

10. Люминесценция

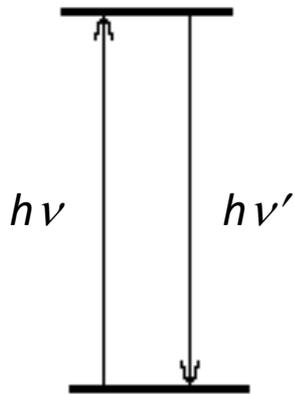
Люминесценция – это излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний.

Фотолюминесценция, катодолюминесценция, электролюминесценция, радиолюминесценция, рентгенолюминесценция, хемилюминесценция, ...

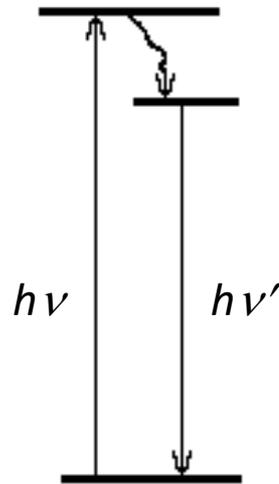


и люминесценция, возбужденная магическим словом!

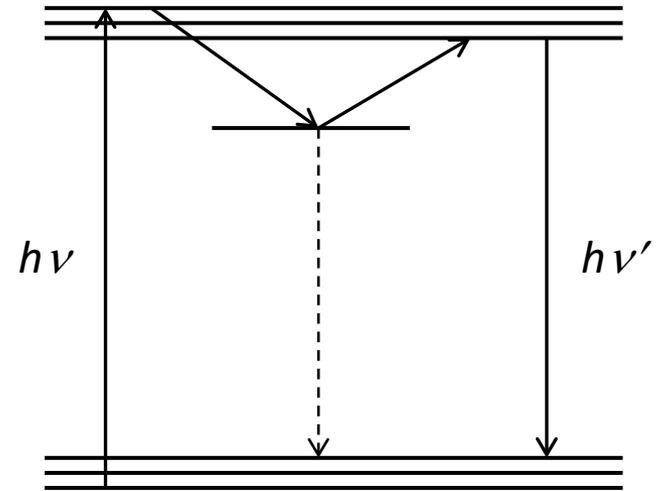
Внутрицентровые переходы



Прямой
(резонансный)

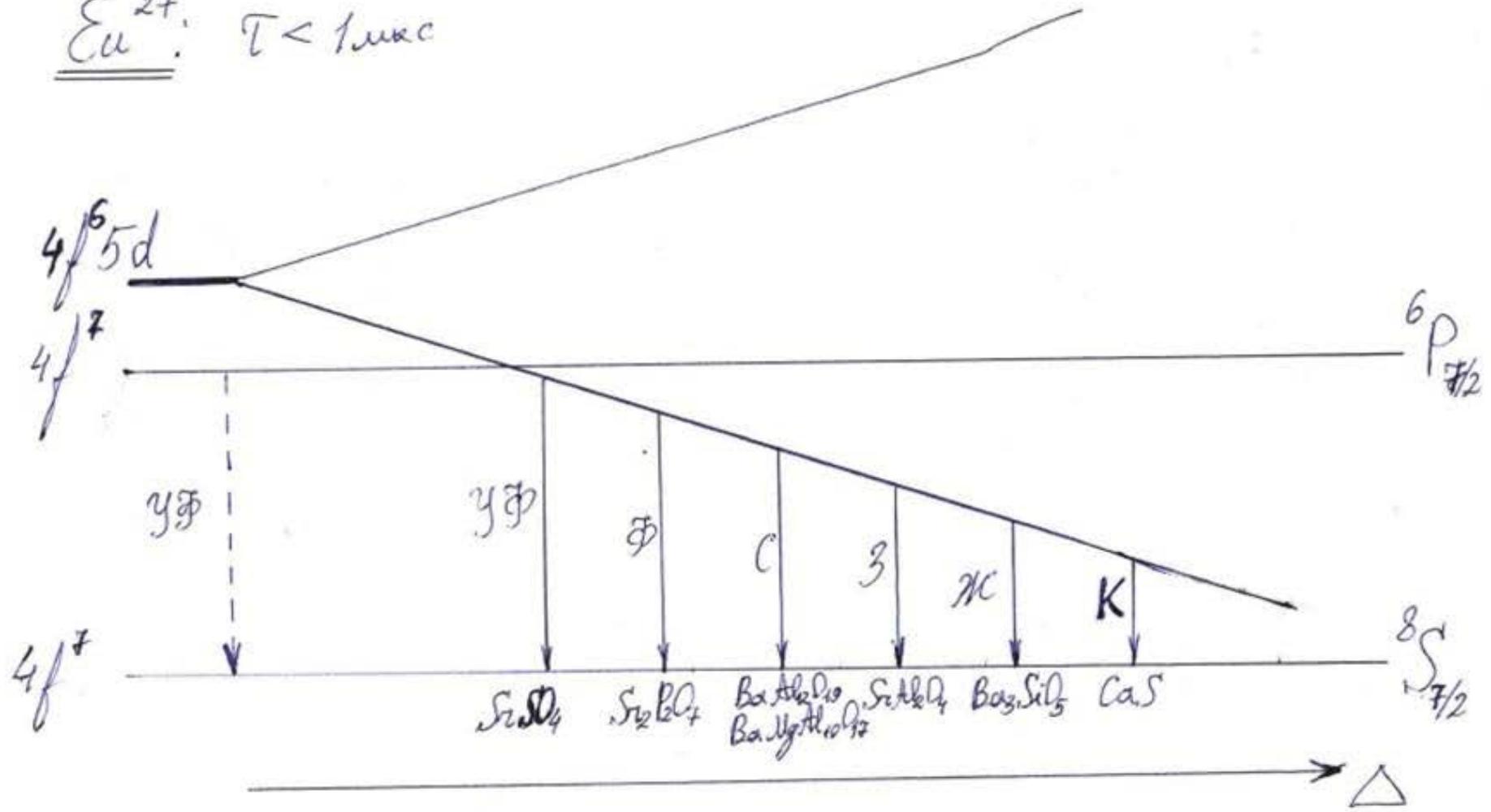


Ступенчатый



С участием
метастабильного
состояния

Σu^{2+} : $T < 1 \mu\text{m}$



Правила отбора для электродипольных переходов:

изменение четности

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$J = 0 \rightarrow J = 0$ запрещено

