Министерство высшего образования Украины

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

Реферат на тему:

Люминесценция

и

электролюминесценция

Выполнил: студент ІI-го курса

ПСФ ПМ-91 Милокостый А. А.

Проверил: Никитин А. К.

Київ,2000

**План:**

1. Введение­­­­­­­­\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_3
2. Классификация явлений люминесценции\_\_\_\_\_\_\_4
3. Виды люминесценции\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_5
4. Физические характеристики люминесценции\_\_\_7
5. Кинетика люминесценции\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_7
6. Люминесцирующие вещества\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_9
7. Методы исследования\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_11
8. Люминофоры\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_11
9. Список использованной литературы\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_14

**Введение**

Люминесценция — излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела при данной температуре и имеющее длительность, значительно превышающую период световых волн. Первая часть этого определения предложена Э. Видоманом и отделяет люминесценцию от равновесного теплового излучения. Вторая часть — признак длительности — введена С. И. Вавиловым для того, чтобы отделить люминесценцию от других явлений вторичного свечения — отражения и рассеяния светла, а также от вынужденного испуска­ния, тормозного излучения заряженных частиц.

Для возникновения люминесценции требуется, следовательно, какой-либо источник энергии, отличный от равновесной внутренней энергии данного тела, соответствующий его температуре. Для поддержания стационарной люминесценции этот источник должен быть внешним. Нестационарная люминесценция может происходить во время перехода тела в равно­весное состояние после предварительного возбуждения (за­тухание люминесценции). Как следует из самого определения, понятие люминесценции относится не к отдельным излучающим атомам или молекулам, а и к их совокупностям – телам. Элементарные акты возбуждения молекул и испуска­ния света могут быть одинаковыми в случае теплового излучения и люминесценции. Различие состоит лишь в относительном числе тех или иных энергетических переходов. Из определения люминесценции следует, также, что это понятие применимо только к телам имеющим определенную температуру. В случае сильного отклонения от теплового равновесия говорить о температурном равновесии или люминесценции не имеет смысла.

Признак длительности имеет большое практическое значение и дает возможность отличить люминесценцию от других неравновесных процессов. В частности он сыграл важную роль в истории открытия явления Вавилова-Черенкова, позволив установить, что наблюдавшееся свечения нельзя отнести к люминесценции. Вопрос о теоретическом обосновании критерия Вавилова рассматривался Б.И. Степановым и Б. А. Афанасевичем. Согласно им, для классификации вторичного свечения большое значение имеет существование или отсутствие промежуточных процессов между поглощением энергии, возбуждающей люминесценцию, и излучением вторичного свечения (например, переходов между электронными уровнями, изменений колебательной энергии и т.п.). Такие промежуточные процессы характерны для люминесценции ( в частности они имеют место при неоптическом возбуждении люминесценции).

## Классификация явлений люминесценции

По типу возбуждения различают: ионолюминесценцию, кандолюминесценцию, катодолюминесценцию, радио-люминесценцию,рентгенолюминесценцию,электролюминесценциюфотолюминесценцию,хемилюминесценцию,триболюминесценцию. По длительности люминесценции, разли­чают флуоресценцию, (короткое свечение) и фосфоресценцию (длительное свечение). Теперь эти поня­тия сохранили только условное и качественное значение, т. к. нельзя указать какие-либо границы между ними. Иногда под флуоресценцией понимают спонтанную люминесценцию, а под фосфоресценцией –вынужденную люминесценцию (см. ниже).

Наиболее рациональная классификация явлений люминесценции, основанная на характеристиках механизма элемен­тарных процессов, была впервые предложена Вавиловым, различавшим спонтанные, вынужденные и рекомбинационные процессы люминесценции. В дальнейшем была выделена также резистивная люминесценция.

