

Люминесценция



Ляпин Андрей Александрович, к.ф.-м.н.

старший научный сотрудник

Лаборатория оптической спектроскопии лазерных материалов

andrei_lyarin@mail.ru, лаб. 144

Содержание курса

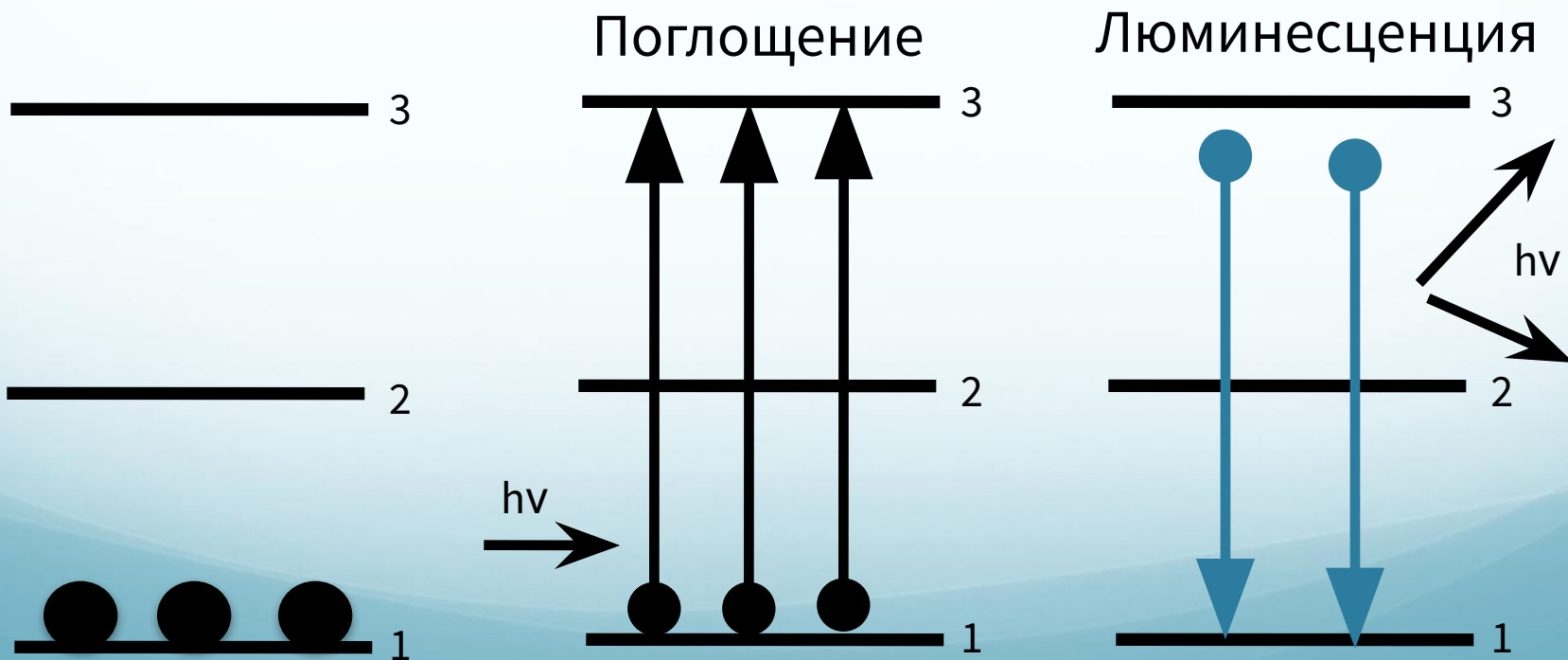
- ❑ Спектры поглощения. Изучение принципа работы спектрофотометра.
- ❑ Регистрация спектров поглощения ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Определение спектроскопических характеристик.
- ❑ **Изучение принципов работы установки по регистрации спектров люминесценции.**
- ❑ Регистрация спектров люминесценции ионов Nd^{3+} в кристалле YAG на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$.
- ❑ Изучение принципов работы установки по регистрации кинетики затухания люминесценции.
- ❑ Регистрация кинетик затухания люминесценции ионов Nd^{3+} в кристалле YAG.

Спектры поглощения. Изучение принципа работы спектрофотометра.

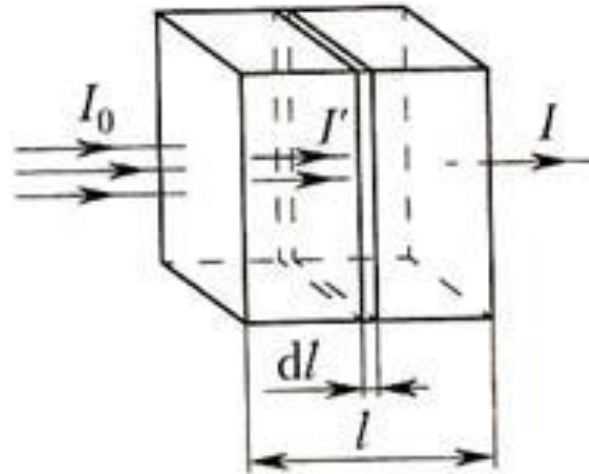
- Закон Бугера — Ламберта — Бера. Спектры поглощения.
- Принцип работы спектрофотометра.
- Источники излучения.
- Типы монохроматоров.
- Приемники излучения.
- Спектрофотометр Lambda 950 Perkin Elmer

Люминесценция (на гольмие возб синий лазер)

Свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное, называется люминесценцией.



Закон Бугера — Ламберта — Бера. Спектры поглощения



При прохождении тонкого слоя вещества dx , происходит изменение интенсивности света dI пропорциональное самой интенсивности I и толщине слоя:

$$dI = -\alpha I dx \quad (1)$$

где α - коэффициент поглощения, зависящий от длины волны света, химической природы поглотителя и внешних условий

Закон Бугера — Ламберта — Бера. Спектры поглощения

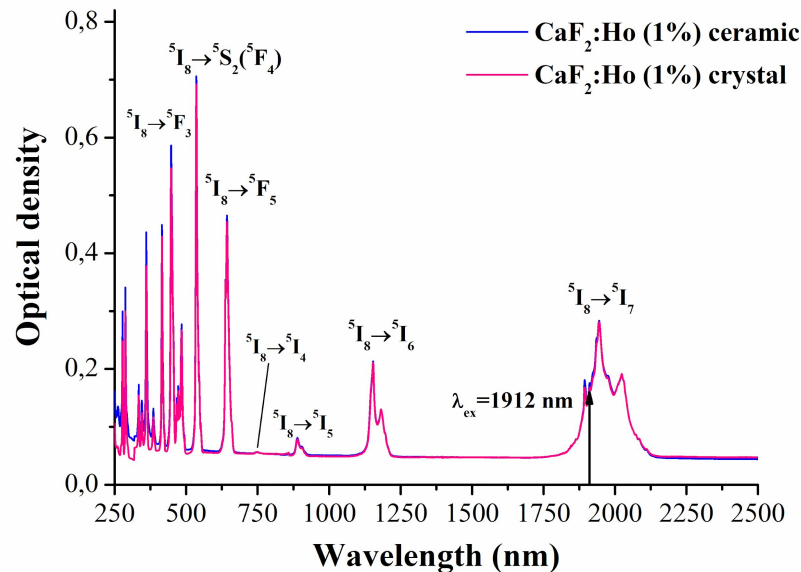
$$dI = -\alpha I dx \quad (1)$$

Интегрируя уравнение (1) можно получить зависимость интенсивности света от глубины проникновения (**Закон Бугера-Ламберта-Бера**):