Люминесценция Eu^{3+}

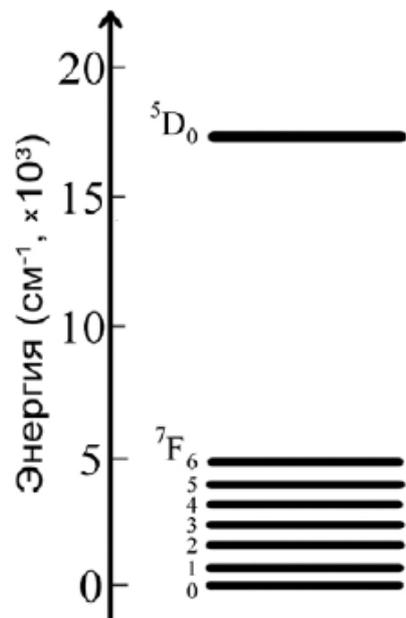
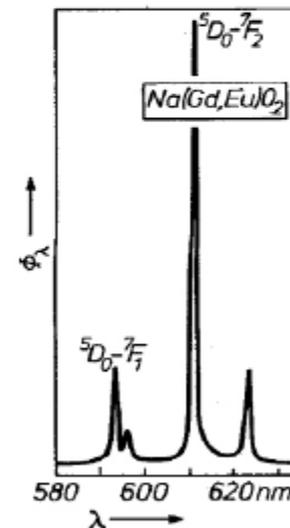
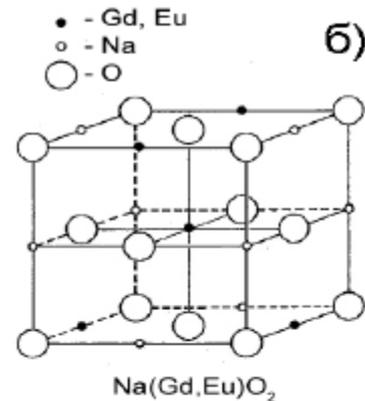
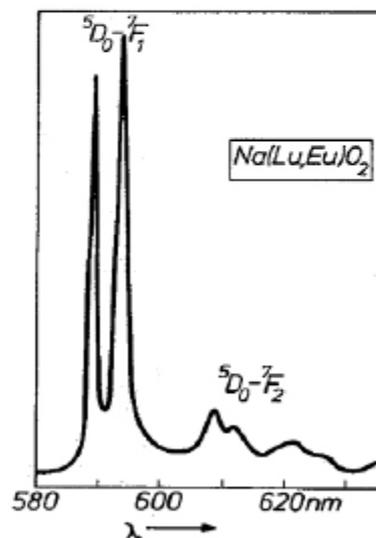
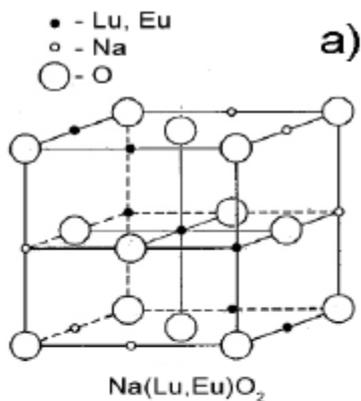
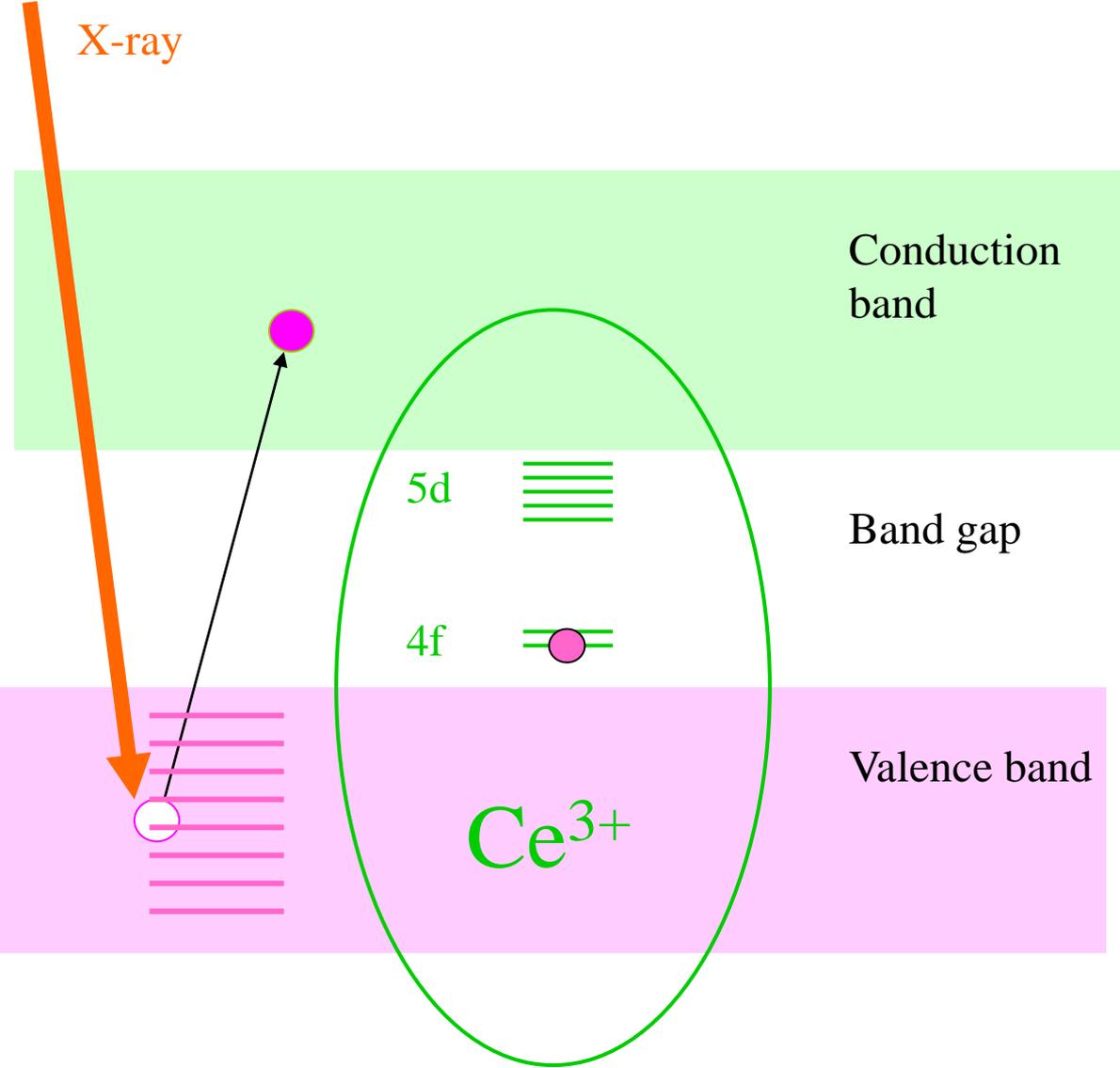