#### Виды люминесценции

1) **Резонансная люминесценция** (чаще называется резонанснойфлуоресценцией*)* наблюдается в атомных парах (ртути, натрия и др.) у некоторых простых молекул и, иногда, в более сложных системах. Излучение имеет спонтанный характер и происходит с того же энергетического уровня, которые достигаются при поглощении энергии возбуждающего света.При повышении плотности паров резонансная люминесценция переходит в резонансное рассеяние.

Этот вид свечения по всех случаях не должен относиться к люминесценции и должен называться резонансным рассеянием.

2) **Спонтанная люминесценция** включает переход (излучательный или, чаще, безызлучательный) на энергетический уровень, с которого происходит излучение. Этот вид люминесценции характерен для сложных моле­кул в парах и растворах, и для примесных центров в твердых телах. Особый случай представляет люминесценция, обусловленная переходами из экситонных состояний.

3) **Метастабильная** или **вынужденная люминесценция** характеризуется происходя­щим после поглощения энергии переходом на метастабильный уровень и последующим переходом на уровень излучения в результате сообщения колебательной энергии (за счет внутренней энергии тела) или дополнительного кванта света, например инфракрасного. Пример этого вида люминесценции — фосфоресценция органических веществ, при которой метастабилен нижний триплетный уровень органических молекул. При этом, во многих случаях наблюдается две полосы длительности люминесценции: длинноволновая, соответствующая спонтанному переходу T-S0 и затем (медленная флюоресценция или β-полоса), и коротковолновая, совпадающая по спектру с флюоресценцией и соответствующая вынужденному переходу T-S1 и затем спонтанному переходу s1-s0 (фосфоресценция или α-полоса).

4) **Рекомбинационная люминесценция** происходит в результате воссоединения частиц, разделившихся при поглощении возбуждающей энергии. В газах может происходить рекомбинация радикалов или ионов, в результате которой возникает молекула в возбужден­ном состоянии. Последующий переход в основное состояние может сопровождаться люминесценцией. В твердых кристаллических телах рекомбинационная люминесценция возникает в результате появления неравновесных носителей заряда (электронов или дырок) под действием какого-либо источника энергии. Различают рекомбинационную люминесценцию при переходах «зона – зона» и люминесценцию дефектных или примес­ных центров (т. н. **центров люминесценции**)*.* Во всех случаях процесс люминесценции может включать захват носителей на ловушках с их последующим освобождением тепловым или оптическим путем, т. е. включать элементарный процесс, характерный для метастабильной люминесценции. В случае люминесценции центров, рекомбинация состоит в захвате дырок на основной уровень центра и электронов на возбуждённый уровень. Излучение происходит в результате перехода центра из возбуждённого состояния в основное. Рекомбинационная люминесценция наблюдается в кристаллофосфорах и типичных полупроводниках, например германии и кремнии. Независимо от механизма элементарного процесса, ведущего к люминесценции, излучение, в конечном случае, происходит при спонтанном переходе из одного энергетического состояния в другое. Если этот переход разрешённый, то имеет место дипольное излучение. В случае запрещенных переходов излучение может соответствовать как электрическому, так и магнитному диполю, электрическому квадруполю, и т.д.

# **Физические характеристики люминесценции**

Как и всякое излу­чение, люминесценция характеризуется спектром (спектральной плотностью лучистого потока) и состоянием поляризации. Изучение спектров люминесценции и факторов, на них влияющих, составляет часть спектроскопии.

Наряду с этими общими характеристиками, имеют­ся специфичные для люминесценции. Интенсивность люминесценции сама по себе редко представляет интерес. Вместо неё вводится величина отношения излучаемой энергии к поглощаемой, называемая **выходом люминесценции**. В большинстве случаев выход определяется в стационарных условиях как отношение излучаемой и поглощаемой мощности. В случае фотолюминесценции вводится понятие квантового выхода и рассматривается спектр выхода, т.е. зависимость выхода от частоты возбуждающего света и спектр поляризации – зависимость степени поляризации от частоты возбуждающего света. Кроме того, поляризация люминесценции характеризуется поляризационными диаграммами, вид которых связан с ориентацией и мультипольностью элементарных излучающих и поглощающих систем.

