, необходимо предварительное усиление сигнала. Нужно помнить, что любой усилитель заметно сужает полосу пропускания регистратора, а значит, и временное разрешение. Это означает, что включение усилителя (повышение чувствительности регистратора) обычно ведет к снижению временного разрешения.

Существенным при осциллографической записи информации является следующий фактор. Измерение изменения сигнала со временем обеспечивается разверткой сигнала. Для этого на горизонтальные пластины осциллографа подается линейно изменяющаяся разность потенциалов. Изменение времени осуществляется генератором импульсов развертки. Очевидно, что линейность развертки трудно обеспечить, особенно сложно это сделать в начале и в конце. Поэтому измеренный



сигнал в начале и в конце на осциллографе обязательно будет искажен. Это обстоятельство нужно помнить и учитывать. Измерения нужно выполнять так, чтобы измеряемый участок не приходился на начало или конец развертки.

Формирование линейно возрастающего сигнала производится в осциллографе специальной электрической схемой, которая обеспечивает линейность с определенной точностью  $\Delta U$  за время  $\Delta t$ . Как правило,  $\Delta t$  – время, соответствующее одному делению шкалы. Тогда  $\Delta U$  – изменение за время, соответствующее одному делению. Изменение времени развертки луча на экране осциллографа автоматически приводит и к изменению точности задания  $\Delta U$  и  $\Delta t$ , т. е. аппаратная функция регистрирующего тракта измерительного прибора зависит от заданного времени развертки на экране осциллографа. Аппаратная функция есть величина, которая имеет ширину не меньшую  $\Delta t$  (время, соответствующее одному делению шкалы развертки). Это означает, что при изменении развертки меняется аппаратная функция, а значит, и точность определения величины сигнала в области времен, меньших ширины временной аппаратной функции или близких к ней.

Примерно такая же ситуация имеет место при регистрации цифровым осциллографом. Там напряжение развертки увеличивается ступеньками. Поэтому в начале развертки искажение сигнала будет максимальным.

В том случае, когда изменяется время развертки (диапазон измерений кинетики), форма импульса развертки не изменяется. Также в начале имеется нелинейный участок развертки, который искажает форму сигнала. Во всем диапазоне измерений точность измерения будет определяться линейностью развертки.

Таким образом, при регистрации сигнала осциллографом возможность искажения сигнала определяется не только предельными возможностями осциллографа, которые записаны в его паспорте, но и установкой режимов его работы. Повышение чувствительности, увеличение диапазона развертки приведет к существенному снижению временного разрешения. Аппаратная функция измерительной системы при этом резко уширяется. Это значит, что нужно учитывать возможность изменения аппаратной функции и связанных с этим эффектов при сопоставлении результатов измерений в разных диапазонах развертки.

## ГЛАВА 6. ИМПУЛЬСНЫЙ СПЕКТРОЗОНАЛЬНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

### 6.1. Обоснование целесообразности использования спектрозонального метода при импульсных измерениях

При всей кажущейся простоте импульсного люминесцентного метода анализа материалов его реализация крайне сложна. Существуют способы измерения спектров свечения в диапазоне 200...1 000 нм в заданный момент времени с высоким временным (наносекундным) разрешением. Есть хорошо отработанные способы измерения релаксации свечения при заданной длине волны (или в заданном спектральном диапазоне) со временем в широком интервале времен. Но чтобы измерить изменение спектров свечения в указанном диапазоне времен после одного импульса возбуждения, нужны очень сложные экспериментальные комплексы. Пока таких не существует. Выход из положения может быть следующим. Измерения изменения спектров со временем с высоким временным разрешением для целей анализа материалов можно заменить измерением изменения отношений потоков излучения во взаимно перекрывающихся широких спектральных диапазонах (зонах) подобно тому, как это делает приемник света – глаз.