Схема электронных уровней иона Eu^{3+}

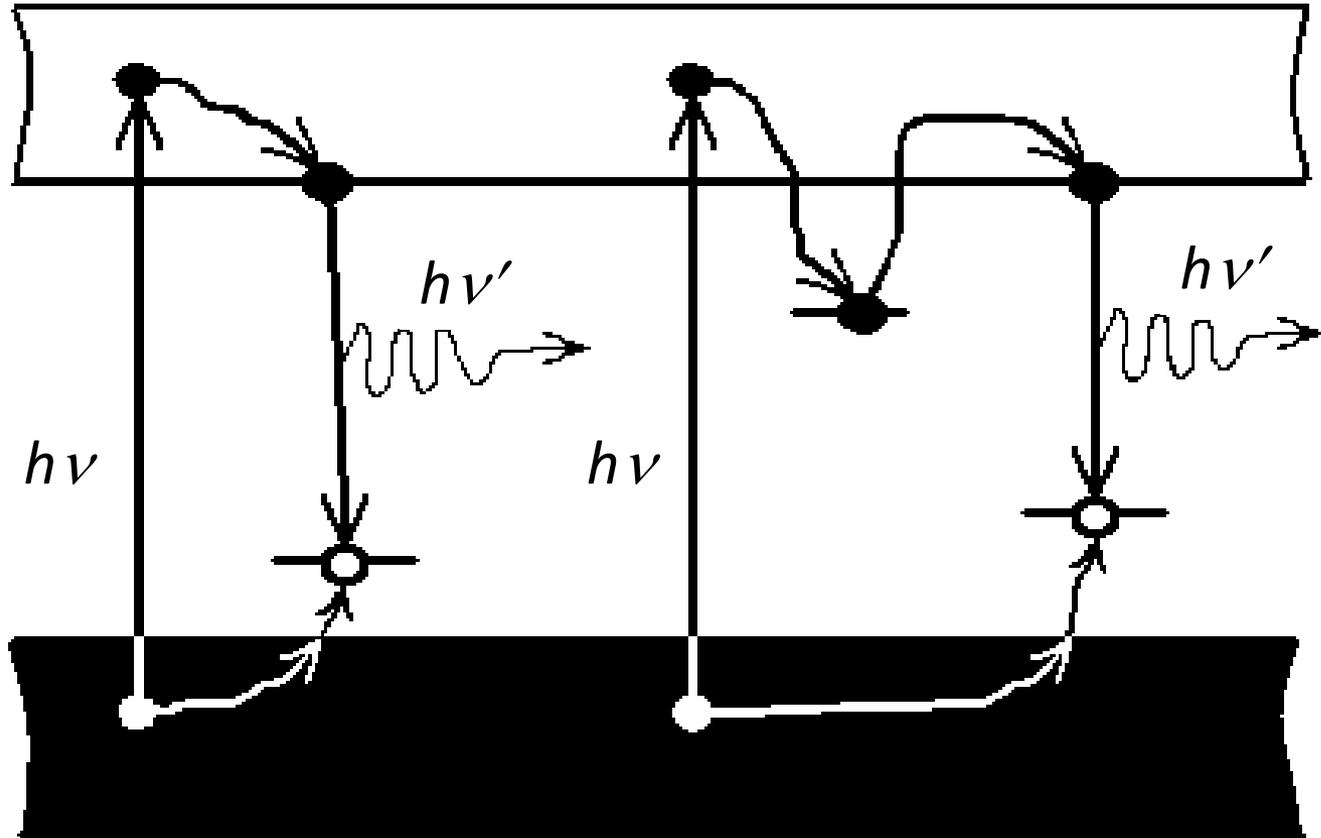


Кристаллическая структура и спектры люминесценции $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (а) и $\text{NaGdO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (б).

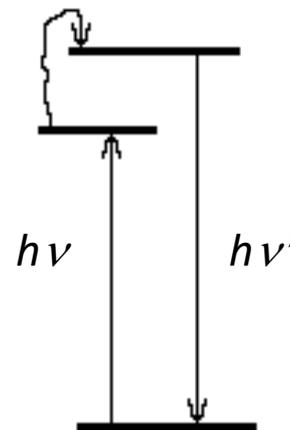
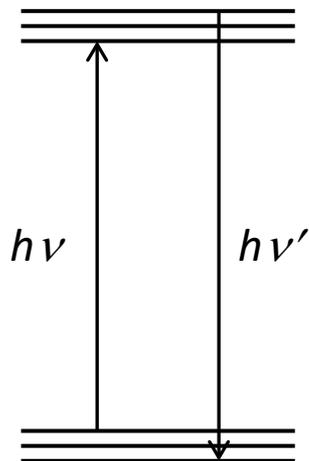
Люминофор с Ce^{3+}



Рекомбинационное излучение



АНТИСТОКСОВО ИЗЛУЧЕНИЕ: $h\nu' > h\nu$!



Закон Стокса-Ломмеля: спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн.

Квантовый выход люминесценции определяется как отношение числа испускаемых при стационарном режиме световых квантов $q_{\text{л}}$ к общему числу поглощенных квантов за тот же промежуток времени $q_{\text{п}}$:

$$B_{\text{кв}} = q_{\text{л}}/q_{\text{п}}.$$

Энергетический выход люминесценции определяется как отношение энергии люминесценции к энергии возбуждения, поглощенной люминесцирующим веществом:

$$B_{\text{э}} = E_{\text{л}}/E_{\text{п}}.$$

Очевидно,

$$B_{\text{э}} = B_{\text{кв}} \omega_{\text{л}}/\omega_{\text{п}}.$$

$B_{\text{э}} < B_{\text{кв}}$ для стоксового излучения.

Затухание внутрицентральной люминесценции

Уменьшение числа возбужденных центров

$$dN = -ANdt,$$

где A – вероятность излучательного перехода за единицу времени.

$$I \propto -dN/dt = AN,$$

$$\ln N = -At + C,$$

где $C = \ln N_0$ (N_0 – число возбужденных центров при $t = 0$).

Отсюда

$$N = N_0 e^{-At}. \quad (16.15)$$

Соответственно для интенсивности свечения в момент времени t имеем

$$I = I_0 e^{-At}, \quad (16.16)$$

где I_0 – интенсивность высвечивания в начальный (при $t = 0$) момент времени.

Закон затухания люминесценции (16.16) сохраняет силу и в случае, когда переход из возбужденных состояний в основное происходит частично безызлучательно, т. е. излучают не все молекулы, переходящие в основное состояние. Тогда

$$I = I_0 e^{-(A_0 + A_{н/о})t}, \quad (16.17)$$

где A_0 и $A_{н/о}$ – соответственно вероятности оптического и неоптического (безызлучательного) переходов.

В результате

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где время затухания $\tau = 1/(A_o + A_{H/o})$.

Так как вероятность безызлучательного перехода $A_{H/o}$ зависит от температуры, то отсюда возникает эффект **температурного тушения**.

Существует также эффект **концентрационного тушения**, связанный с тем, что за счет резонансной передачи (механизм Фёрстера-Декстера) энергия возбуждения мигрирует от центра к центру вплоть до попадания на центр тушения.

Затухание рекомбинационной люминесценции

Если N – концентрация электронов и дырок, а P – вероятность рекомбинации пары электрон-дырка за единицу времени, то

$$dN = -PN^2 dt.$$

Отсюда

$$-1/N = -Pt + C,$$

где $C = -1/N_0$ (N_0 – концентрация электронов при $t = 0$).

В результате получаем

$$N = \frac{N_0}{1 + N_0 P t}.$$

Поскольку интенсивность высвечивания

$$I \sim -\frac{dN}{dt} = pN^2,$$

то окончательно имеем

$$I = \frac{I_0}{(1 + n_0 P t)^2}$$

Затухание люминесценции

Внутрицентровое излучение:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Рекомбинационное излучение:

$$I = \frac{I_0}{(1 + n_0 P t)^2}$$

На практике иногда используют эмпирическую формулу

$$I = 1/(\alpha + \beta t)^c.$$

Development of Phosphors for LEDS

The Electrochemical Society INTERFACE, Summer 2003

ПРОБЛЕМА: эффективность преобразования электрической энергии в световую (в США 21 % электроэнергии тратится на освещение)

Лампы накаливания – 6 %

Люминесцентные лампы «дневного света» – 30 %

В видимый свет преобразуется линия свечения Hg 254 нм.

Переизлучающие фосфоры:

в лампах первого поколения – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F}):\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ (Sb^{3+} - 480 нм, Mn^{2+} - 580 нм).

В лампах второго поколения – $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ - 610 нм

$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ - 550 нм

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ или $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ - 450 нм

Светодиоды – до 50 %.

НЕДОСТАТКИ: узкая полоса свечения и высокая направленность света.

ПУТЬ РЕШЕНИЯ: преобразование ближнего УФ-света $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ – светодиода (370 нм) в видимый с помощью кристаллофосфоров.