**Кинетика люминесценции**, в частности вид кривой нарастания после включения возбуждения и кривой затухания люминесценции после его выключения, и зависимость кинетики от различных факторов: температуры, интенсивности воз­буждающего источника и т. п., служат важными ха­рактеристиками люминесценции. Кинетика люминесценции в сильной степени зависит от типа элементарного процесса, хотя и не определяется им однозначно. Затухание спонтанной люминесценции с квантовым выходом, близким к единице, всегда происходит по экспоненциальному закону: I(t)=I0exp(-l/τ), где τ характеризует среднее время жизни возбужденного состояния, т. е. равно обратной величине вероятности А спонтанного перехода в единицу времени.Однако, если квантовый выход люминесценции меньше единицы, т. е. люминесценция частично потушена, то экспоненциальный закон затухания сохраняется только в простейшем случае, когда вероятность тушения Q постоянна. В этом случае τ=1/(A+Q), а квантовый выход η=A/(A+Q), где Q— вероятность безызлучательного перехода. Однако часто Q зависит от времени, протекшего от момента возбуждения данной моле­кулы, и тогда закон затухания люминесценции становится более сложным. Кинетика вынужденной люминесценции в случае с одним метастабильным уровнем определяется суммой двух экспонент:

*I(t)=C1exp(-l/*τ1)+C2exp(-l/τ2), причем временные постоянные τ1 и τ2 зависят от вероятностной излучательной и безызлучательных переходов, а предэксцотенциальные множители С1 и С2 кроме того, — от начального распределения возбуждённых молекул по уровням. Вероятность вынужденного безызлучательного пере­хода с метастабильного уровня p=p0exp(ε/kT),

где ε — энергия активации, необходимая для перехода. Вследствие этого время затухания вынужден­ной люминесценции резко зависит от температуры.

Рекомбинационная люминесценция кристаллофосфоров характерна очень сложной кинетикой, вследствие того, что в большинстве случаев в кристаллофосфорах имеются электронные и дырочные ловушки многих сортов, отличающихся глубиной энергетических уровней. В случае, когда рекомбинационная люминесценция может быть приближённо представлена законом бимолекулярной реакции, закон затухания выражается гиперболой второй степени I(t)=I0(1+pt)-2 где р—постоян­ная. Такой закон затухания наблюдается только в редких случаях. Чаще на значительном интервале зату­хание может быть представлено формулой Беккереля I(t)=I0(1+pt)-α где α < 2, которую нужно рассматривать как аппроксимационную формулу, не имеющую непосредственного теоретического обоснования. Кинетика рекомбинационной люминесценции часто осложняется также специфическими процессами тушения, происходящим благодаря безызлучательным переходам вне центра люминесценции. Это приводит к различным нелинейным явлениям (зависимость выхода и других характери­стик от плотности поглощаемой энергии).

### Люминесцирующие вещества

Способность различ­ных веществ к люминесценции связана с относительной ролью излучательных и безызлучательных переходов из возбужденных состояний в нормальное. Другими словами, выход люминесценции зависит от степени тушения люминесценции, и способность к люминесценции, не может рассматриваться как некоторое свойство, присущее данному веществу, т. к. тушение люминесценции зависит как от структуры самого вещества, так и от внешних условий. В достаточно разреженных атомных парах, в которых сродное время между соударениями атомов значи­тельно превышает сродное время данного возбужденного состояния, выход люминесценции должен быть равен единице. Это подтверждается экспериментальными данными о выходе резонансной флуоресценции. В более плотных атомных парах может происходить переход энергии возбуждения в кинетическую энергию атомов («удары 2-го рода»), уменьшающий выход люминесценции. В молекулярных парах появляется возможность перехода энергии электронного возбуждения в колебательно-вращательную энергию молекул и передачи этой энергии при соударениях, приводящих к установлению теплового равновесия. Такие процессы часто уменьшают выход люминесценции практически до пуля. Безызлучате-льные переходы электронной энергии в колебательную энергию данной мо­лекулы и распределение последней по окружающим молекулам с быстрым приближением к равновесию становится еще более вероятным в конденсированных фазах. Поэтому в последних случаях имеет смысл го­ворить об определенных классах люминесцентных веществ, у которых, в силу тех или иных особых условий, выход люминесценции сравнительно высок. У многих веществ в жидком (или твердом) состоянии (в особенности у специально приготовленных ярко люминесцирующих веществ, или *люминофоров)* квантовый выход фо­толюминесценции приближается к единице, а выход катодо- или радиолюминесценции достигает 20-30%.