Известно, что глаз, сопоставляя соотношение потоков излучения в трех спектральных диапазонах, однозначно определяет цвет объекта или излучения. По цвету можно различить большое количество излучений. Нетренированный глаз с тремя рецепторами способен различать около 1 000 цветов, тренированный – на порядок больше. Излучения можно различать и по спектру. Количество различимых спектров излучения определяется погрешностью в их измерениях. При обычной ошибке измерения относительной спектральной плотности излучения около 5 % количество измеренных спектров, которые можно различить, имеет тот же порядок.

Изменение со временем спектра излучения эквивалентно изменению со временем цвета излучения. Невозможно записать весь объем информации об изменениях спектра со временем при импульсном возбуждении в широком временном и спектральном диапазонах. При измерении изменения цвета записывать нужно только изменение излучения в нескольких зонах, что вполне реализуемо. Объем записываемой информации об изменении свечения образца становится вполне приемлемым для дальнейшей обработки.

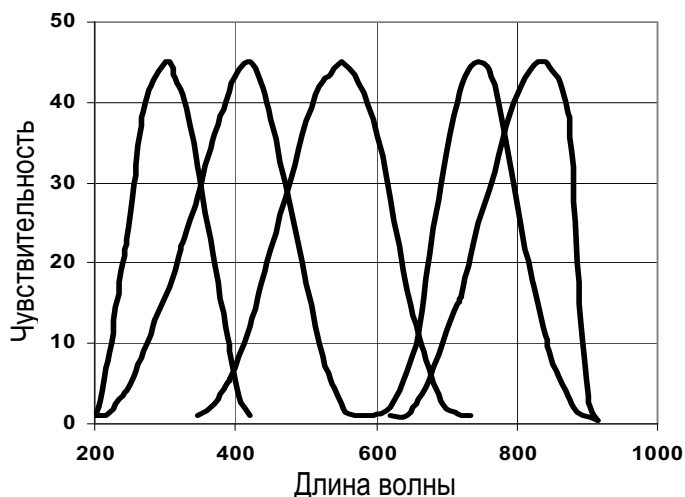


Рис. 6.1. Схема спектров чувствительности зональных приемников излучения

Реализация спектронального метода возможна следующим образом. Пусть весь диапазон спектра излучения исследуемого материала измеряется с использованием  $n$  приемников излучения с перекрывающимися спектрами чувствительности, как это показано схематически на рис. 6.1. Набор приемников излучения с перекрывающимися спектрами чувствительности

можно получить с помощью корректирующих светофильтров. Нетрудно увидеть, что любому спектру излучения должен соответствовать свой набор сигналов от приемников в диапазоне спектра от  $\lambda_1$  до  $\lambda_2$ . Изменение спектра излучения со временем после импульсного возбуждения будет проявляться в изменении соотношения сигналов приемника. Информацию об образце (материале) можно получать путем измерения набора сигналов приемников излучения в заданный момент времени и по изменению соотношения сигналов приемника со временем после возбуждения. Подчеркнем, что импульсный спектральный анализ имеет большие преимущества в том случае, когда измерения изменения спектра проводятся в диапазоне от  $10^{-9}$  до  $10^{-2}$  с. На этот диапазон приходится собственное и примесное свечение широкощелевых материалов.

## 6.2. Критерии выбора спектральных зон для измерений

Рассмотрим пример измерения соотношения потоков излучения в перекрывающихся спектральных диапазонах при использовании одного типа приемника излучения с различными корректирующими светофильтрами. Для анализа примем, что вспышка свечения материала возбуждается мгновенным, бесконечно коротким, импульсом радиации и регистрируется одновременно  $n$  приемниками по числу выбранных перекрывающихся зон, на которые разбит весь измеряемый спектральный диапазон. Величина сигнала на выходе регистрирующего канала с приемником для измерения  $i$ -й зоны равна

$$i_{\Phi_i}(t) = \gamma_m \cdot \phi_m(t) \cdot G_i \int_0^{\infty} \gamma(\lambda) \cdot \phi(\lambda, t) \cdot \tau_i(\lambda) \cdot d\lambda, \quad (6.1)$$