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

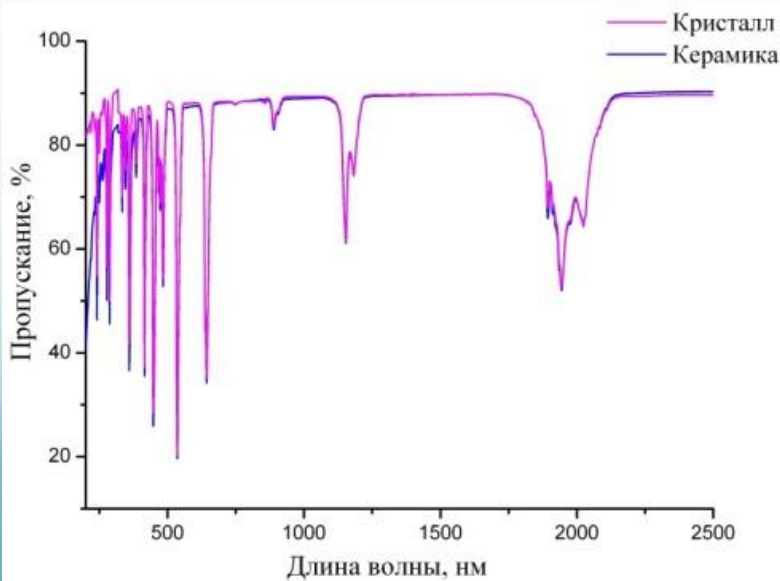
где I_0 – начальная интенсивность света

Спектроскопические характеристики



Коэффициент поглощения материала

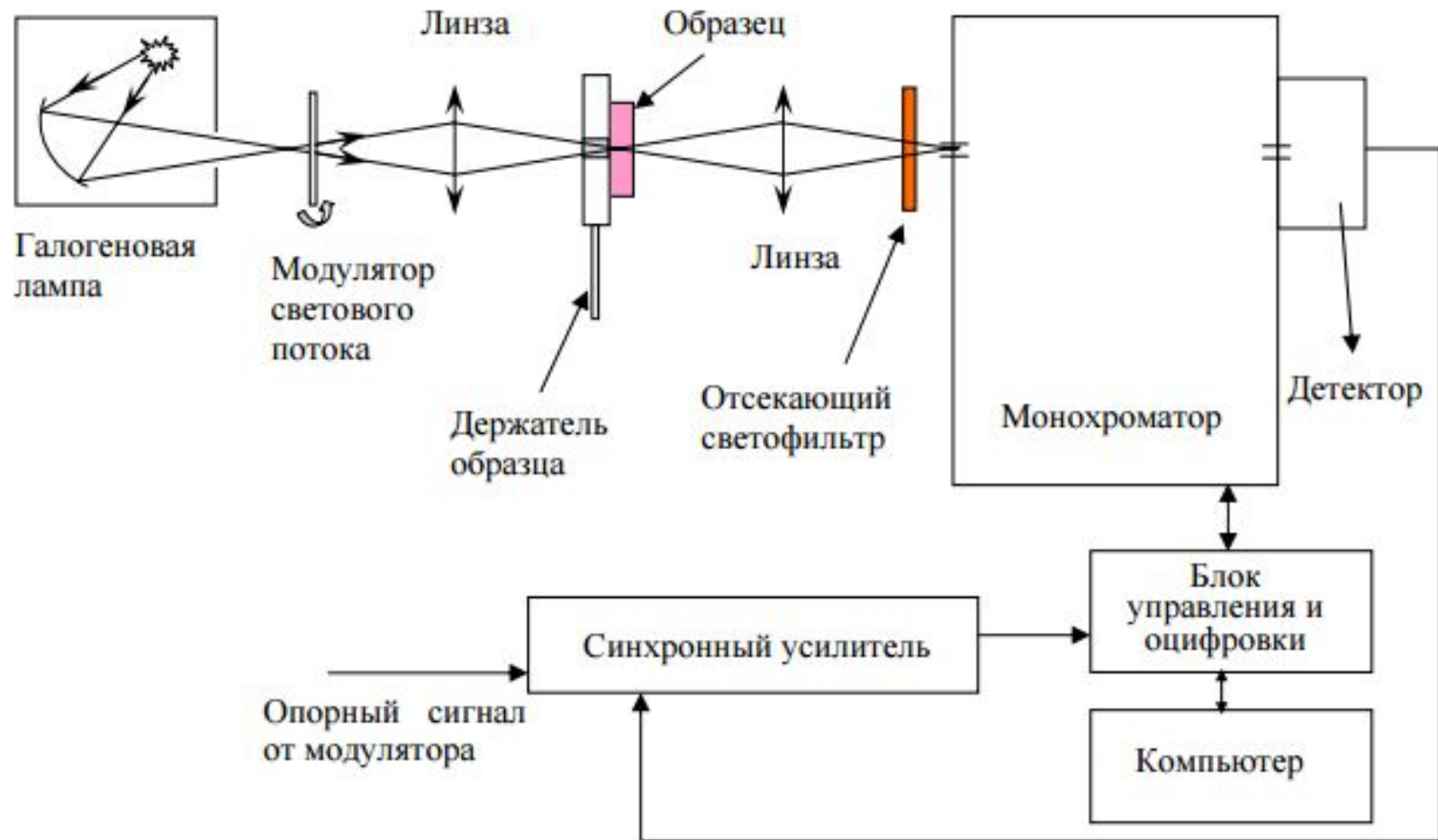
$$k = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{d}$$



Коэффициент пропускания материала

$$T = \frac{I}{I_0} 100\%$$

Принцип работы спектрофотометра



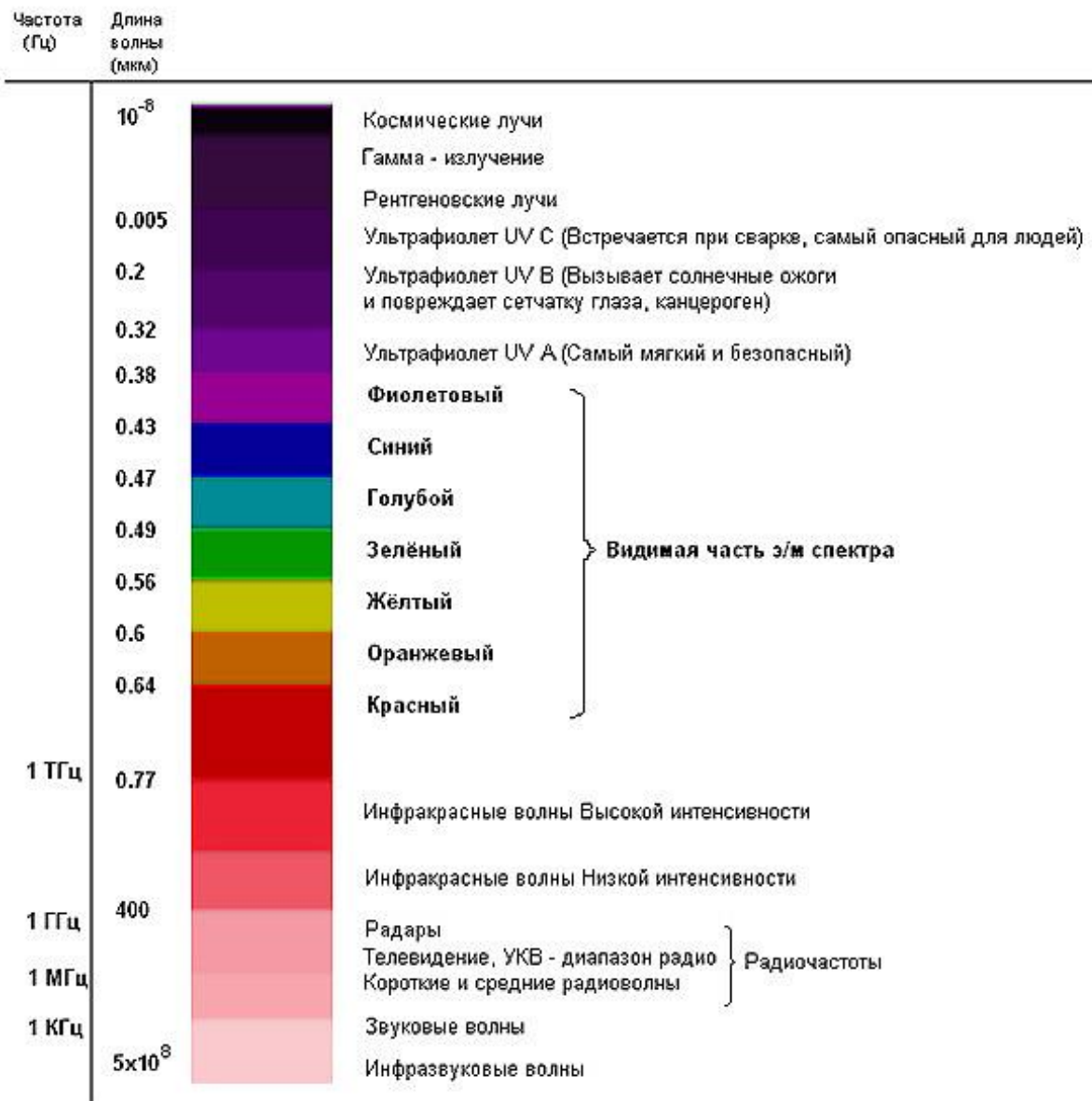
Однолучевая схема регистрации спектров поглощения

Принцип работы спектрофотометра

Свет представляет собой электромагнитные волны. Электромагнитный спектр излучения с длинами волн от $1 \cdot 10^{-11}$ до $3 \cdot 10^{10}$ см условно разбит на отдельные области. Излучения так называемой оптической области спектра простираются от ультрафиолетовой области (УФ) радиации ($\sim 1,0$ нм) до инфракрасных излучений (ИК) с длиной волны до 1 мм:

- 1. Крайний УФ диапазон 1–10 нм**
- 2. Дальнее УФ излучение 10– 200 нм**
- 3. Ближнее УФ излучение 200– 400 нм**
- 4. Видимый свет 400–780 нм**
- 5. Ближний ИК диапазон 780– $2,5 \cdot 10^3$ нм**
- 6. Среднее ИК излучение 2,5–50 мкм**
- 7. Дальнее ИК излучение 50–1000 мкм**

Шкала электромагнитного излучения



Длина волны: 1 мкм (1 μ) = 1/1000 мм

Частота: 1 Гц = число колебаний волны за секунду

Источники излучения

По характеру спектра:

- с **непрерывным** (сплошным) спектром (лампа накаливания, любое нагретое тело);
- с **линейчатым** или относительно узкополосным спектром (лазеры, некоторые газоразрядные лампы, полупроводниковые светодиоды);

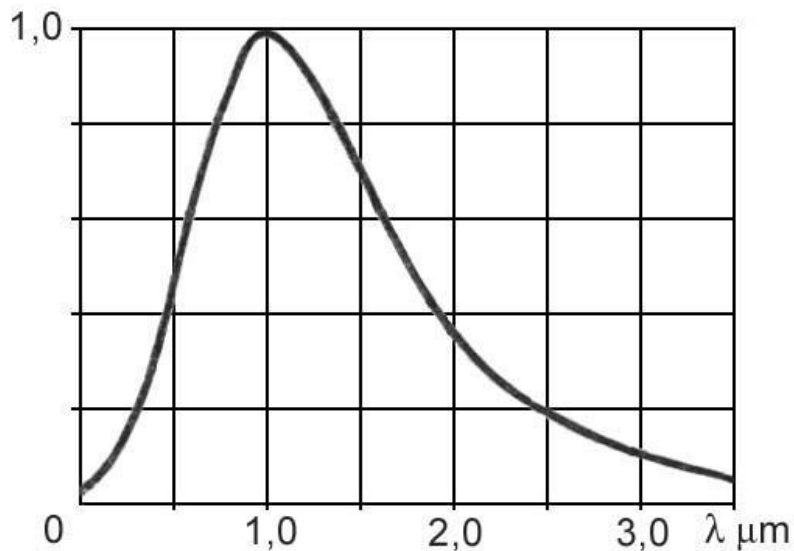
По диапазону излучения:

- инфракрасные;
- источники видимого излучения;
- ультрафиолетовые;

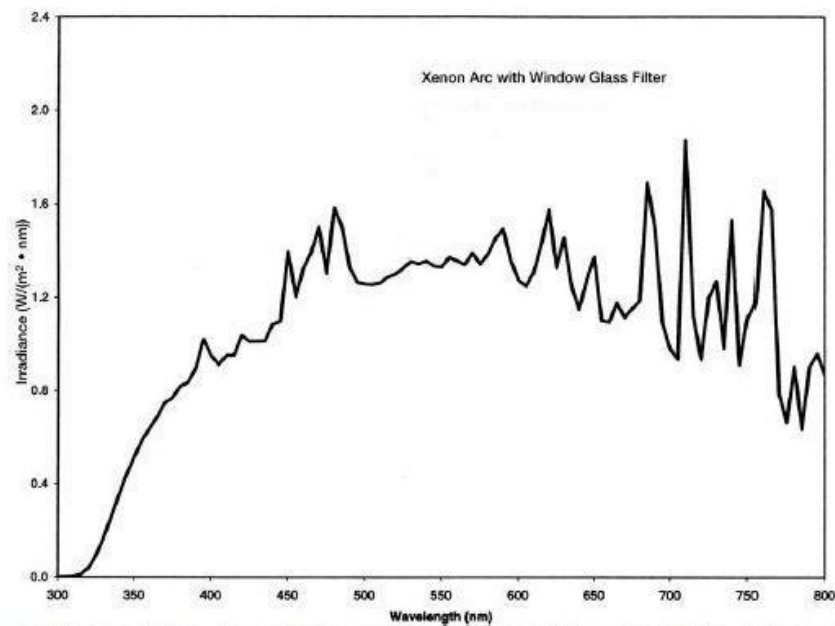
По длительности излучения:

- источники **непрерывного** действия. Излучение непрерывного источника может быть промодулировано в случае применения синхронного детектирования;
- **импульсные** источники;

Источники излучения



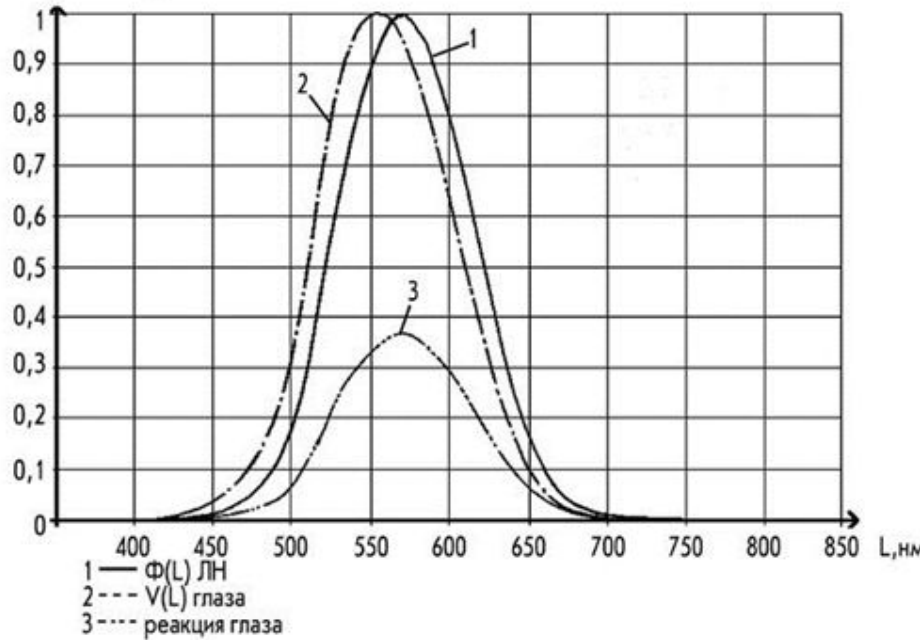
**Вольфрамовая лампа
накаливания**



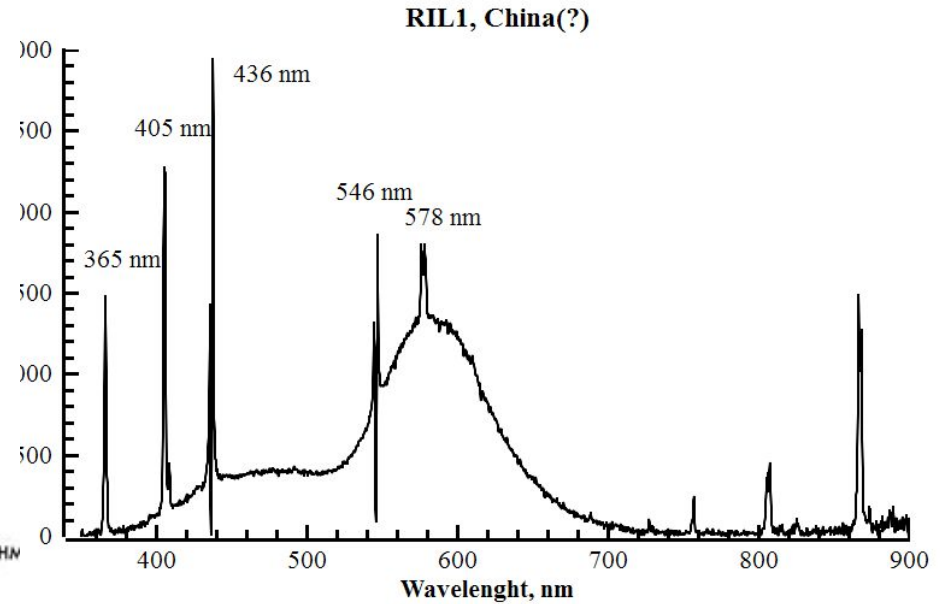
Ксеноновая лампа – 300-700 нм

Водородная лампа – 170-300 нм

Источники излучения



Галогенная лампа



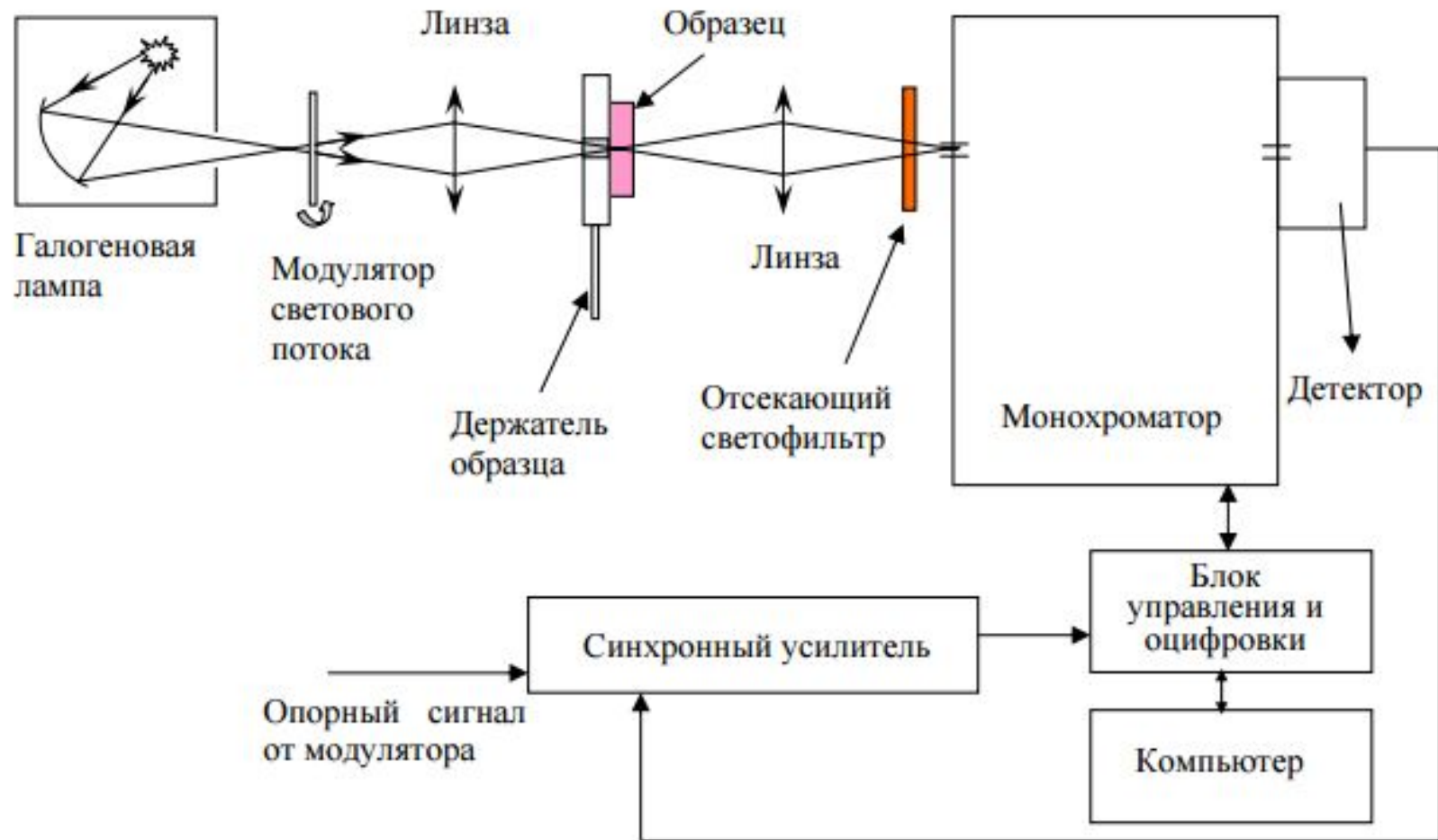
Ртутная лампа

Спектральные приборы

Спектральными приборами или спектрометрами называют оптические приборы, служащие для анализа спектра электромагнитного излучения оптического диапазона. Под спектром в данном случае понимают зависимость интенсивности света от длины волны λ или энергии фотонов.

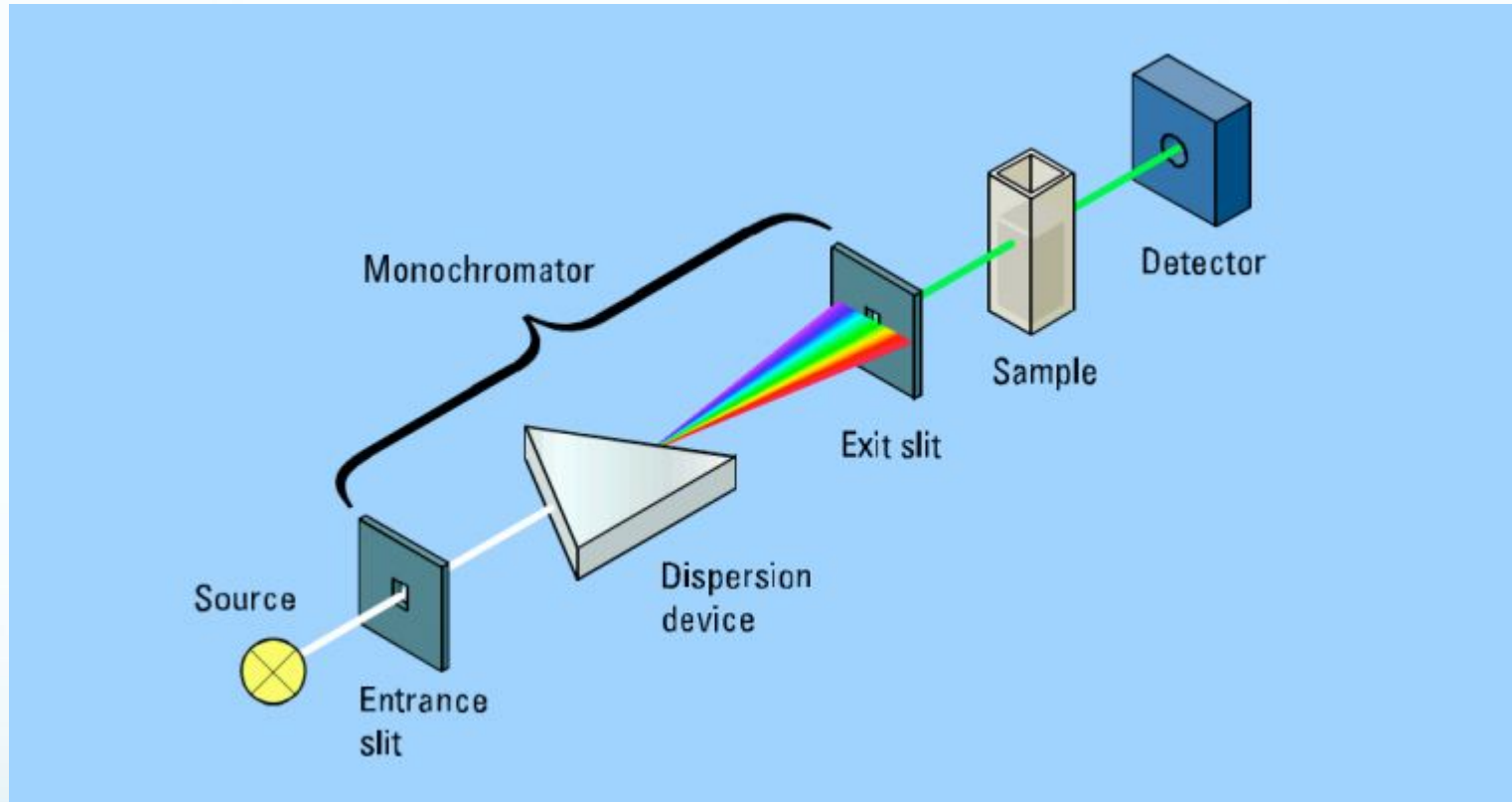
Спектрометры можно разделить на две основные группы: **диспергирующие** и **недиспергирующие**. В **диспергирующих** спектрометрах происходит пространственное разделение излучения разных длин волн с помощью так называемых диспергирующих элементов. Диспергирующими элементами обычно служат **спектральные призмы** (используется явление дисперсии показателя преломления) или **дифракционные решетки** (используется явление дифракции света на периодической структуре).

