

Лабораторная работа 2

Фотолюминесцентная спектроскопия: измерение спектров люминесценции твердых тел

Цель работы состоит в ознакомлении с методом фотолюминесцентной спектроскопии путем измерения спектров люминесценции твердых тел при их облучении фотонами в ультрафиолетовой области спектра.

Используемое оборудование: спектрометр LS55

Теоретические основы метода

Люминесценция – это неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела при данной температуре и имеющее длительность, превышающую период световых колебаний. Первая часть определения отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения и показывает, что понятие люминесценции применимо только к совокупности атомов (молекул), находящихся в неравновесном состоянии. Вторая часть определения (признак длительности) была введена С.И.Вавиловым, чтобы отделить люминесценцию от различных видов рассеяния света, отражения света, параметрического преобразования света (явлений нелинейной оптики), тормозного излучения и излучения Черенкова. От различных видов рассеяния люминесценция отличается тем, что при люминесценции между поглощением и испусканием происходят промежуточные процессы, длительность которых больше периода световой волны. В результате этого при люминесценции теряется корреляция между фазами колебаний поглощённого и излученного света, т. е. излучение оказывается некогерентным.

Люминесценцию часто называют холодным свечением, чтобы подчеркнуть ее отличие от теплового излучения нагретых тел. Как известно, во всех случаях испускание кванта света (фотона) является результатом перехода электрона с одного энергетического уровня на другой, более низкий. Тепловое свечение представляет собой процесс, возникающий при равновесном распределении электронов по уровням энергии. В этом случае свечение достигает необходимой для наблюдения интенсивности только при относительно высокой температуре, когда тепловая энергия достаточна для заброса значительного числа электронов на уровни, расположенные на 1,5 - 3,1 эВ выше над основным уровнем, что отвечает энергии квантов видимой области спектра. Свечение можно вызвать и при более низких температурах, если тем или иным способом увеличить количество электронов на верхних

уровнях так, чтобы оно превысило равновесное количество, т. е. перевести систему в неравновесное возбужденное состояние. Это как раз и происходит при люминесценции, когда система возбуждается, например, под действием ультрафиолетового или рентгеновского излучений, пучков заряженных частиц. Таким образом, в отличие от теплового излучения люминесценция представляет собой неравновесный процесс. Вещества, способные люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называются люминофорами.

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

Условно схемы элементарных процессов внутрицентральной люминесценции изображены на рис.3.1. а – обычная трехуровневая схема примесного центра люминесценции; б – резонансная люминесценция, экспериментально наблюдаться не может, так как излученный квант имеет ту же энергию, что и поглощенный; в – метастабильная люминесценция, некоторая разновидность, имеет место при переходе электрона из возбужденного состояния 3 в некое метастабильное состояние 4 с последующим переходом в состояние 2, из которого осуществляется излучательный переход (рис.3.1,в). Переход с метастабильного уровня 4 на излучательный уровень 2 происходит, как правило, при передаче тепловой энергии кристаллической решетке (нагреве кристалла), поэтому вероятность такого перехода сильно зависит от температуры.

Отличительной чертой рекомбинационной люминесценции является создание зонных электронов и дырок, и ионизация центра свечения при возбуждении сопровождаемая выбросом электрона в зону проводимости.