где  $\gamma_m$  — спектральная чувствительность приемника излучения в максимуме;  $\gamma(\lambda)$  — спектр чувствительности приемника излучения (зависи-

мость спектральной чувствительности приемника излучения в относительных единицах);  $\tau_i(\lambda)$  – спектр пропускания корригирующего светофильтра (или комбинации светофильтров);  $\varphi_m(t)$  – спектральная плотность излучения в максимуме спектра излучения образца после возбуждения в момент измерения  $t$ ;  $\varphi(\lambda, t)$  – спектр излучения материала в момент времени  $t$  после возбуждения мгновенным импульсом;  $G_i$  – коэффициент усиления в  $i$ -м регистрирующем канале.

Отношение сигналов в  $i$ - и  $j$ -х каналах равно

$$\frac{i_{\varphi i}(t)}{i_{\varphi j}(t)} = \frac{G_i \cdot \int_0^{\infty} \gamma(\lambda) \cdot \varphi(\lambda, t) \cdot \tau_i(\lambda) d\lambda}{G_j \cdot \int_0^{\infty} \gamma(\lambda) \cdot \varphi(\lambda, t) \cdot \tau_j(\lambda) d\lambda}. \quad (6.2)$$

Из (6.2) следует, что отношение сигналов всегда меняется с изменением спектра излучения  $\varphi(\lambda, t)$  и является единственным для заданного спектра излучения  $\varphi(\lambda, t)$  при следующих условиях:

1. Корригированные спектры чувствительности приемников излучения (по крайней мере) попарно полностью перекрывают друг друга.
2. Корригированные спектры чувствительности (по крайней мере) двух приемников излучения не являются подобными ни в одном каком бы то ни было узком интервале спектра.
3. Совокупность спектров чувствительности всех измерительных каналов перекрывает нужный диапазон спектра излучения.

При соблюдении этих условий можно уверенно различать по цвету любые различающиеся спектрами излучения потоки. Ограничением возможности различения спектров является точность измерения значений сигналов во всех каналах и временных диапазонах. Увеличить надежность в различении спектров излучения можно путем увеличения числа зон. Очевидно, чем больше количество зон, тем выше избирательность люминесцентного анализа. В предельном случае спектрональный метод становится спектральным. Чем больше количество зон, тем сложнее становится обработка полученной информации из-за резкого увеличения ее объема.

### 6.3. Оптимальная схема импульсного спектронального анализатора

Представляется целесообразной разработка анализатора для исследований излучения в диапазоне 200...1 000 нм. Для исследований в этой области спектра имеются стандартные, широко распространенные приборы и элементы. Для измерений в области 200...1 000 нм с высоким временным разрешением существуют приемники излучения с хорошо известными характеристиками. Приемников, спектр чувствительности которых перекрывал бы весь этот диапазон, нет. Из существующих при-

емников нужным требованиям более всего удовлетворяют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). ФЭУ – приборы, обеспечивающие нужное наносекундное временное разрешение. ФЭУ имеют линейную световую характеристику в широком (около пяти порядков) интервале измерения мощности излучения. Поэтому их использование в качестве приемников излучения представляется целесообразным. Использование типов приемников (например, ФЭУ-97,83) дает возможность перекрыть диапазон спектра 200...1 000 нм. ФЭУ-180 перекрывает диапазон от 250 до 900 нм.