Принцип работы спектрофотометра



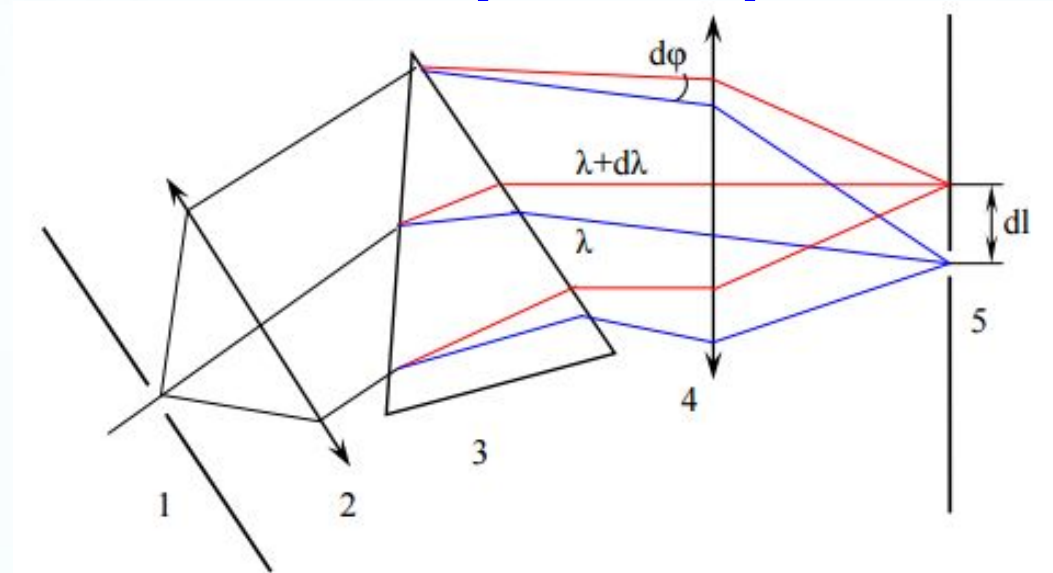
Однолучевая схема регистрации спектров поглощения

Принцип работы спектрофотометра



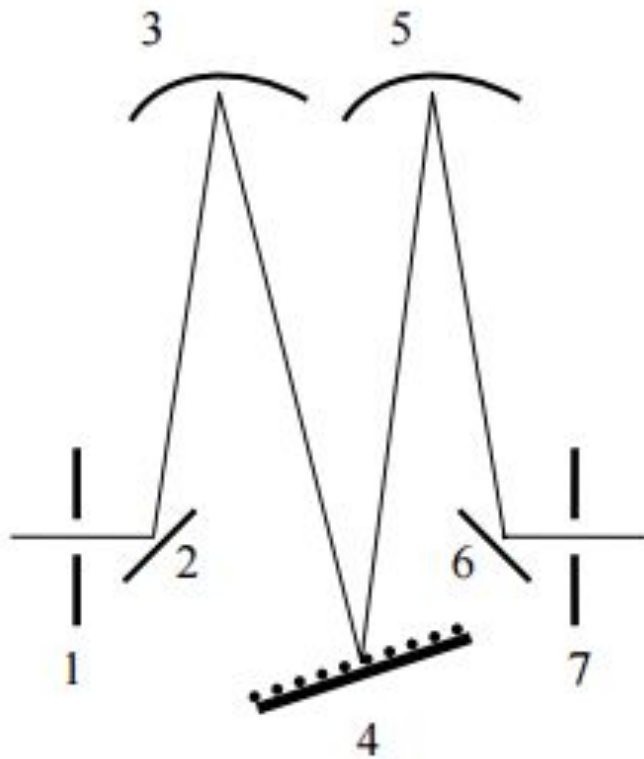
Однолучевая схема регистрации спектров поглощения

Принципиальная схема призмного монохроматора



Излучение фокусируется на входную щель 1 монохроматора. Входная щель находится в фокальной плоскости коллимирующей линзы 2. На диспергирующий элемент (призму 3) падает параллельный пучок лучей. Из-за зависимости коэффициента преломления материала призмы от длины волны излучения $n(\lambda)$ лучи света с разными длинами волн 5 выходят из призмы под разными углами и фокусируются линзой объектива 4 в разных точках на ее фокальной плоскости. В этой плоскости расположена выходная щель 5 монохроматора, которая выделяет излучение, принадлежащее узкому интервалу длин волн. При повороте призмы по отношению к падающему пучку света меняется длина волны излучения, попадающего в выходную щель. Таким образом, осуществляется сканирование спектра.

Принципиальная схема дифракционного монохроматора



Оптическая схема решеточного монохроматора. 1 – входная щель; 2, 6 – плоские зеркала; 3,5 – вогнутые зеркала; 4 – дифракционная решетка; 7 – выходная щель

Основное уравнение дифракции:
 $d \sin(\varphi) = n\lambda$

d – период решетки; φ – угол между нормалью к плоскости решётки и направлением на дифракционный максимум;

В дифракционных (решеточных) монохроматорах диспергирующим элементом является дифракционная решетка. На рис. приведена оптическая схема монохроматора SP-500 (Acton Research Corp., США), или схема Черни-Тернера (она аналогична схеме отечественного монохроматора МДР-2 и ряда других).

Типы приемников излучения

Приёмники излучения подразделяются *на* **квантовые (фотоэлектронные)** и **тепловые**.

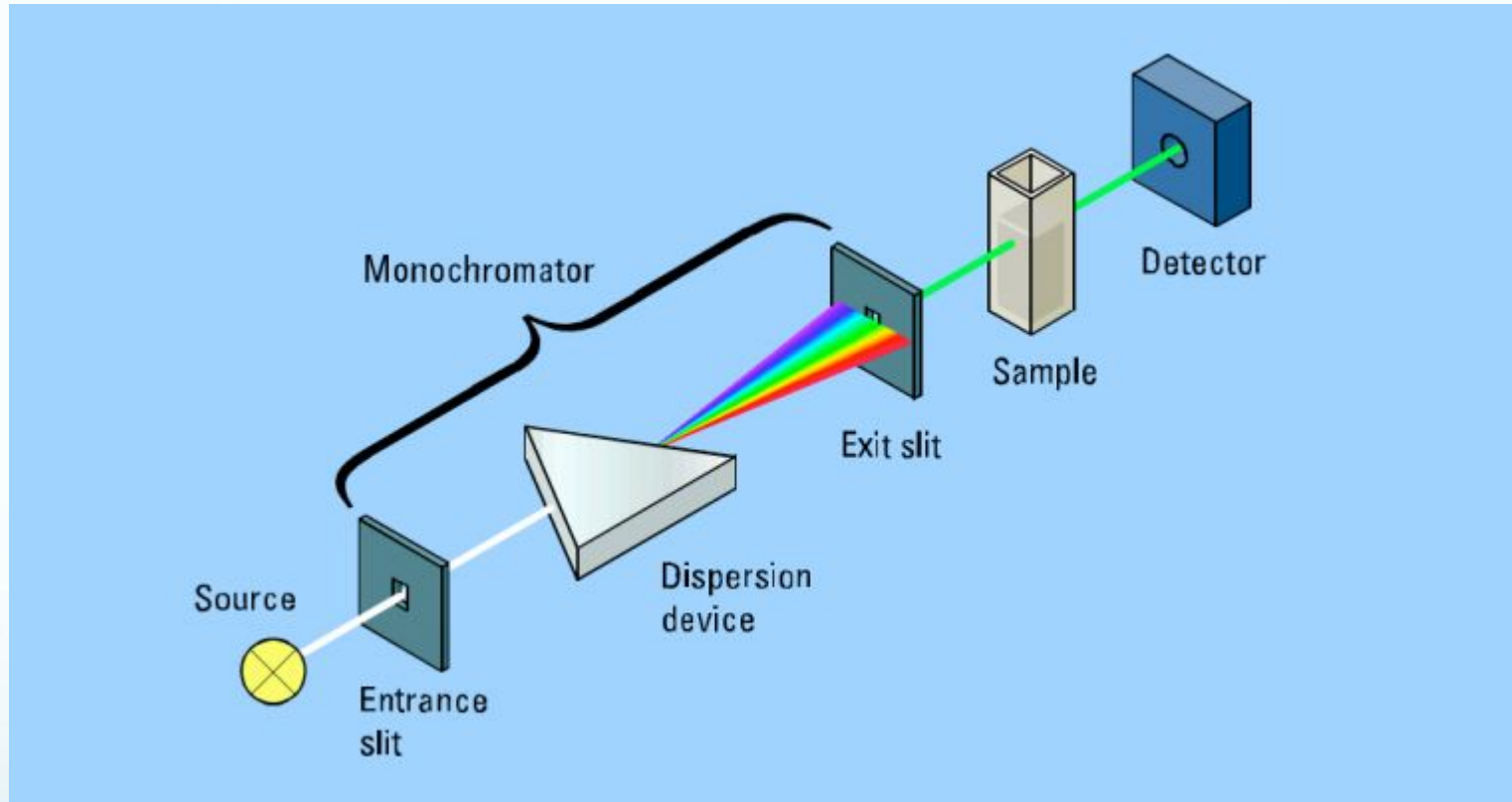
Тепловые приёмники основаны на преобразовании части энергии падающего излучения в тепловую энергию, которая затем преобразуется в электрический сигнал. Преобразование происходит за счёт термоэлектрического эффекта, изменения сопротивления при нагревании рабочего тела детектора, оптико-акустического эффекта, пироэлектрического эффекта и ряда других.