Среди индивидуальных неорганических веществ число люминесцирующих в обычных условиях невелико. К ним относятся, например, ураниловые и платиносинеродистые соли, соединения редких земель, вольфраматы. Однако обнаруживается все больше случаев люминесценции чи­стых неорганических кристаллов (например, щелочных галоидов, сульфидов) при низких температурах. Еще не во всех случаях ясно, обусловлена ли люминесценция излучением экситонов или дефектов кристаллической решетки. Большинство неорганических люминесцирующих веществ относится к кристаллофосфорам, т. е. кристаллам, в которых имеются примеси или *активаторы.*

Из органических веществ хорошо люминесцируют главным образом соединения с цепями двойных сопряженных свя­зей, в т. ч. большинство ароматических соединений. Связь люминесценции с химической структурой, несмотря на интенсивное излучение, остается до сих пор одной из трудных про­блем. Из установленных правил следует отметить что люминесценции способствует «жесткая» структура молекул, затруд­няющая некоторые типы колебаний. Поэтому люминесценцию органических веществ усиливается не только при понижении температуры, но и при закреплении молекул в стеклооб­разной среде или путем адсорбции.

### Методы исследования

Для изучения люминесценции широко применяются методы *спектрофотометрии.* На них основано не только измерение спектров люминесценции, но и определение выхода люминесценции. Для исследования люминесценции большое значение имеет измерение релаксационных характе­ристик, например затухания люминесценции. Для измерения коротких времен затухания порядка 10-8—10-9 сек, характерных для спонтанной люминесценции при разрешенных переходах, применяются *флуорометры,* а также различные импульсные методы. Изучение релаксации более длительной люминесценции например люминесценции кристаллофосфоров производится при помощи *фосфороскопов* и т*ауметров.*

**ЛЮМИНОФОРЫ** - люминесцирующие синтетические вещества. По химической природе люминофоры разделяются на неорганические, большинство из которых относится к кристаллофосфорам*,* и органические.

Органические люминофоры, выпускаемые под названием люмогенов (например, люмоген светло-желтый, люмоген оран­жево-красный), - обычно довольно сложные органические вещества разнообразного строения, обладающие яркой люминесценцией под действием ультрафиоле­товой и часто также коротковолновой части види­мого света. Они применяются как декоративные краски, в полиграфии, для люминесцентной отбелки тканей, в гидрологии — для люминесцентной метки песка, в люминесцентной микроскопии. Краски из органических люминофоров обладают большей яркостью и чистотой цвета, чем обычные. Неорганические люминофоры разделяются на следующие основные типы:

1. **Люминофоры, возбуждаемые светом (фотолюминофоры)**

Для люминесцентных ламп низкого давления первоначально применялась смесь из MgWO4 (голубое свечение) и (Zn, Be)2Si04-Mn (желто-красное свечение). Эти люминофоры были заменены однокомпонентным люминофором - галофосфатом кальция, активированным Sb и Mn (3Ca3(PO4)2\*Ca(F,Cl)2-Sb,Mn), имеющим недостаток излуче­ния в красной части спектра. Для улучшения цвет­ности К нему могут добавляться CaSiO3-Pb, Mn, (красное свечение) и Zn2SiO4-Mn (зеленое свече­ние). Для ламп с улучшенной цветопередачей могут быть использованы также добавки излучающие в красной области спектра. Для ламп с излучением в ультрафиолетовой области применяются BaSiO4, (Sr,Ca)3(PO4)2-Tl. Для исправления цветности ртутных ламп высокого и сверхвысокого давления применяются люминофоры, которые под действием ультрафиолетового света дают красное свечение и не тушатся под влиянием высокой температуры, создаваемой лампами высокого давления.