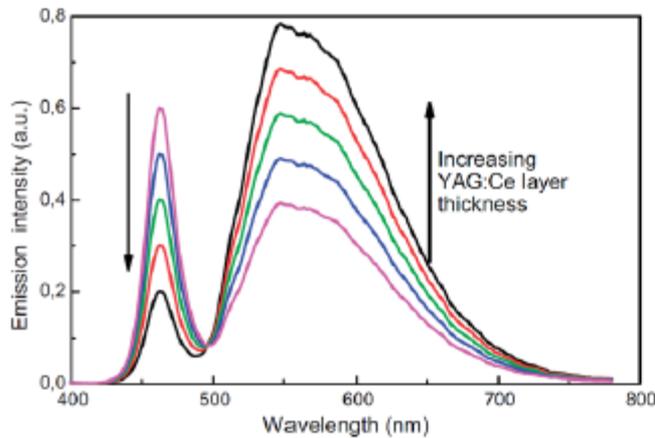
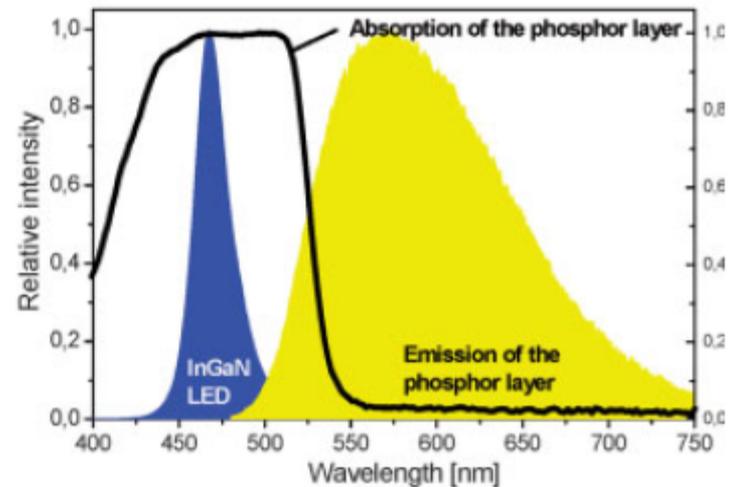
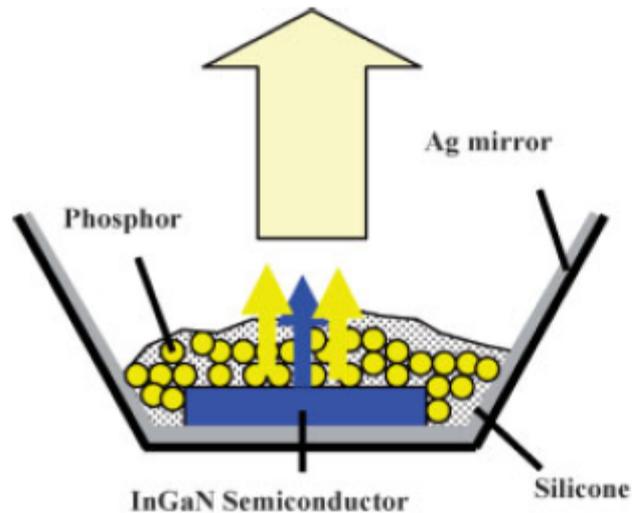
ПРОБЛЕМА: поиск кристаллофосфоров, возбуждающихся на данной длине волны.

Патент A.M.Srivastava and H.A.Comanzo: $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ - 580 нм

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ - 490 нм

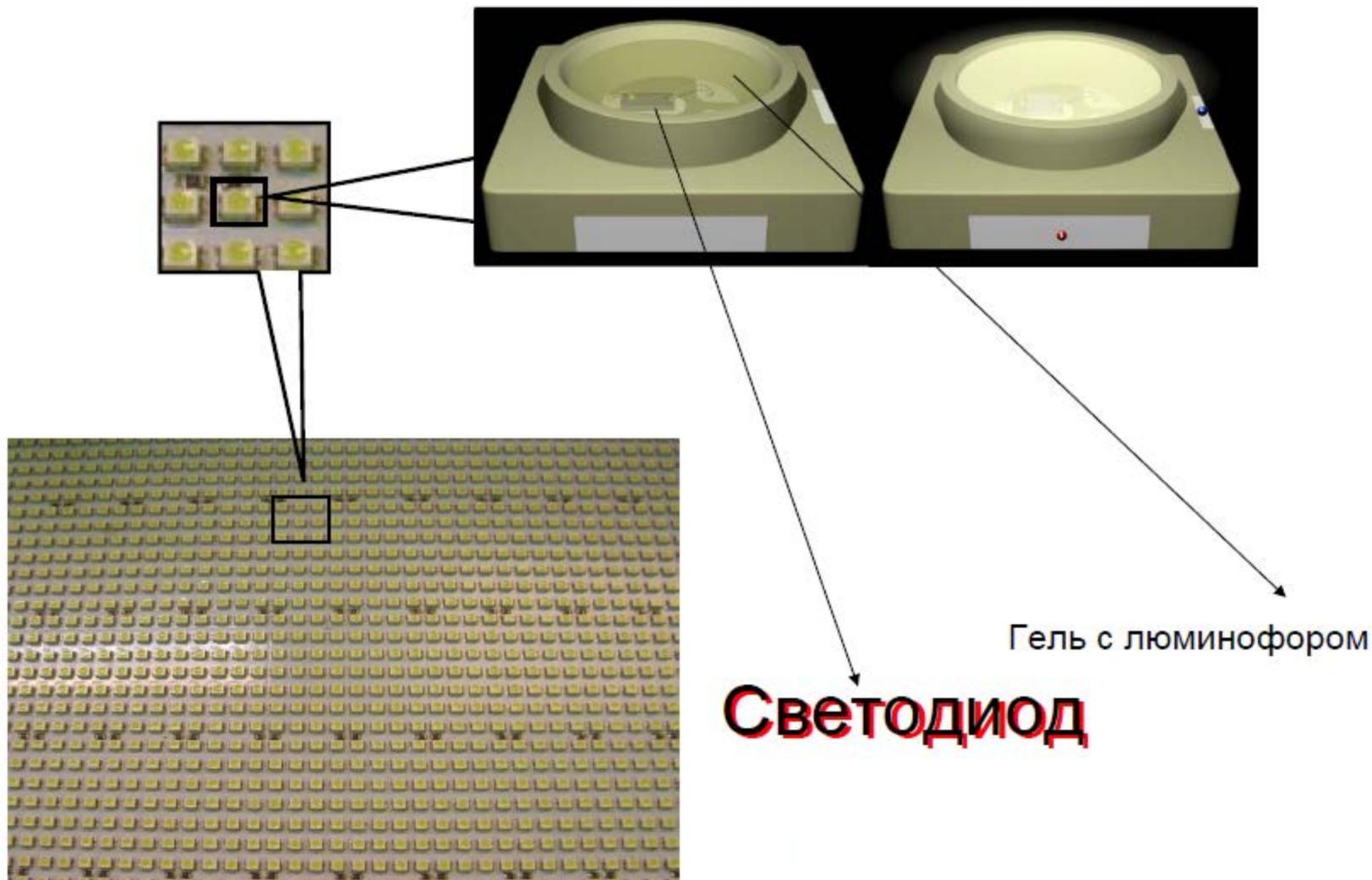
ДРУГОЙ ПУТЬ: сочетание синего света $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ – светодиода (460 нм) с эффективно возбуждающимися этим светом зеленым ($\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$) и красным ($\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ или $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, M = Ca, Sr, Ba) кристаллофосфорами, что может дать наиболее эффективный источник белого света.