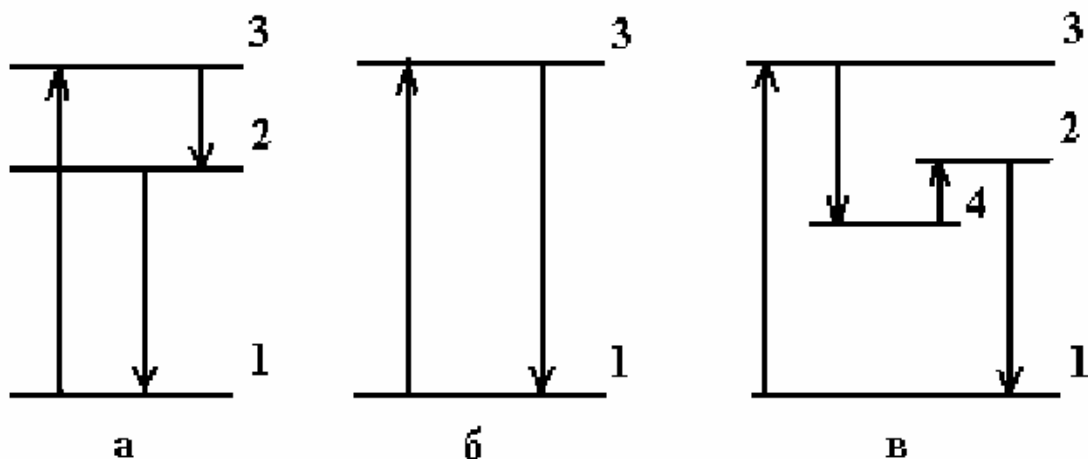


Рис.3.1. Схемы электронных переходов для различных видов люминесценции: а – спонтанная; б–резонансная; в–метастабильная; 1– основной уровень энергии; 2 – уровень излучения; 3 – уровень поглощения (возбуждения); 4 – метастабильный уровень

"Оторванный" от центра в процессе возбуждения электрон может захватываться ловушками, вероятность освобождения из которых зависит от температуры. В итоге излучение возникает в результате последующей рекомбинации (воссоединения) освобожденных из ловушек электронов с ионизованными центрами свечения. В результате выделяющейся энергии центр свечения переходит в возбужденное состояние и после процесса релаксации – в основное состояние с выделением кванта света, который наблюдается в виде люминесценции.

Характеристики люминесцирующих веществ

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

Поглощение света в веществе описывается законом Бугера–Ламберта

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \exp(-k_\nu d) \quad (3.1)$$

где $\Phi_0(\nu)$ – поток плоской световой волны, падающей нормально на поверхность тела с частотой ν ; $\Phi(\nu)$ – световой поток после прохождения им слоя вещества толщиной d . Величина k_ν называется коэффициентом поглощения света частотой ν и измеряется, как правило, в см^{-1} .

Спектром поглощения вещества называется зависимость коэффициента поглощения k_ν от частоты, он характеризует поглощающую способность вещества по отношению к свету различной частоты ν .

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

$$\eta_\nu = W_{\text{изл}} / W_{\text{погл}} . \quad (3.2)$$

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

$$\eta_{\text{кв}} = N_{\text{изл}} / N_{\text{погл}} . \quad (3.3)$$

Интенсивность люминесценции определяется как энергия (или число квантов) люминесценции, приходящаяся на единицу площади за единицу времени. Функция распределения интенсивности люминесценции по частотам $J(\nu)$, или по длинам волн $J(\lambda)$, или по энергиям излучаемых квантов $J(E)$ называется спектром люминесценции. Спектры люминесценции измеряются обычно в относительных единицах. Твердые тела имеют спектры люминесценции, состоящие из одной или нескольких полос (линий). В простейшем случае это может быть одна полоса гауссовой формы.

Спектром возбуждения люминесценции называется функция:

$$B(\nu) = J(\nu)_{\text{люм}} / J_0(\nu), \quad (3.4)$$

где $J(\nu)_{\text{люм}}$ – интенсивность люминесценции, $J_0(\nu)$ – интенсивность падающего на люминофор возбуждающего света с частотой ν . Иными словами, спектр возбуждения люминесценции показывает, фотонами каких энергий наиболее эффективно возбуждается выделенная полоса спектра люминесценции. Для понимания физических процессов в твердом теле это есть важнейшая характеристика.

Для различных полос спектра люминесценции спектры возбуждения могут отличаться, это определяется физикой процесса и означает, что спектр люминесценции зависит от энергии возбуждения, т.е. при разной энергии

возбуждения могут наблюдаться полосы различной интенсивности. В общем случае спектр люминесценции при возбуждении, например рентгеновским излучением может отличаться от спектров фотолюминесценции. Кроме того, положение полос в спектре люминесценции и квантовый выход люминесценции зависят от температуры кристалла.

Ниже приведены примеры спектров люминесценции некоторых реальных кристаллов. Спектр люминесценции может состоять из нескольких узких линий, энергетическое положение которых соответствует переходу электронов с различных возбужденных уровней центра свечения на основной уровень. Кроме того, основной уровень (состояние) также может быть расщеплен в кристаллическом поле, поэтому в этом случае спектр люминесценции будет линейчатый. Такой спектр имеют, например, ионы редкоземельных элементов (Nd, Er, Tb, Ho и др.), рис.3.2. спектр люминесценции ионов Ce^{3+} , широко используемых в качестве активатора в сцинтилляционных детекторах ионизирующих излучений, представлен на рис.3.3. Этот спектр люминесценции содержит две широкие полосы, которые соответствуют излучательным переходам с d уровней на расщепленные кристаллическим полем f уровни в ионе Ce^{3+} .