Целесообразным представляется деление измеряемого спектрального диапазона на пять зон. Очевидно, удобно выбрать три спектральные зоны с приемниками, имеющие близкие по спектральным характеристикам спектры чувствительности рецепторов глаза. Это позволит хотя бы ориентировочно сопоставлять результаты измерений с цветом излучения. Две дополнительные зоны, в которых будут измеряться ультрафиолетовая и инфракрасная области излучения, существенно увеличат избирательность метода. Удобнее всего использовать минимум типов приемников излучения, лучше всего один тип. Спектры чувствительности каналов могут быть подобраны путем использования ограниченного числа типов приемников излучения с помощью корректирующих светофильтров. Пусть спектры чувствительности каналов подобраны таким образом, что выполняются описанные выше условия: спектры зон чувствительности каналов, по крайней мере, попарно перекрываются полностью, ни в одном сколько-нибудь узком спектральном диапазоне спектры чувствительности всех каналов не являются подобными. Тогда каждому соотношению зональных сигналов  $i_1(t) / i_2(t) / i_3(t) / i_4(t) / i_5(t)$  будет соответствовать свой спектр измеряемого излучения. Изменение спектра излучения со временем после окончания импульса возбуждения будет проявляться при измерении в изменении соотношения зонных сигналов.

Таким образом, пусть в импульсном зональном спектрометре имеются пять приемных каналов излучения для измерения в пяти различных зонах спектра. Тогда разделение светящихся объектов по совокупности их зональных сигналов будет однозначным с точностью до ошибки измерений. Поэтому анализу возможных ошибок измерения и их уменьшению должно быть уделено особое внимание.

Поставим испытываемый источник излучения – анализируемый образец, который излучает поток  $\Phi_x$ ,

$$\Phi_x(t) = \varphi_{xm} \int_0^{\infty} \varphi_x(\lambda, t) d\lambda, \quad (6.3)$$

где  $\phi_{xm}$  – максимальное значение плотности мощности в спектре в момент окончания мгновенного импульса возбуждения, попадающего в окно приемника излучения;  $\phi_x(\lambda, t)$  – спектр излучения в момент времени измерения  $t$  после окончания импульса возбуждения.

Величина сигнала в момент измерения  $t$  после возбуждения, регистрируемого в  $i$ -м канале, равна

$$i_{xi}(t) = G_i \phi_{xm} \gamma_{mi} \int_0^{\infty} \phi_x(\lambda, t) \gamma_i(\lambda) d\lambda. \quad (6.4)$$

Здесь  $\gamma_i$  и  $\gamma_{mi}$  – спектр чувствительности и максимальное абсолютное значение чувствительности в спектре приемника излучения  $i$ -го канала с корригирующим светофильтром.

Введем понятие относительного зонального коэффициента излучения (ОЗКИ) как относительную долю сигнала  $i$ -го канала

$$K_{ix}(t) = \frac{G_i \gamma_{mi} \int_0^{\infty} \phi_x(\lambda, t) \gamma_i(\lambda) d\lambda}{\sum_{i=1}^5 G_i \gamma_{mi} \int_0^{\infty} \phi_x(\lambda, t) \gamma_i(\lambda) d\lambda}. \quad (6.5)$$

Из (6.5) следует, что ОЗКИ не зависит от абсолютного значения плотности мощности в спектре в момент окончания мгновенного импульса возбуждения. Это имеет место при условии, что образец и все окна приемных трактов располагаются всегда одинаково относительно друг друга. Это условие несложно выполнить: конструкция ячейки (взаимное расположение образца и окон) должна быть жесткой.

Очевидно, что сумма ОЗКИ во всех измерительных каналах в заданный момент времени равна единице для любого момента времени в пределах измеряемого диапазона:

$$\sum_{n=1}^N K_{ix}(t_i) = 1. \quad (6.6)$$

По (6.5) величина ОЗКИ определяется спектром излучения  $\phi(\lambda, t)$  в заданный момент времени. Совокупность ОЗКИ является однозначной характеристикой спектра излучения и, соответственно, образца. Отметим, что, как это следует из (6.4, 6.5), совокупность ОЗКИ является величиной, постоянной при неизменных характеристиках приемных измерительных каналов: абсолютное значение чувствительности (или в максимуме чувствительности), спектр чувствительности и коэффициент усиления сигнала приемника. Неизменность спектра чувствительности сохраняется всегда, если только не заменяются элементы схемы: ФЭУ, корригирующие светофильтры. Но абсолютные значения чувствительности и коэффициента усиления могут изменяться со временем,

от одного эксперимента к другому. Поэтому в измерениях необходим контроль каждого из этих параметров или их произведения. Периодический контроль может быть обеспечен с помощью использования эталона.