Светодиодная лампа



- СИД на основе InGaN излучает синий свет (460 нм)
- Этот свет частично поглощается люминофором (YAG:Ce)
- Поглощенный свет переизлучается в виде широкой линии в желтой области

Светодиодная лампа



Сцинтилляторы на основе NaI, CsI



Кристаллы CsI, CsI:Na, CsI:Tl широко используются для радиационного детектирования и гамма-спектроскопии.

Соединение	CsI	CsI:Na	CsI:Tl	NaI:Tl
Максимум излучения, нм	310	420	550	415
Время затухания, μ s	0,01	0,63	0,90	0,23
Энергетический выход, %	0,7	13,6	6,0	15
Относительный выход, %	5	85	45	100
Квантовый выход, фот./МэВ	$2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$
Механические свойства	Пласт.	Пласт.	Пласт.	Хрупк.
Гигроскопичность	Нет	Слабая	Нет	Да

Table : Some inorganic scintillators

	density	λ nm	yield ph/MeV	τ ns
NaI:Tl	3.67	410	40'000	230
BGO	7.14	480	4'000	300
BaF2(fast)	4.88	215	1'500	<1
BaF2(slow)	4.88	310	10'000	700
CsI:Tl	4.51	565	65'000	600
CsF	4.11	390	2'000	3
PbWO4	8.28	480	200	10
LSO:Ce	7.4	420	28'000	40
LuAP:Ce	8.3	360	10'000	18
GSO:Ce	6.71	440	7'500	60
LuPO4:Ce	6.6	360	13'000	24
YAP:Ce	5.37	370	16'000	25
LaBr:Ce	5.3	360	60'000	35

New scintillator
energy resolution
2% at ≈ 1 MeV

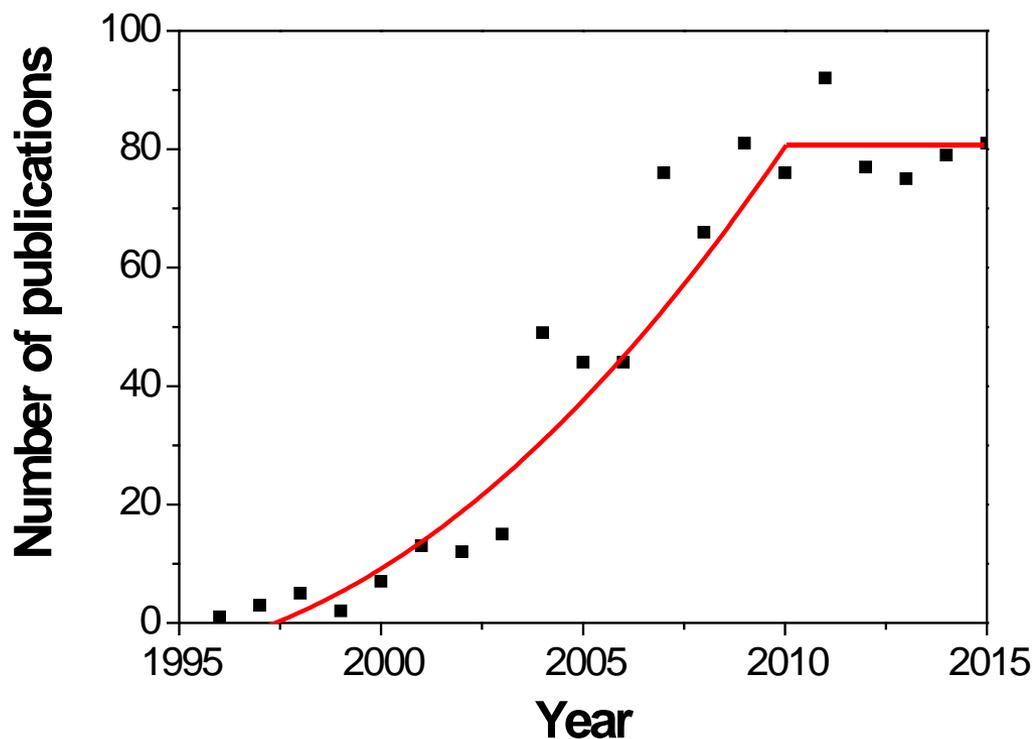


BGO= $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, GSO= Gd_2SiO_5 , LSO= Lu_2SiO_5 , LuAP= LuAlO_3 , YAP= YAlO_3

Нанокристаллические фосфоры



Number of publications on nanocrystalline phosphors according to Web of Knowledge data



J. Almutlaq et al., *ACS Materials Lett.* 2021, 3, 290:

CsMnBr₃ – новый перспективный наноразмерный кристаллофосфор с $\tau \sim 0.6$ ns и квантовым выходом ~ 54 %.

Особенности наносцинтилляторов



Отличительные особенности наносцинтилляторов связаны с:

- влиянием размерных эффектов на электронный и фононный спектры,
- рассеянием и релаксацией носителей заряда на поверхности,
- аннигиляцией радиационных дефектов на поверхности.

Особенности наносцинтилляторов



В результате наблюдаются:

- изменения спектров возбуждения,
- изменения световыхода,
- подавление свечения автолокализованных экситонов,
- изменения кинетики затухания люминесценции,
- различные специфические эффекты, связанные с поведением активаторов.

Спектры катодолюминесценции CsI



Монокристалл

Центральный АЛЭ
On-center STE

Нецентральный АЛЭ
Off-center STE

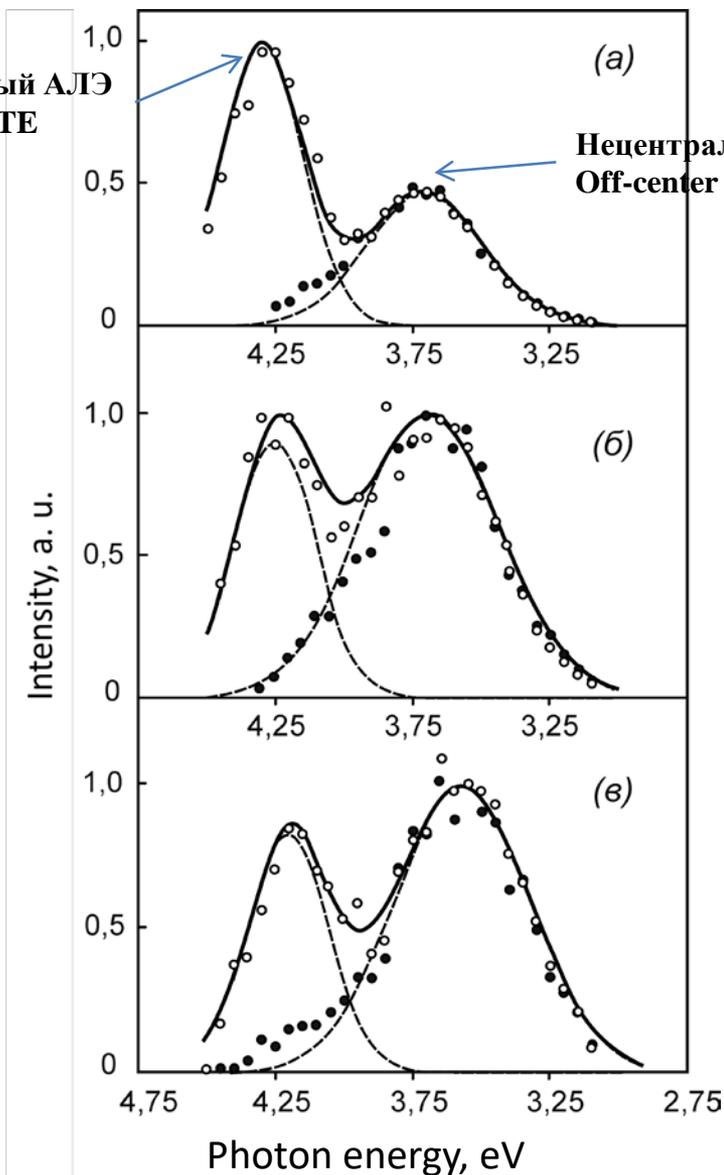
Bulk
crystal

Порошок ($t_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$)