Модель потенциальных кривых

Модель потенциальных кривых применяется в спектроскопии двухатомных молекул, колебания которых могут быть представлены как колебания гармонического осциллятора, его потенциальная энергия пропорциональна квадрату смещения от положения равновесия. Графическое изображение этой зависимости дает потенциальную кривую, т. е. кривую зависимости потенциальной энергии от конфигурационной координаты x . Конфигурационная координата характеризует смещение иона или атома из положения равновесия. Зависимости потенциальной энергии от конфигурационной координаты - потенциальные кривые - называют также конфигурационными диаграммами. Ими пользуются для описания процессов, происходящих внутри центра люминесценции.

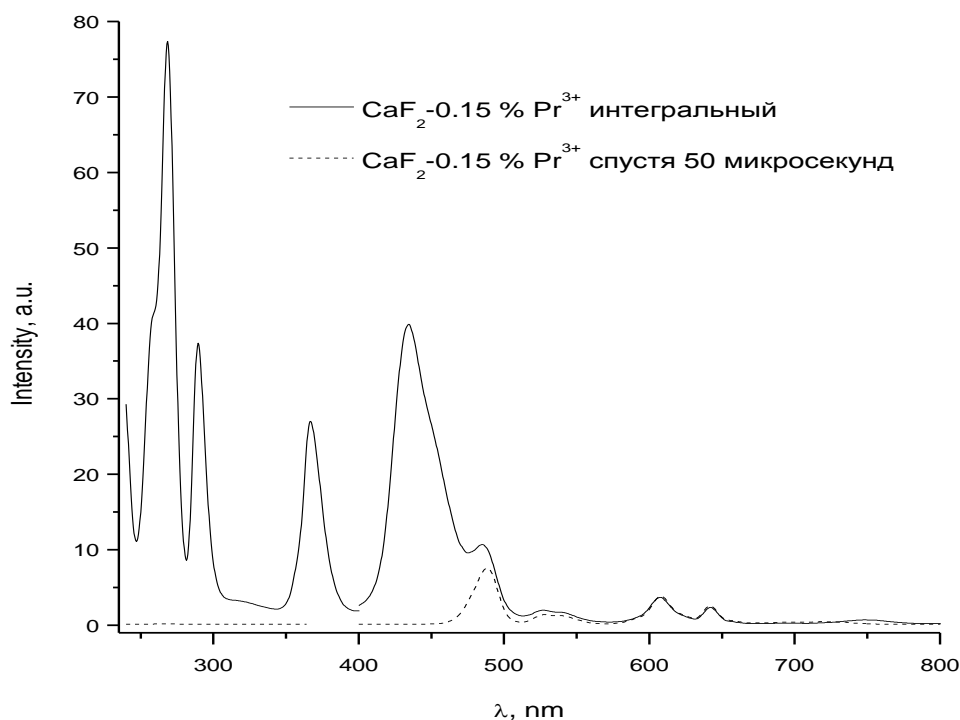


Рис.3.2. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{CaF}_2\text{-Pr}$. Длина волны возбуждения 230 нм. Штриховой линией показан спектр, измеренный спустя 50 мкс после импульса возбуждения.

Длина волны возбуждения 147 нм. Относительно широкие полосы с длиной волны менее 200 нм принадлежат переходам $5d^14f^9\text{-}4f^{10}$, узкие полосы в длине волны более 200 нм принадлежат $4f^{10}\text{-}4f^{10}$ переходам между возбужденными уровнями 4f оболочки.

Переход электрона с основного в возбужденное состояние вызывает изменение сил взаимодействия между атомами, образующими осциллятор, поэтому положения равновесия потенциальных кривых основного и возбужденного состояний центра люминесценции не совпадают. Обычно ветви параболы, отвечающей возбужденному состоянию, оказываются более пологими. Это учитывается при построении энергетической диаграммы (рис.3.4), на которой нижняя кривая соответствует основному, а верхняя— возбужденному состоянию центра, разница энергий между минимумами— E_0 .