В квантовых (фотоэлектронных) детекторах используются различные виды фотоэффектов. Такие детекторы подразделяются на:

- **детекторы с внешним фотоэффектом**: фотоэлектронные умножители (ФЭУ), вакуумные фотоэлементы, широкополосные лампы бегущей волны с фотокатодом, узкополосные СВЧ-фотоэлементы, электронно-оптические преобразователи и др.;

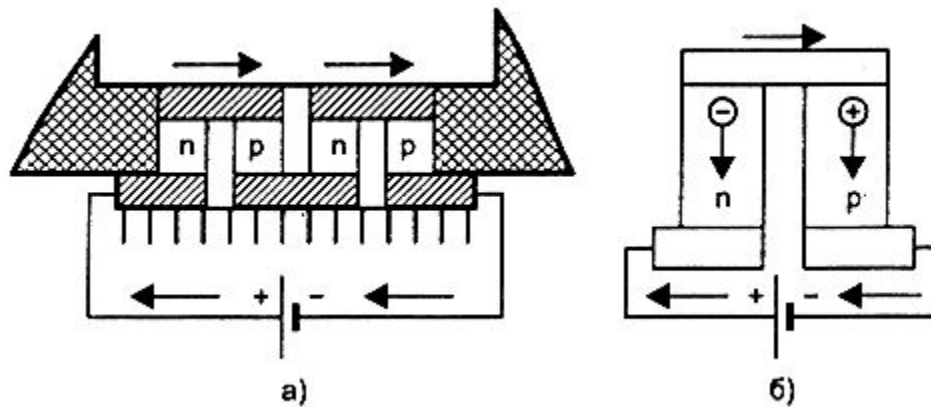
- **детекторы с внутренним фотоэффектом**: фоторезисторы, приемники с p-n переходом (фотодиод), фотодиоды с p-i-n – структурой, фотодиоды Шоттки, фотодиоды с гетероструктурой, лавинные фотодиоды, фототранзисторы, фототиристоры, составные фототранзисторы, фотоприемники с зарядовой связью (ПЗС) и матрицы на их основе.

Принцип работы спектрофотометра

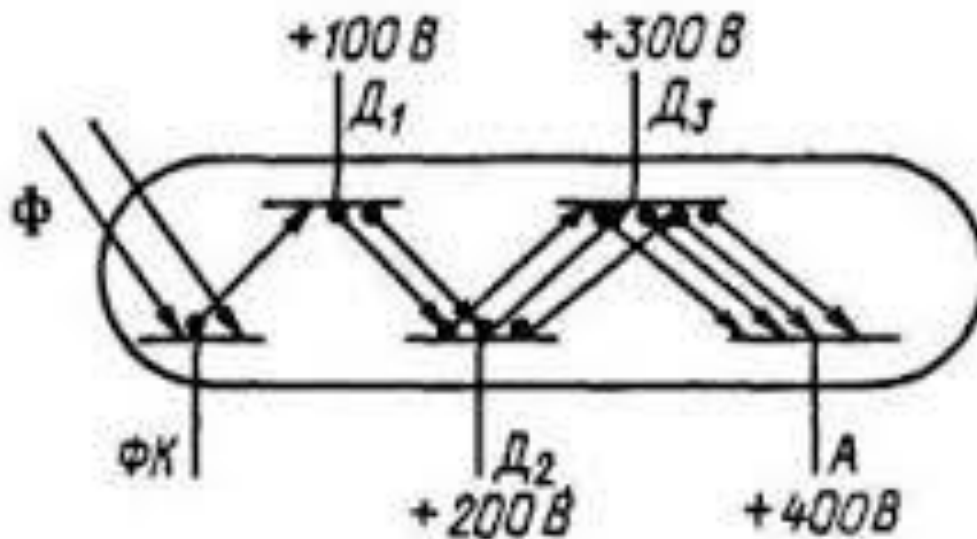


Однолучевая схема регистрации спектров поглощения

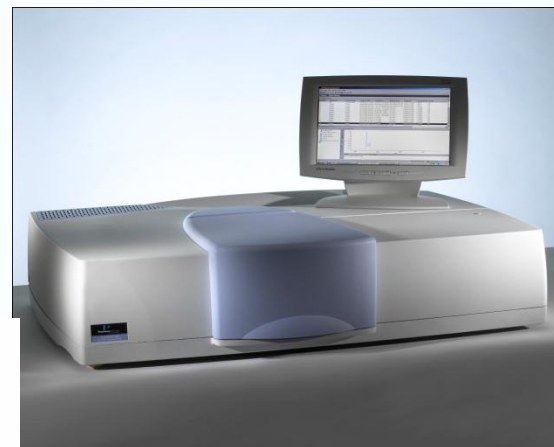
Принцип работы Термоэлемента



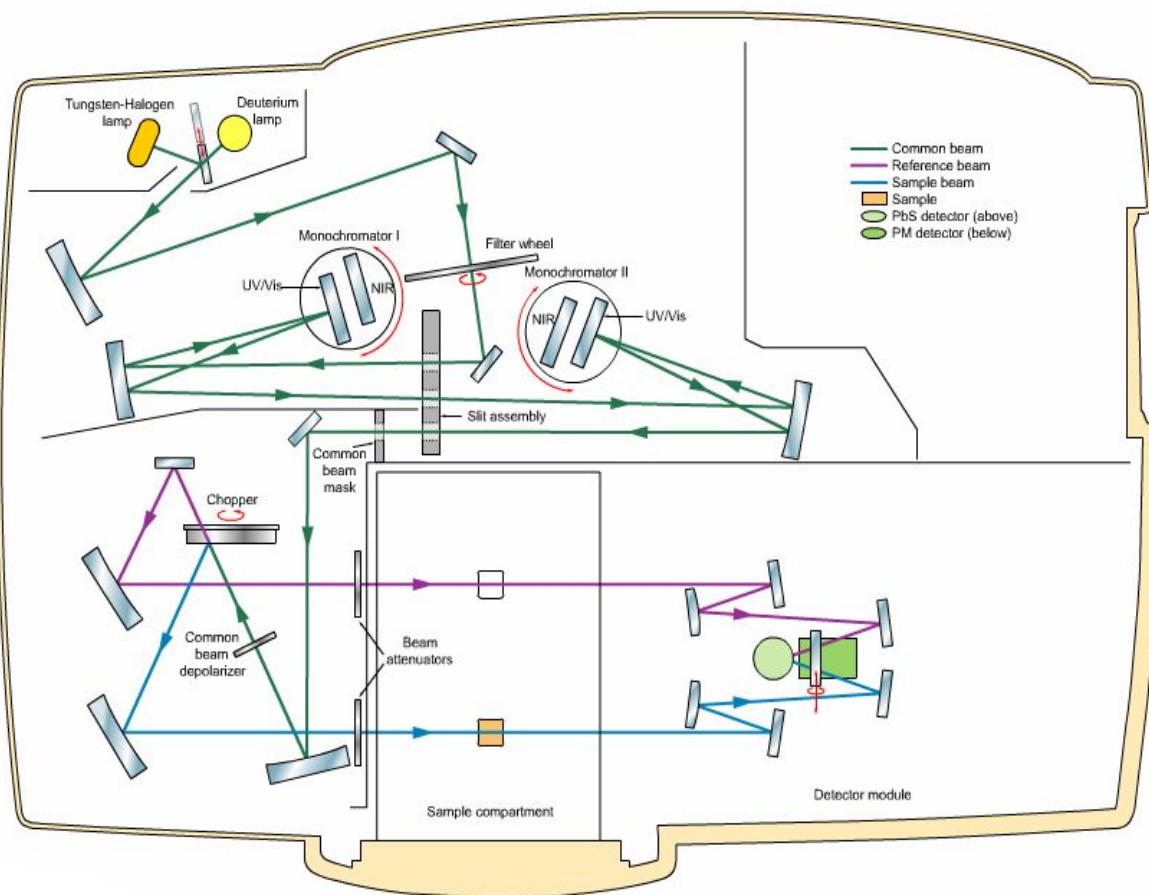
Принцип работы ФЭУ



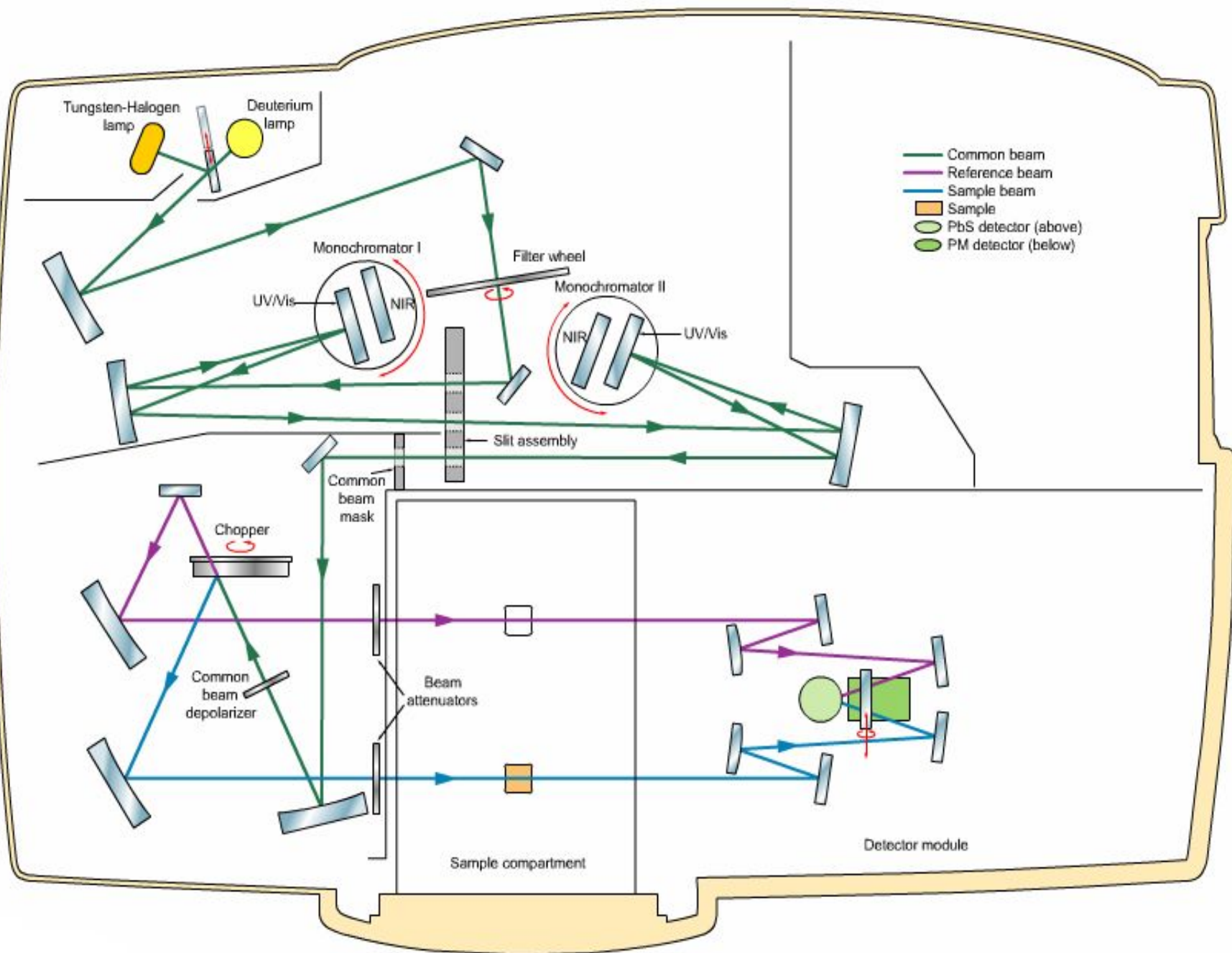
Perkin Elmer Lambda 950 Spectrophotometer