Powder

Композит опал-CsI

Composite



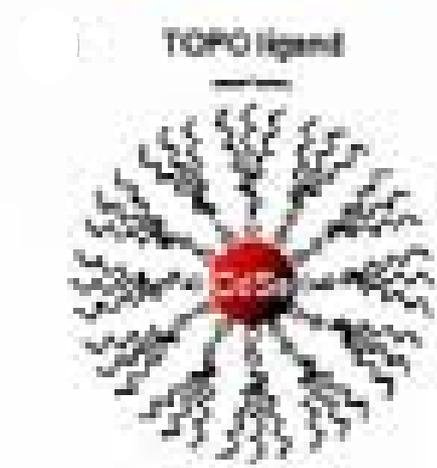
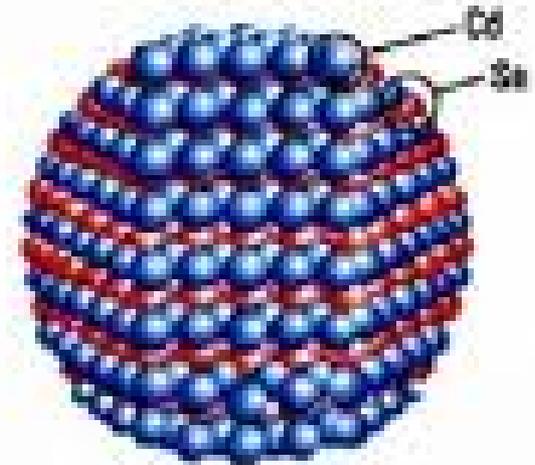
$T = 80\text{ K}$

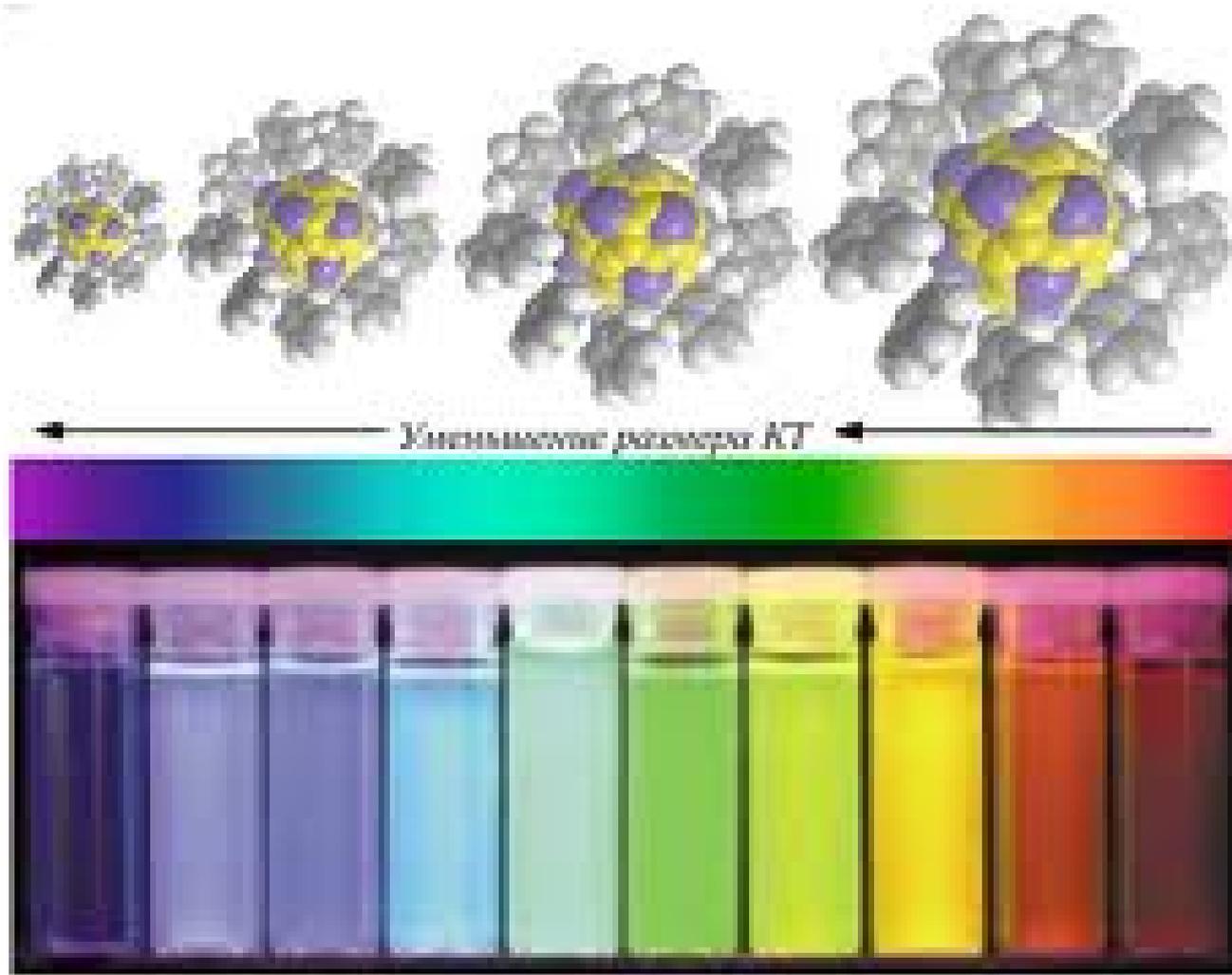
Квантовые точки

Квантовая точка — фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трём пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты. Это достигается, если кинетическая энергия электрона $\hbar^2/(2md^2)$ (d — характерный размер точки, m — эффективная масса электрона на точке), обусловленная неопределенностью его импульса, будет заметно больше всех других энергетических масштабов: в первую очередь больше температуры, выраженной в энергетических единицах.

Коллоидные квантовые точки

- **Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором**
- **Требования к наночастицам**
 - узкое распределение по размерам,
 - отсутствие агломерации,
 - пассивация оборванных связей на поверхности
- **Требования к стабилизатору**
 - объемный «хвост»,
 - прочная связь с поверхностью,
 - сродство к растворителю





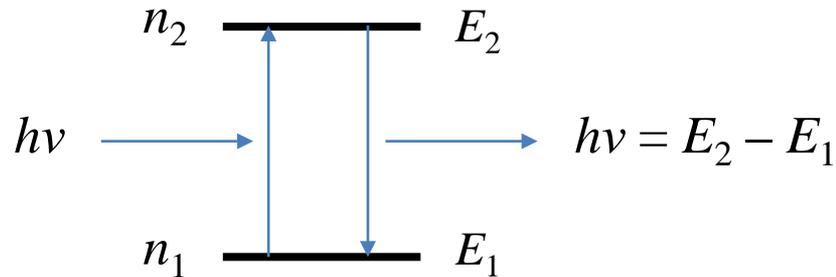
Изменение цвета (полосы испускания) коллоидного раствора частиц CdSe в оболочке ZnSe в зависимости от размера квантовых точек

11. Лазерная генерация

Закон Бугера: $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$

$\alpha < 0 \rightarrow$ усиление. Как это сделать?