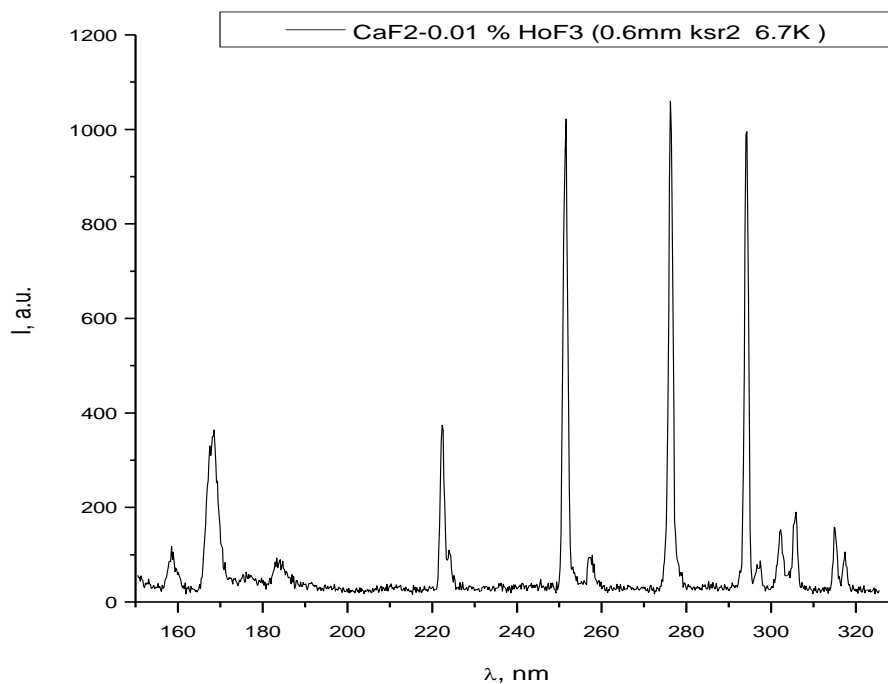


Рис.3.3. Спектр фотолюминесценции кристалла CaF₂-0.01 mol.% HoF₃ при T=6.7 K.

В основу рассмотрения электронных переходов в такой системе положен принцип Франка–Кондона, согласно которому электронный переход происходит так быстро, что относительное положение ядер при этом не успевает измениться. По этой причине на конфигурационной диаграмме электронные переходы изображаются вертикальными стрелками. Стрелка, направленная вверх, изображает поглощение возбуждающего света. В возбужденном состоянии система остается некоторое время, достаточное для установления равновесной конфигурации. При этом избыток колебательной энергии, который приобретает центр свечения при возбуждении, передается кристаллической решетке (выделяется в виде тепла) – происходит колебательная релаксация возбужденного состояния центра в точку минимума потенциальной энергии. Возвращение системы в основное состояние сопровождается излучением, которое наблюдается в виде люминесценции. Такому переходу соответствует стрелка, направленная вниз. Из энергетической конфигурационной диаграммы следует, что максимум полосы излучения, т.е. максимум спектра люминесценции, соответствует меньшей энергии квантов, чем максимум полосы поглощения (возбуждения). Это известное правило Стокса—Ломмеля. Разница между энергиями

максимума полосы поглощения (или возбуждения) и максимума полосы люминесценции представляет собой Стоксов сдвиг. Физическая причина этого явления заключается в том, что энергия испускаемого фотона меньше энергии поглощенного фотона на величину энергии колебательной релаксации, переданной кристаллической решетке.