Люминофоры с длительным послесвечением находят разнообразные применения, например для аварийного освещения, светящихся красок, маркирующих обозначений. Наибо­лее длительным свечением обладают люминофоры на основе сульфидов (щелочноземельных металлов (CaS, SrS), активированных Cu,Bi,Pb редкими землями и др. Однако эти люминофоры неустойчивы на воздухе и трудно поддаются герметизации. Большое практическое применение находят люминофоры на основе ZnS. Наиболее ярким послесвечением (в желто-зеленой области спектра) обладает ZnS-Cu (РКП — ОЗК), яркость ко­торого через час после возбуждения лампой дневного света составляет 0,005 апостильб. Меньшей начальной яркостью, но еще более длительным свечением обладает ZnS-Cu, Co (ФКН – 04, ФКП – О5).

2. **Люминофоры для электронно-лучевых трубок электронно-оптических преобразователей (катодолюминофоры)**

Разработано огромное число люминофоров с разными спектрами свечения и различной длительностью послесвечения. Наиболее ярким люминофором с синим свечением ZnS-Ag (К — 10) (энергетический выход катодолюминесценции до 20%); для получения белых экранов он смешивается с ZnS\*CdS-Ag (желтой свечение). Применяются также силикатные и вольфраматные люминофоры, некоторые окислы.

3.**Люминофоры, возбуждаемые рентгеновскими лучами (рентгенолюминофоры)**

Для рентгеновских экранов визуального наблюдения применяются люминофоры с желто-зеленым свечением, соответствующей области наибольшей чувствительности глаза; для рентгенографии – люминофоры с синим свечением CaWO4.

4. **Люминофоры, возбуждаемые ядерными излучениями**

Для светящихся красок и в качестве слабых источников света применяются т. н. светосоставы постоянного действия (СПД) – люминофоры с примесью небольшого количества радиоактивного вещества. Первоначально к люминофорам добавлялись естественные а-радиоактивные вещества (Ra или Тh). Срок работы таких СПД ограничивается радиационным повреждением люминофоров Этим недостатком не обладают СПД с b-излучателями, в качестве которых применяются некоторые изотопы с малой энергией b-частиц. Разрабатывается применение газообразного Kr85 в баллонах, покрытых люминофором изнутри. Люминофоры для регистрации ядерных излучений в сцинтилляционных счетчиках, применяемые в виде больших неорганических или органических монокристаллов, а также пластмасс и жидких растворов, называются сцинтилляторами.

5. **Электролюминофоры**

Практическое значение имеет в основном ZnS-Cu. В отличие от обычных люминофоров, концентрация Cu в электролюминофорах повышена (до 10-3 г ). Для изменения свойств люминофоров ( увеличения яркости, изменения спектра) в него вводятся соактиваторы: Mn, Ag, Pb, Sb, Ga, Al, Cl. Кроме ZnS, основаниями для электролюминофоров могут служить (Zn,Cd)S, Zn(S,Se) и другие.

*Список использованной литературы:*

1. Антонов-Романовский В.В. «Оптика и спектроскопия» 1957г.
2. Степанов Б.И. «Классификация вторичного свечения» 1959г.
3. Принсгейм П. «Флюоресценция и фосфоренценция» 1951г.
4. Левшин В. Л. «Фотолюминесценция жидких и твердых веществ» 1951г.
5. Москвин А. В. «Катодолюминесценция» 1949г.