Рассмотрим сначала двухуровневую систему в поле световой волны.



Число спонтанных переходов в единицу времени

$$n_{21} = A_{21}n_2.$$

Вероятности вынужденных переходов $E_1 \rightarrow E_2$ и $E_2 \rightarrow E_1$ одинаковы и характеризуются коэффициентом Эйнштейна B так, что

$$dI = -Bw(\nu)n_1h\nu dz + Bw(\nu)n_2h\nu dz,$$

где dz – толщина слоя вещества,

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{E_2-E_1}{kT}}.$$

Согласно Эйнштейну, коэффициенты A_{21} и B связаны между собой соотношением

$$B = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{21}.$$

Учитывая также то, что плотность энергии световой волны $w(\nu) = I/v_2$, получим

$$dI = -I \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{21} (n_1 - n_2) dz \cdot h\nu/v_2$$

Интегрирование уравнения даст закон Бугера

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha z}$$

с коэффициентом поглощения

$$\alpha = \frac{c^3}{8\pi\nu^2\nu_2} A_{21} (n_1 - n_2) .$$

Учет ширины уровней: $A_{21} = \int a_{21}(\nu) d\nu$

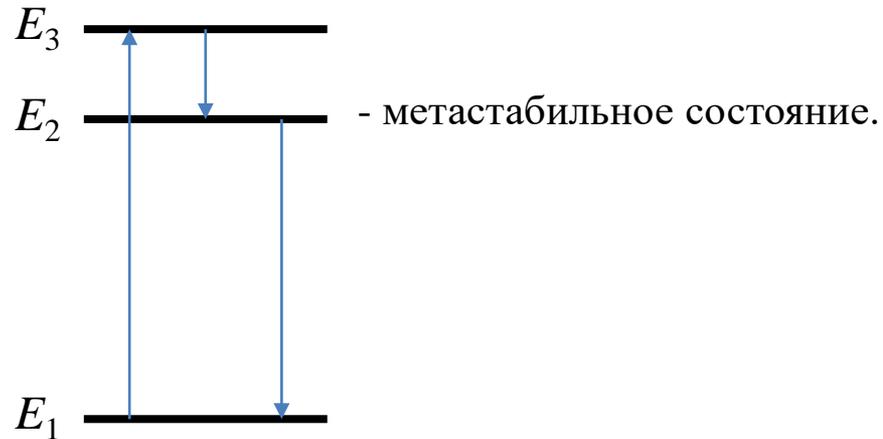


$$\alpha(\nu) = \frac{c^3}{8\pi\nu^2\nu_2} a_{21}(\nu)(n_1 - n_2)$$

$$n_1 > n_2 \Rightarrow \alpha > 0;$$

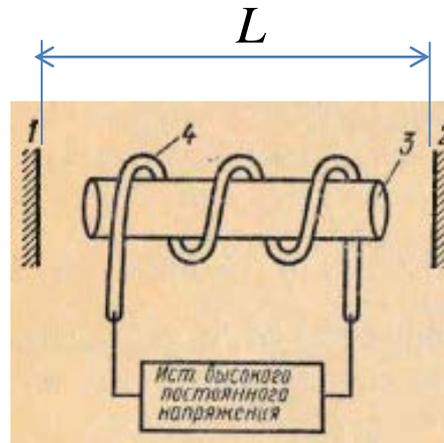
Инверсная заселенность: $n_1 < n_2 \Rightarrow \alpha < 0$ – как этого добиться?

Трехуровневая система: $A_{21} \ll A_{31}; A_{21} \ll A_{32}$.



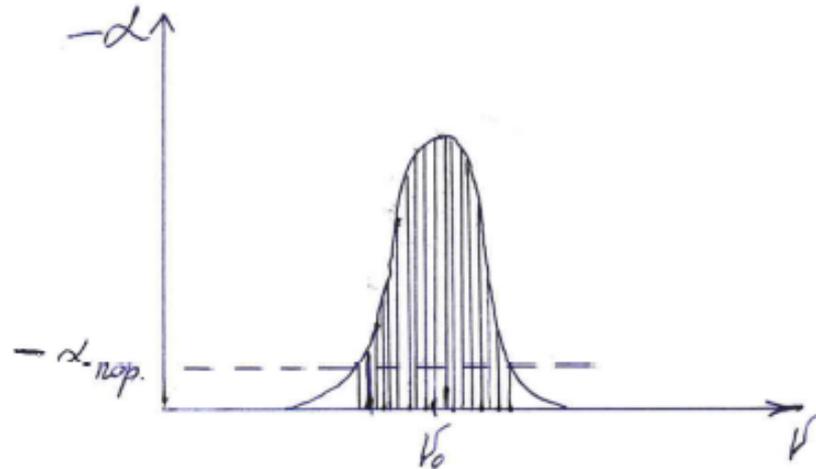
Примерно такая схема уровней реализуется для Cr^{3+} в рубине (Al_2O_3).
При наличии вынужденных переходов под действием света с $h\nu = E_3 - E_1$
со временем реализуется инверсная заселенность с $n_2 > n_1$.

Конструкция лазера:



- 1, 2 – зеркала,
- 3 – кристалл рубина,
- 4 – лампа накачки.

Зеркальный резонатор: $2Ln = m\lambda \rightarrow$ моды излучения с разными m ,
 $\Delta\nu = c/2L$.



Свойства лазерного излучения:

- узкие спектральные моды,
- высокая направленность ($\theta \sim \lambda/D \sim$ нескольких минут),
- наличие порога генерации ($-\alpha_{\text{пор}} = \gamma/(2L)$),
- линейная зависимость мощности излучения от мощности накачки выше порога генерации,
- когерентность излучения.

Причина порога – потери, в том числе в зеркалах. После прохождения луча туда и обратно

$$I = I_0 e^{-2\alpha(\nu)L} R_1 R_2.$$

$$I > I_0, \text{ если } R_1 R_2 e^{-2\alpha(\nu)L} > 1.$$

Обозначим $R_1 R_2 = e^{-\gamma}$. Тогда условие усиления примет вид

$$2a(\nu)L < -\gamma,$$

или $\underline{\underline{|a(\nu)| > \frac{\gamma}{2L} = -a_{\text{пор}}}}$

12. Нелинейные явления

Малые E : $P = \kappa E$.

Большие E : $P = \kappa E + \kappa^{(2)}E^2 + \kappa^{(3)}E^3 + \dots$

$\kappa/\kappa^{(2)} \sim \kappa^{(2)}/\kappa^{(3)} \sim E_a$.

Если $E = E_0 \cos(\omega t - k_1 z)$, где $k_1 = \frac{\omega}{c} n$, то

$$P = \kappa E_0 \cos(\omega t - k_1 z) + \kappa^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - k_1 z) + \kappa^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - k_1 z) + \dots$$

Нелинейная восприимчивость первого порядка $\kappa^{(2)}$

Наблюдается для пьезоэлектрических кристаллов без центра симметрии.

$$P^{(2)} = \kappa^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - k_1 z) = \frac{1}{2} \kappa^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \kappa^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t - 2k_1 z).$$

$\frac{1}{2} \kappa^{(2)} E_0^2 \rightarrow$ эффект выпрямления светового поля (1962).