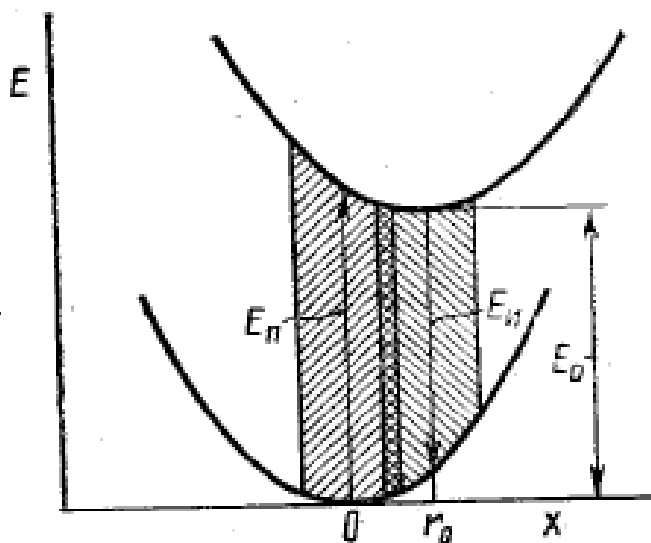


Рис.3.4. Конфигурационная диаграмма центра люминесценции

Структурная схема установки

На рис.3.5 показана функциональная схема спектрометра для исследования фотолюминесценции, а на рис.3.6 ее внешний вид. На этой установке возможно проведение измерений следующих спектров:

- фотолюминесценции (область энергий 1,2 – 6,0 эВ, 200-900нм);
- возбуждения фотолюминесценции (1.2 – 6,0 эВ, 200-900нм);
- свечения и возбуждения с временным разрешением (дискретность задержки и временного окна 10 мкс).
- затухания фотолюминесценции (дискретность временного окна 10 мкс)

Возможно исследование конденсированных сред, т.е. как твердых тел, так и жидкостей, с применением специальной кварцевой кюветы, вставляемой в криостат вместо кристаллодержателя.

При работе с кристаллами рабочий диапазон температур составляет 77 – 295 К. Для этого применяется вакуумный криостат для работы с криогенными жидкостями для охлаждения образца – жидкий азот (температура кипения 77 К). Измерения характеристик люминесценции для жидкостей возможны только при комнатной температуре.