Внешний вид



Оптическая схема прибора



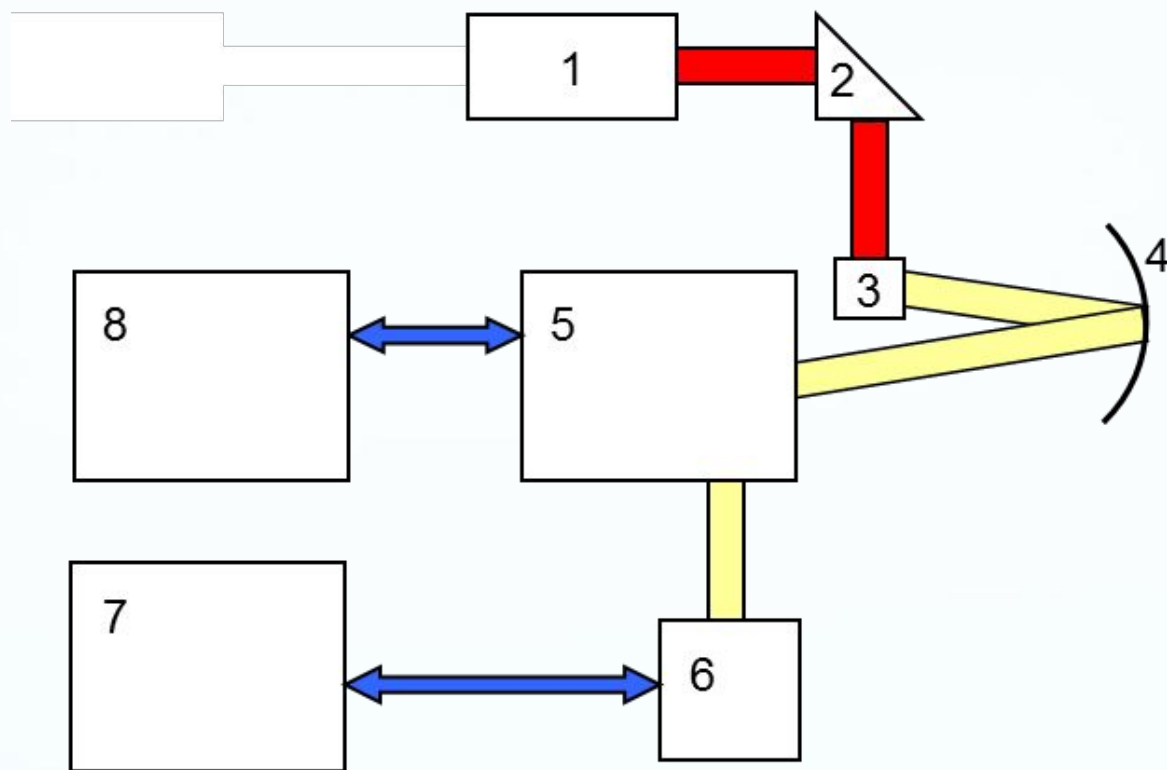
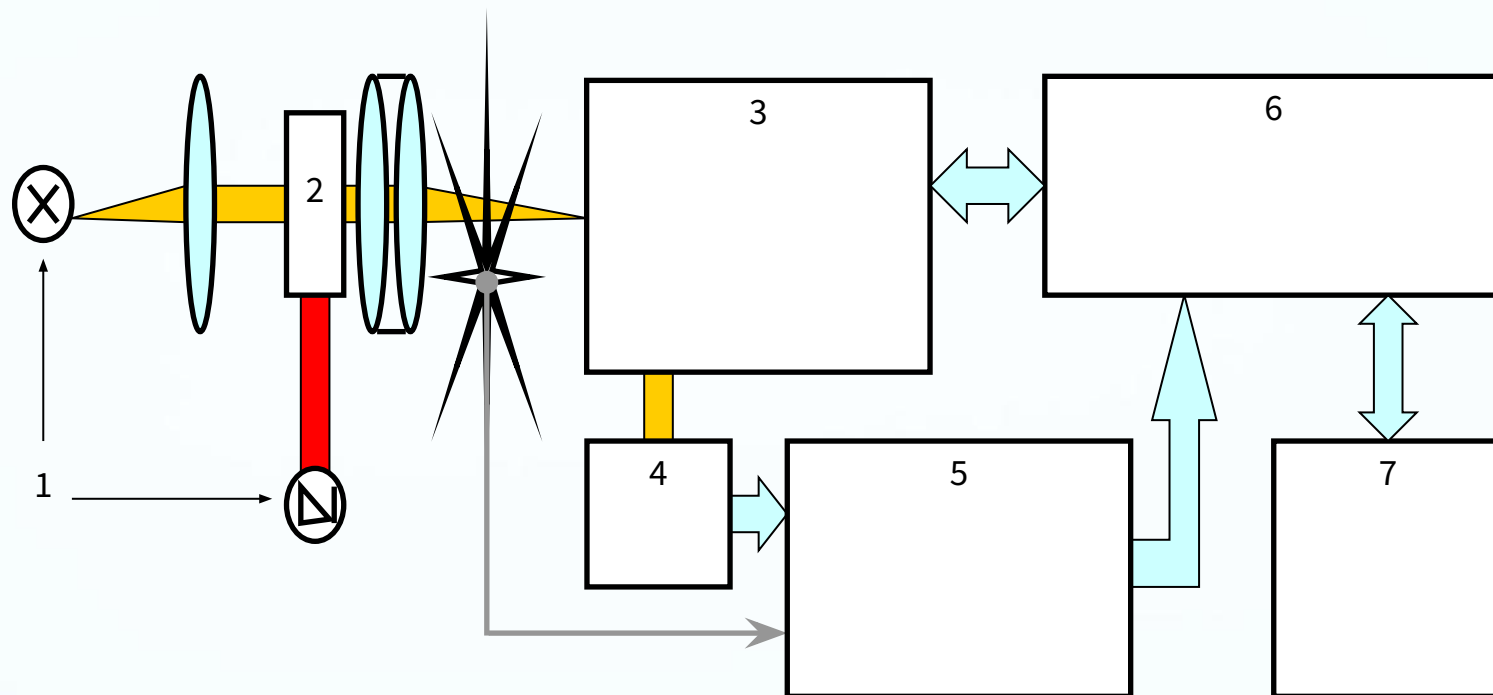


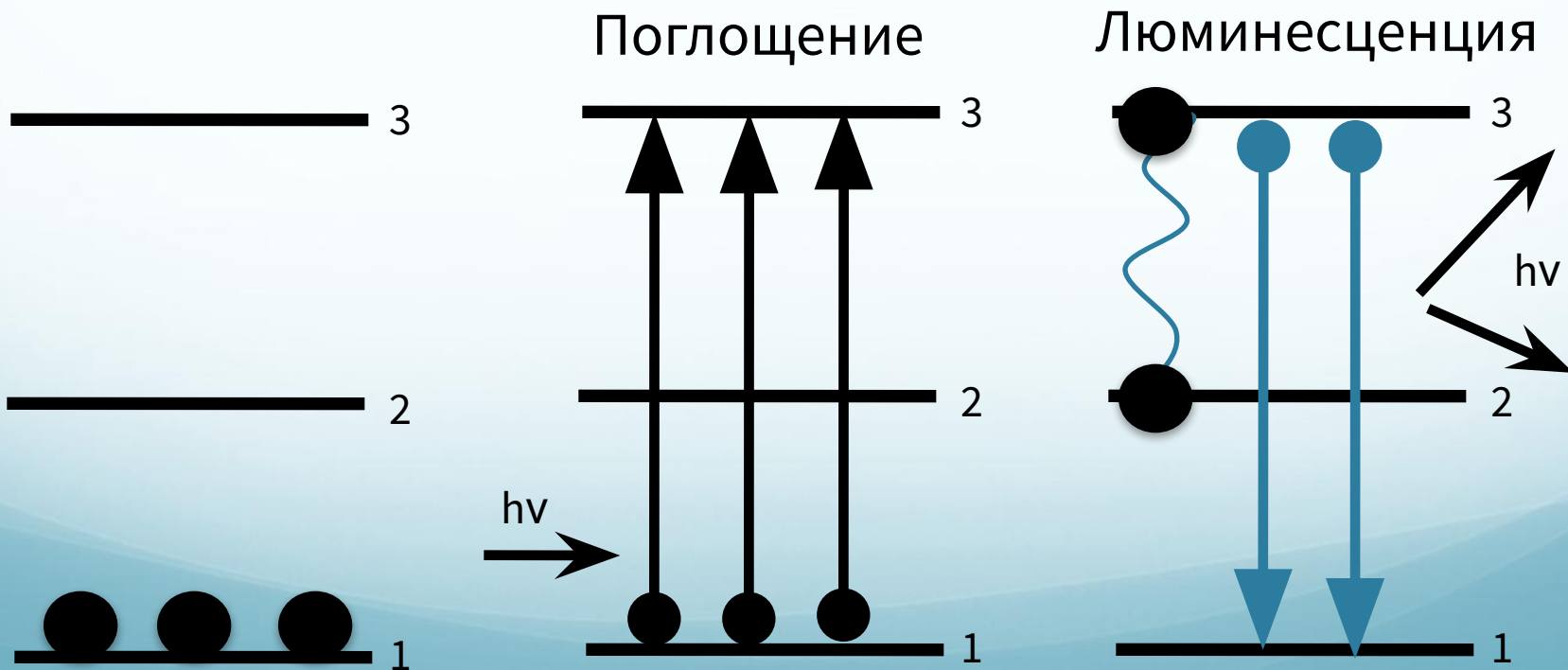
Рисунок 2.19 - Блок-схема установки для проведения исследований кинетики затухания люминесценции с различных уровней ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $CaF_2:Tm$, $CaF_2:Ho$: 1-источник возбуждения, 2-система призм, 3-исследуемый образец, 4-сферическое зеркало, 5-монохроматор МДР-23, 6-фотоприемник, 7-цифровой осциллограф, 8-ПК



Установка состоит из источника излучения (1), исследуемого образца (2), монохроматора МДР-23 (3), фотоприемника (4), синхронного усилителя SR-810 (5), блока управления (6) и персонального компьютера (7) [92]. Погрешность при проведении спектрально-люминесцентных измерений с помощью установки на базе монохроматора МДР-23 не превышала 10%.