Второй член \rightarrow колебания электронов с удвоенной частотой \rightarrow переизлученная волна $E' = E'_0 \cos(2\omega t - k_2 z)$,

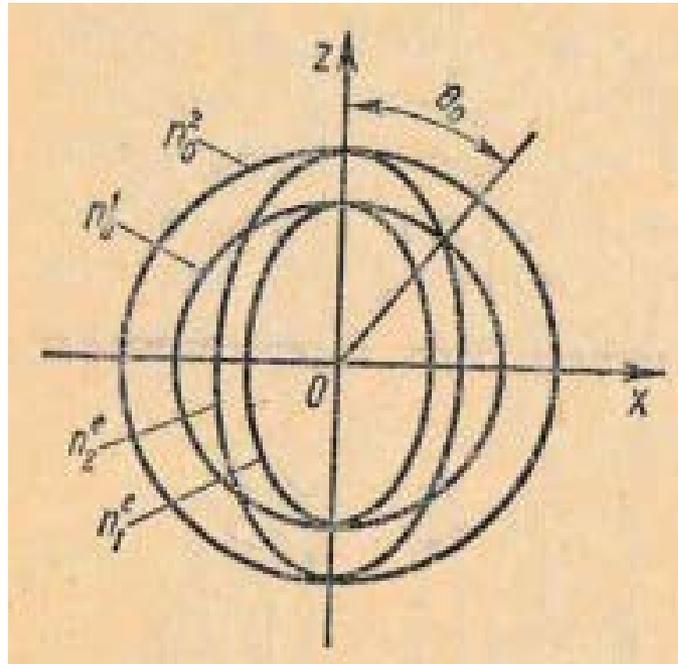
где $E'_0 = \frac{1}{2} \frac{\kappa^{(2)}}{\kappa} E_0^2$, $k_2 = 2\omega/v(2\omega)$.

Генерация второй гармоники была открыта Франкеном на кварце в 1961 г. Эффективность преобразования энергии была порядка 10^{-8} .

Условие фазового синхронизма

$P^{(2)}(z, t)$ и $E'(z, t)$ должны быть синфазны, для чего требуется равенство $k_2 = 2k_1$, или $2\omega/v(2\omega) = 2 \cdot \omega/v(\omega)$, откуда $v(\omega) = v(2\omega)$ и, соответственно, $n(\omega) = n(2\omega)$.

Фазовый синхронизм может быть получен за счет оптической анизотропии. Обычно для этого используется дигидрофосфат калия (KDP).



Поверхности нормалей для первой и второй гармоник кристалла KDP. Фазовый синхронизм наблюдается под углом θ_0 к оптической оси z .

Нелинейная восприимчивость второго порядка $\kappa^{(3)}$

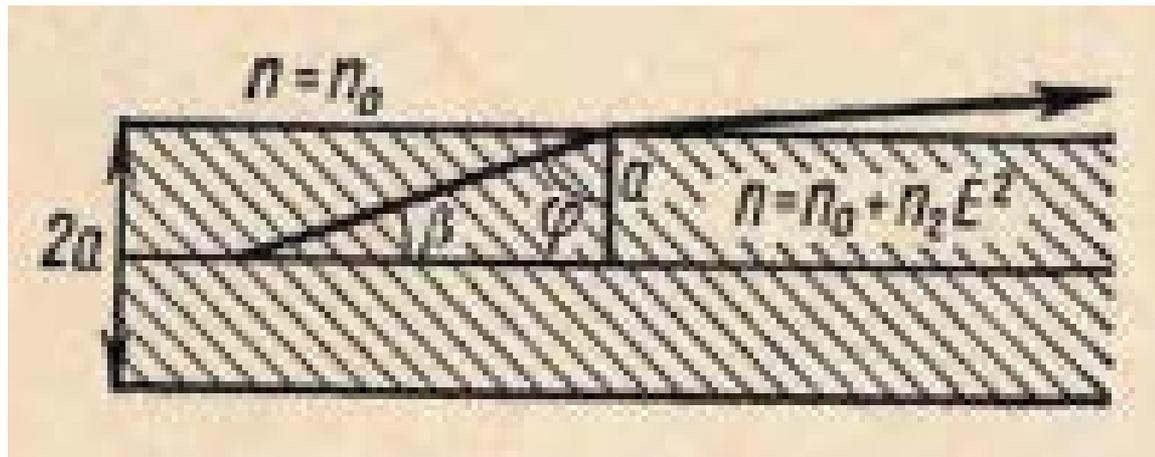
$$P = \kappa E_0 \cos(\omega t - k_1 z) + \kappa^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - k_1 z) = \\ = \kappa' E_0 \cos(\omega t - k_1 z) + \frac{3}{4} \kappa^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t - 3k_1 z), \text{ где } \kappa' = \kappa + \frac{3}{4} \kappa^{(3)} E_0^2.$$

Первый член приводит к новому коэффициенту преломления:
 $n^2 = \varepsilon' = 1 + 4\pi\kappa' = 1 + 4\pi\kappa + 3\pi\kappa^{(3)} E_0^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_2 E_0^2$, где $\varepsilon_2 = 3\pi\kappa^{(3)}$;

$$n = \sqrt{\varepsilon_0 + \varepsilon_2 E_0^2} = n_0 \sqrt{1 + \frac{\varepsilon_2}{n_0^2} E_0^2} \approx n_0 + \frac{\varepsilon_2}{2n_0} E_0^2 = n_0 + n_2 E_0^2, \text{ где } n_2 = \frac{\varepsilon_2}{2n_0}.$$

Самофокусировка света

$n_2 > 0 \rightarrow \Delta n = n_2 E_0^2 > 0 \rightarrow$ возможно полное внутреннее отражение от границ лазерного луча.



$$\sin\varphi_{\text{пред}} = \frac{n_0}{n_0+n_2E_0^2} = \cos\beta_{\text{пред}};$$

$$\beta_{\text{пред}} = \arccos \frac{n_0}{n_0+n_2E_0^2}.$$

Дифракция на диаметре лазерного луча, равном $2a$:

$$\beta_{\text{д}} = 0,61 \frac{\lambda_0}{2an_0} = 0,61 \frac{\lambda}{2a}.$$

$\beta_{\text{д}} > \beta_{\text{пред}}$ - расходящийся пучок света,

$\beta_{\text{д}} = \beta_{\text{пред}}$ - каналирование,

$\beta_{\text{д}} < \beta_{\text{пред}}$ - самофокусировка

(сжатие пучка в нить диаметром порядка длины волны).

$$\begin{cases} \cos \beta_{\text{прел}} = \frac{1}{1 + \frac{n_2}{n_0} E_0^2} \approx 1 - \frac{n_2}{n_0} E_0^2 \\ \cos \beta_{\text{прел}} \approx 1 - \frac{\beta_{\text{прел}}^2}{2} \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{2} \beta_{\text{прел}}^2 = \frac{n_2}{n_0} E_0^2$$

Условие накачки:

$$\frac{n_2}{n_0} E_0^2 = \frac{1}{2} \beta_{\Delta}^2 = \frac{(0,61\lambda_0)^2}{8a^2 n_0^2} = \frac{(0,61\lambda)^2}{8a^2}, \quad (*)$$

где $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0}$, λ_0 - длина волны в вакууме.

$$I = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\epsilon} \overline{E^2} = \frac{c}{8\pi} n_0 E_0^2$$

Мощность пучка $W = I \cdot \pi a^2 = \frac{c n_0}{8\pi} E_0^2 \pi a^2$

Подставив E_0^2 из (*), получим

$$W_{\text{порог}} = A \frac{\lambda_0^2}{n_2}, \quad \text{где } A = \frac{0,61^2 c}{64}.$$

В некоторых кристаллах $W_{\text{порог}} < 10$ Вт.