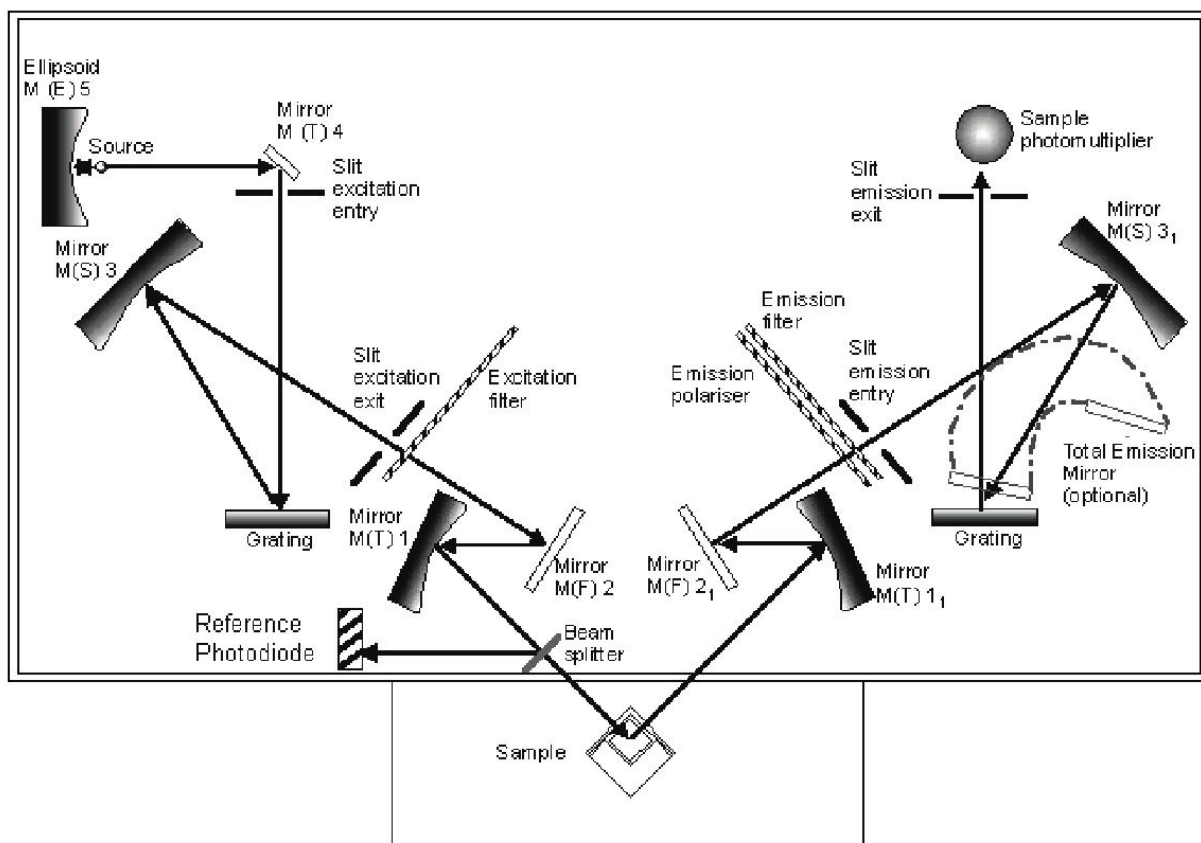


Рис. 3.5. Оптическая схема спектрометра LS55 фирмы Perkin-Elmer.

В качестве источников возбуждения применяются: ксеноновая разрядная лампа с длительностью импульса около 10 мкс и сплошным спектром излучения. Регистрация люминесценции проводится фотоэлектронными умножителями типа фирмы Hamamatsu.

Развертка по спектру проводится шаговыми двигателями, установленными на каждый монохроматор. Экспериментальные спектры при их измерении отображаются на мониторе ПЭВМ, а после записи сохраняются

в текстовом файле. Полученные в электронном виде спектры рекомендуется обрабатывать с применением программы Origin.

Экспериментальные спектры возбуждения люминесценции должны быть обязательно нормированы на равное число падающих фотонов. Это достигается измерением спектра возбуждения порошка салицилата натрия, квантовый выход люминесценции которого не зависит от энергии возбуждающих фотонов (в области 3,5–6,0 эВ), а только от их числа. Истинный спектр возбуждения получается как частное от деления спектра возбуждения, записанного от кристалла, на спектр возбуждения, записанный от салицилата натрия. Для нормировки в более широкой области спектра (2,5–6,0 эВ) используется желтый люмоген, квантовый выход люминесценции которого также не зависит от энергии возбуждающих фотонов.

Порядок выполнения работы

1. Сдать коллоквиум.
2. Получить задание от ведущего занятия преподавателя.
3. Включить спектрометр LS55 и компьютер.
4. Установить образец в держатель.
5. Запустить программу FL WinLab
6. Установить параметры в программе, работающей в диалоговом режиме. (Первоначальная установка параметров записи спектра, а также работа с самой программой выполняются вместе с ведущим преподавателем!). Записать спектр люминесценции в выбранном спектральном диапазоне при фиксированном значении энергии возбуждающих фотонов. После измерения спектра записать спектр в файл, создав собственную папку в указанной преподавателем директории. Параллельно с записью электронного спектра вести протокол измерений с указанием всех параметров.
7. При сложном виде спектра повторить п. 6 при другом значении энергии возбуждающих фотонов. Записать спектр в файл, изменив его имя.

Обработка результатов

Записанные спектры будут сохранены в виде текстовых файлов. Файл будет содержать информацию о параметрах записи спектров, введенные комментарии, а также три колонки: энергия [эВ], интенсивность сигнала [число импульсов] и соответствующие значения делений барабана

монохроматора. Построить спектр люминесценции $I_{\text{люм}} = f(\lambda)$ и правильно оформить с применением программы обработки экспериментальных данных Origin.

Контрольные вопросы

1. Цель работы, схема установки, назначение составных частей.
2. Определение люминесценции, классификация по способу возбуждения.
3. Основные характеристики (параметры) люминесценции.
4. Конфигурационная диаграмма центра люминесценции.
5. Центр люминесценции в зонной схеме твердого тела. Стоксов сдвиг.
6. Редкоземельные ионы, электронная структура. f-f - и d-f - люминесценция, проявление в спектрах (по материалам лекции и методического пособия).

Рекомендуемая литература

1. LS55 User Guide, Люминесцентные спектрометры LS45 и LS55. Программное обеспечение FL WinLab Руководство пользователя. Perkin-Elmer GmbH, 1996
2. К. Бенуэл Основы молекулярной спектроскопии Москва Мир 1985 384с.
3. J.G. Sole, L.E. Bausa and D. Jaque An Introduction to the Optical Spectroscopy Of Inorganic Solids, John Willey & Sons Ltd, 2005,
4. Michael Gaft, Renata Reifeld, Gerard Panczer, Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 356p.
5. B. Henderson, G. F. Imbush, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1989, 645p.