Совершенно очевидно, что ошибки измерений будут тем меньше, чем ближе по своим значениям будут измеряемые значения – токи приемников излучения после усиления. Но источники излучения – анализируемые объекты – могут иметь какие угодно спектры и совокупность зональных коэффициентов. Поэтому названное условие должно быть выполнено для некоторого конкретного случая, для случая использования эталона. Представляется удобным такой эталонный источник, спектр которого со временем не меняется.

По-видимому, в качестве эталонного источника излучения целесообразно иметь ксеноновую импульсную лампу. Ее спектр в наиболее желательной для спектрометрии области (200...1 000 нм) почти постоянный. Вид спектра мало зависит от внешних воздействий. Спектр почти не меняется со временем. Технически измерения с эталонным источником излучения – ксеноновой лампой – проводить лучше следующим образом. В измерительную камеру вводить удобнее излучение от импульсной ксеноновой лампы с помощью кварцевого световода и рассеивать излучение на диффузно рассеивающей пластинке, помещенной на держателе образцов. При использовании такой методики можно просто заменять образцы и эталон без изменения геометрии размещения входных окон измерительных каналов и эталонного источника.

Тогда, в соответствии со сказанным выше, процедура измерения зональных коэффициентов должна быть следующей.

1. В измерительную камеру на диффузно рассеивающую поверхность направляется поток излучения от эталонной лампы (импульсной ксеноновой). Измеряются токи в пяти каналах в выбранный произвольно момент времени.

2. Подбираются коэффициенты усиления во всех каналах таким образом, чтобы токи при измерении сигнала от импульсной лампы были близкими. Значения токов в каналах запоминаются.

3. Затем вместо диффузно рассеивающей поверхности на держателе устанавливается испытуемый образец. Импульсом пучка электронов возбуждается люминесценция образца. Запоминающим цифровым многоканальным осциллографом записываются значения токов в пяти каналах в заданные моменты времени после возбуждения люминесценции в заданном диапазоне времен.

4. По формуле (6.5) рассчитываются и запоминаются значения зональных коэффициентов  $K_{1x}(t)$ ,  $K_{2x}(t)$ ,  $K_{3x}(t)$ ,  $K_{4x}(t)$ ,  $K_{5x}(t)$  для выбранных

моментов измерения. Совокупность полученных зональных коэффициентов является характеристикой анализируемого образца.

По (6.5) величина ОЗКИ определяется только спектром излучения в заданный момент времени. Следовательно, временная зависимость ОЗКИ может являться отличительным признаком, по которому можно проводить дискриминацию объектов: объекты идентичны, если имеют одинаковый набор значений ОЗКИ для любого момента времени в пределах измеряемого диапазона. Объекты не идентичны, если существует момент времени (временной интервал), в котором набор значений ОЗКИ сравниваемых объектов не одинаковый.

В предлагаемом способе анализа паспорт объекта формируют в виде набора значений ОЗКИ в заданные моменты времени  $t$  по окончании импульса возбуждения, по которому проводят дискриминацию. Принадлежность исследуемого образца к тому или иному типу вещества (например, к минеральному типу) может быть определена путем сравнения набора ОЗКИ в заданном временном интервале для данного образца и эталонного.