Люминесценция

Свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное, называется люминесценцией.



Люминесценция

Свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное, называется люминесценцией.

Чем отличается Люминесценция от явлений Рассеяния и Отражения света ???

Классификация люминесценции

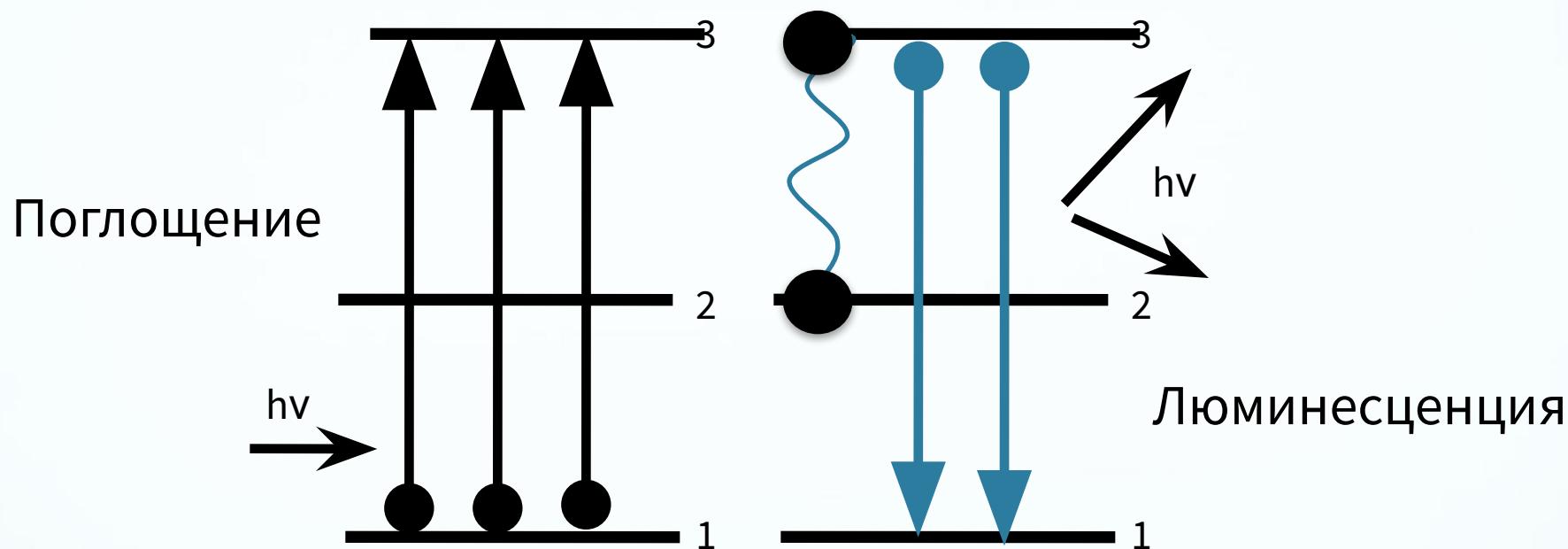
Продолжительность процесса излучения:

- 1) **Флуоресценция** – мгновенно (10^{-9} с) затухающее свечение после прекращения возбуждения
- 2) **Фосфоресценция** – свечение, которое продолжатеся заметный промежуток времени ($\geq 10^{-6}$ с)

Виды возбуждения:

- 1) **Фотолюминесценция** – возбуждение световыми квантами
- 2) **Катодолюминесценция** – катодные лучи
- 3) **Рентгенолюминесценция** – рентгеновские лучи
- 4) **Радиолюминесценция** – продукты радиоактивного распада, космические лучи
- 5) **Электролюминесценция** – электрическое поле
- 6) **Хемилюминесценция** – энергия химической реакции

Энергетический и квантовый выход люминесценции



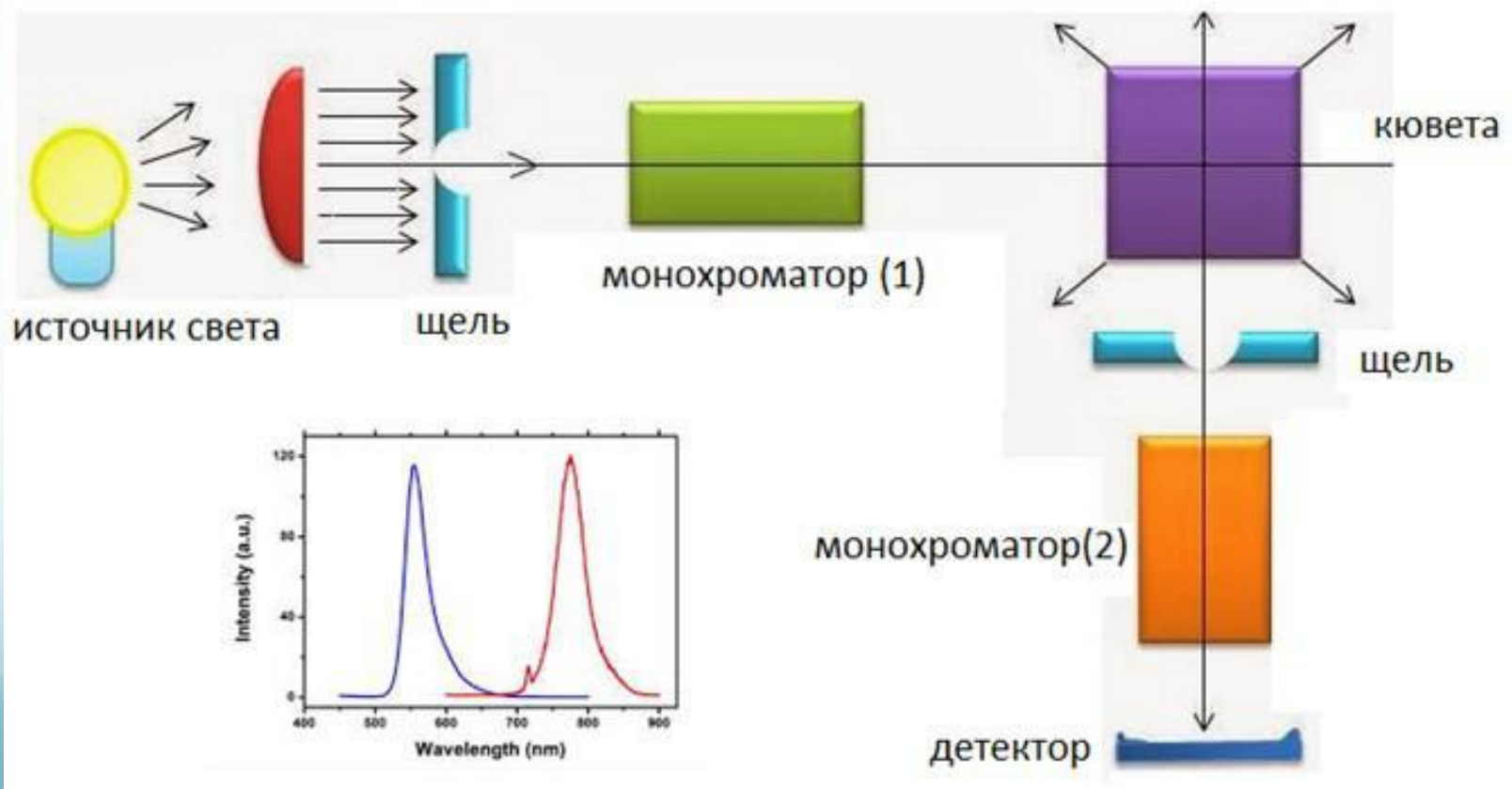
Фотолюминесценция возникает за счет поглощаемой энергии возбуждающего света. Однако лишь часть ее превращается в энергию люминесценции. Эффективность этого процесса принято характеризовать выходом люминесценции. Различают энергетический и квантовый выход люминесценции.