Временной интервал  $10^{-8} \dots 1$  с, набор ОЗКИ в котором составляет паспорт объекта, и временное разрешение не менее 20 нс для измерения ОЗКИ, выбирают из следующих соображений. Применение жесткой радиации с энергией частиц больше ширины запрещенной зоны приводит к возбуждению свечения не только дефектов, имеющихся в данном материале. Такая радиация создает электронно-дырочные пары и экситоны, аннигиляция которых сопровождается излучением со спектральным составом, определяющимся самой матрицей. Время жизни собственных электронных возбуждений при комнатной температуре, как правило, короче времени жизни различных типов дефектов в излучательном состоянии. Времена жизни излучательных состояний различных дефектов также могут сильно отличаться. Выбор временного диапазона определяется по минимальному и максимальному значениям времен затухания свечения во всем исследуемом спектральном диапазоне.

Последовательное затухание компонентов свечения с значениями кинетических параметров по мере их возрастания приводит к изменению спектра со временем. Использование измерительных приборов с высоким временным разрешением позволяет регистрировать изменение спектра свечения объекта со временем, что повышает избирательность метода по сравнению со стационарными исследованиями с низким временным разрешением.

Таким образом, путем последовательного измерения спектров в разные моменты времени после импульса возбуждения можно зафиксировать для данного образца характерные особенности изменения



цвета свечения со временем. Это повышает избирательность метода по сравнению со стационарными исследованиями с низким временным разрешением. При стационарных исследованиях идентичность образцов устанавливается по совпадению спектра образца со спектром эталона, тогда как в предлагаемом способе анализа идентичными считаются образцы, имеющие не только одинаковый спектральный состав свечения в измеряемом временном интервале, но и одинаковые кинетические параметры свечения. Повышение избирательности (информативности) предлагаемого способа анализа осуществляется за счет возможности наблюдать и сопоставлять временную эволюцию спектров свечения исследуемых образцов.

Высокая скорость (экспрессность) предлагаемого способа анализа реализуется путем измерения потока излучения не на каждой длине волны в пределах заданной спектральной области, а в зонах, на которые поделен измеряемый спектральный диапазон.

Повышение чувствительности предлагаемого способа анализа осуществляется как в результате применения для возбуждения свечения высокоэнергетических электронных пучков с энергией электронов 400 КэВ, достаточной для объемного возбуждения материала, так и за счет измерения потока излучения не на отдельных длинах волн, а в спектральной зоне конечной ширины.

## 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 щелочногалоидных кристаллах. – Рига: Зинатне, 1987. – 183 с.
4. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция в щелочногалоидных кристаллах. – Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
5. Ковальчук Б.М., Месяц Г.А., Семин Б.Н., Шпак В.Г. Сильноточный наносекундный ускоритель для исследования быстропротекающих процессов // ПТЭ. – 1981. – № 4. – С. 15–18.
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. Гуторов М.М. Основы светотехники и источники света: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 384 с.
8. Гуторов М.М. Сборник задач по основам светотехники. – М.–Л.: «Энергия», 1966. – 176 с.
9. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 254 с.
10. Высокоэнергетическая электроника твердого тела / под ред. Д.И. Вайсбурда. – Новосибирск: Наука, 1982. – 226 с.
11. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: учебник для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 503 с. (Серия «Классический учебник»)
12. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи метода Аленцева // Труды ФИАН. – 1972. – Т. 59. – С. 3–24.
13. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976. – 541 с.
14. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. – М.: Изд. МГУ, 1989. – 272 с.
15. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах / пер.с англ. – М.: ИЛ, 1960. – 304 с.
16. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов / Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, В.Н. Куценко / под. ред. Г.П. Пека. – Киев: Техника, 1986. – 152 с.
17. Парфианович И.А., Соломатов В.Н. Люминесценция кристаллов. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. – 248 с.
18. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 296 с.

Учебное издание

ЛИСИЦЫН Виктор Михайлович  
КОРЕПАНОВ Владимир Иванович

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Учебное пособие

Редактор  
Верстка  
Дизайн обложки

*Т.Л. Владимирова  
В.П. Аршинова  
О.Ю. Аршинова  
О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 26.12.08. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл. печ. л. 5,29. Уч.-изд. л. 4,79.

Заказ 895. 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.