$V_{\text{ЭН}} = E_{\text{л}} / E_{\text{п}}$ – **энергетический** выход люминесценции

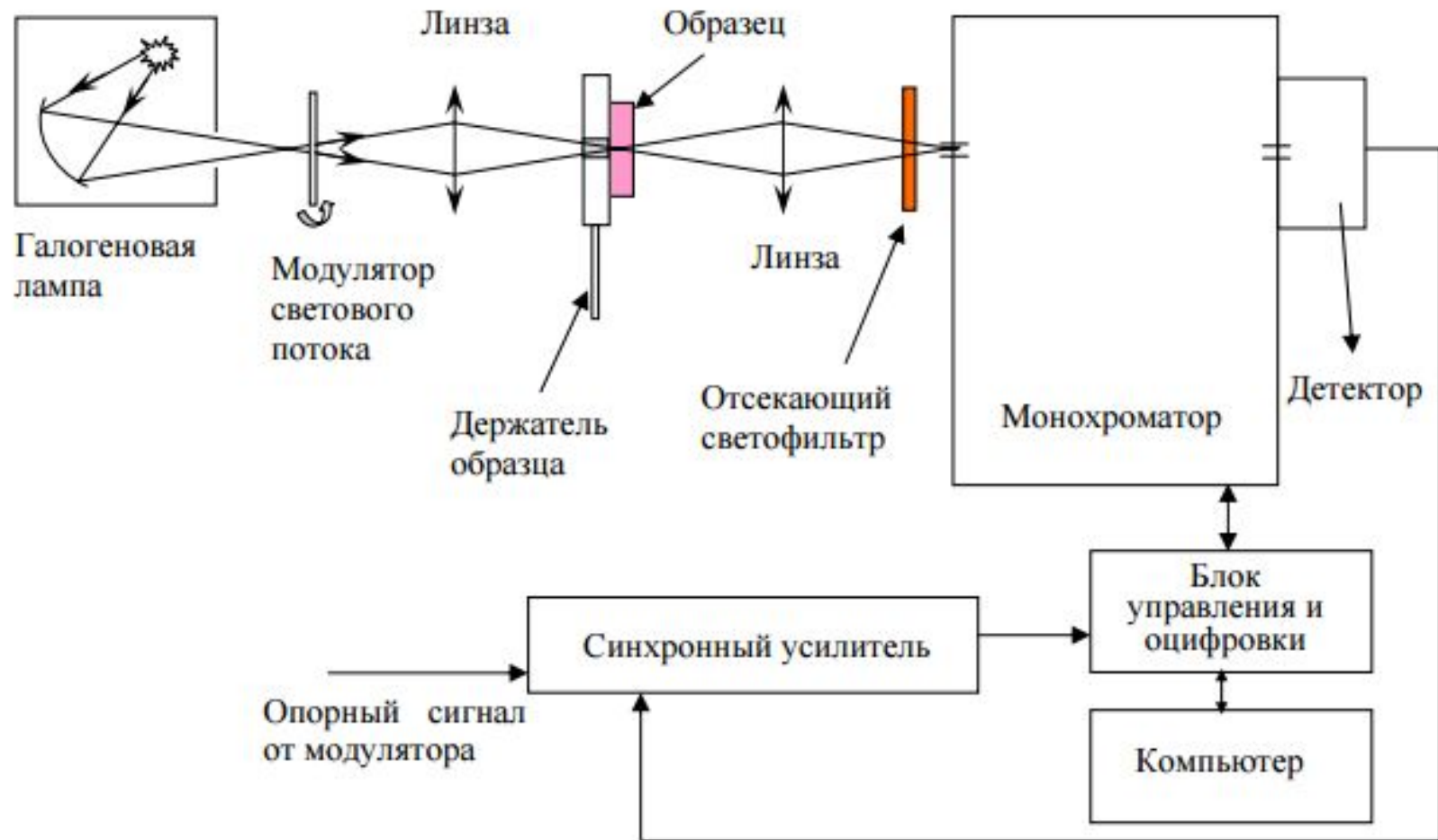
$V_{\text{ЭКВ}} = N_{\text{л}} / N_{\text{п}}$ – **квантовый** выход люминесценции

Измерение спектров люминесценции

Спектр люминесценции – это функция распределения излучающей веществом энергии по длинам волн или частотам



Принцип работы спектрофотометра



Коррекция спектров люминесценции.

Метод эталонной лампы.

В качестве **эталонной лампы** используется вольфрамовая лампа накаливания, лампа ТРШ 1045-2200 с известной цветовой температурой.

Цветовая температура – это температура абсолютно черного тела, при которой распределение энергии в его спектре совпадает с распределением энергии в спектре лампы.

Коррекция спектров люминесценции.

Метод эталонной лампы.

1) Измеряем спектр излучения калибровочной лампы с известной цветовой температурой

2) Строим по формуле Планка график излучения абсолютно черного тела

$$\varepsilon = \frac{2\pi c^2}{\lambda^5} \frac{h}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1}$$

3) Определяем чувствительность регистрирующей системы

$$K(\lambda) = I_{\text{наб}}(\lambda) / I_{\text{эт}}(\lambda)$$

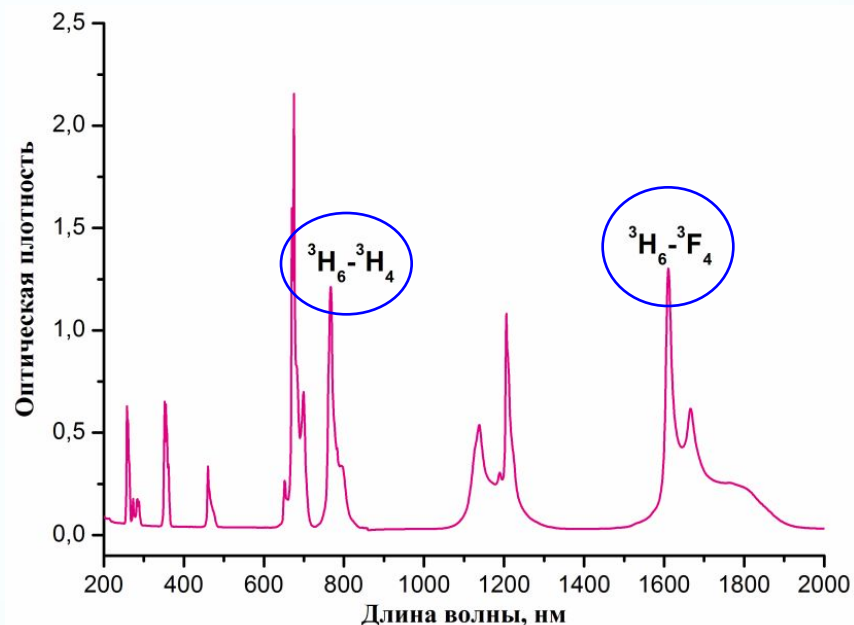
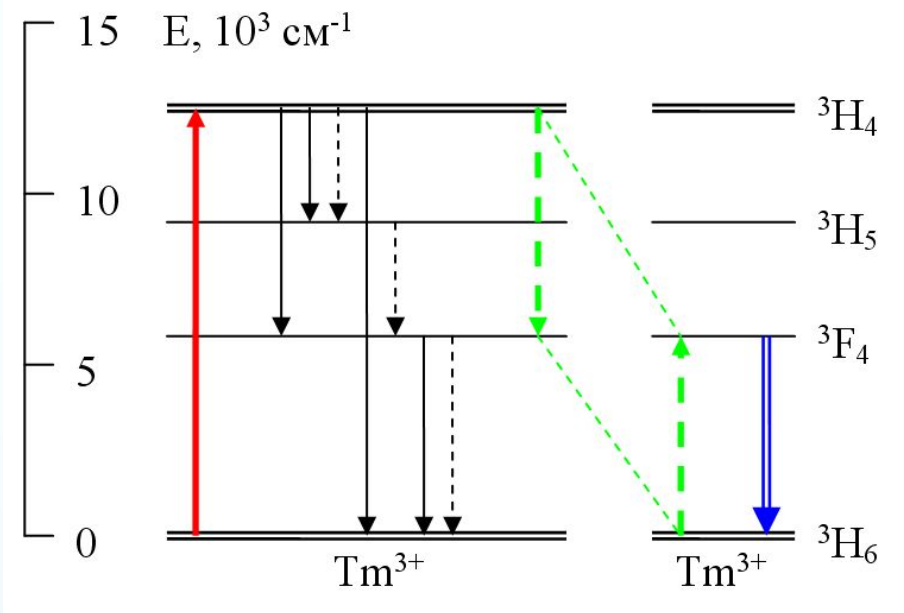
4) Корректируем спектры люминесценции

$$I_{\text{ист}}(\lambda) = I_{\text{изм}}(\lambda) / K(\lambda)$$

Литература

- Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. 1989 г.
- Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия
- В.И. Малышев. Введение в экспериментальную спектроскопию. 1979.
- Пржеvusкий А.К., Никоноров Н.В. Конденсированные лазерные среды - Санкт-Петербург: , 2009.
- Звелто О. Принципы лазеров. 2008.
- Айхлер Ю., Айхлер Г.И. Лазеры. Исполнение, управление, применение. 2008.

Спектроскопические характеристики монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$



Накачка на уровень $^3\text{H}_4$

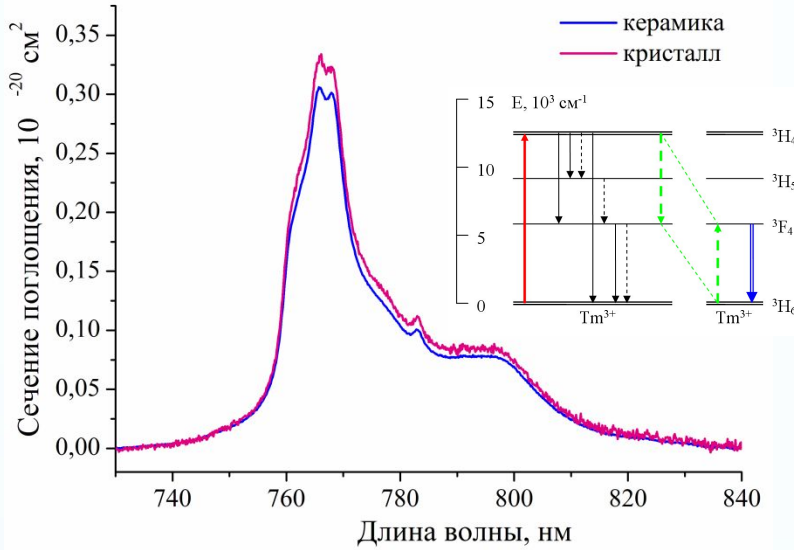
Внутрицентровая релаксация ионов Tm^{3+}

Процесс кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$)

Генерация на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$

Спектр поглощения керамики $\text{CaF}_2: 4.2 \text{ mol. \% Tm}$ в области от 200 нм до 12 μm

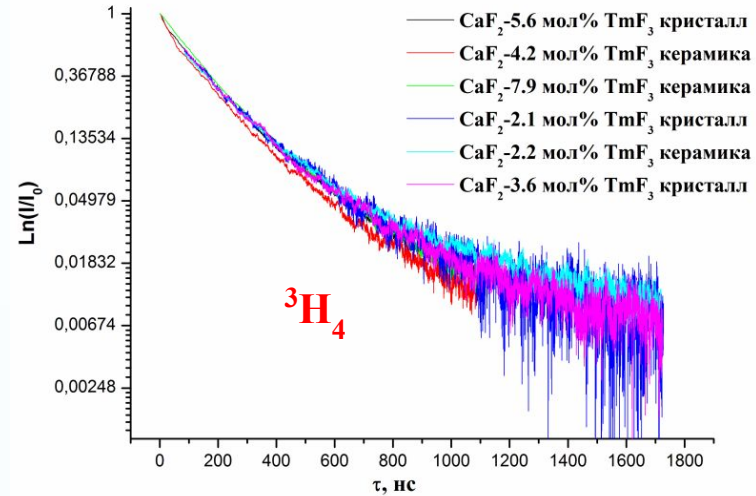
Спектроскопические характеристики монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$



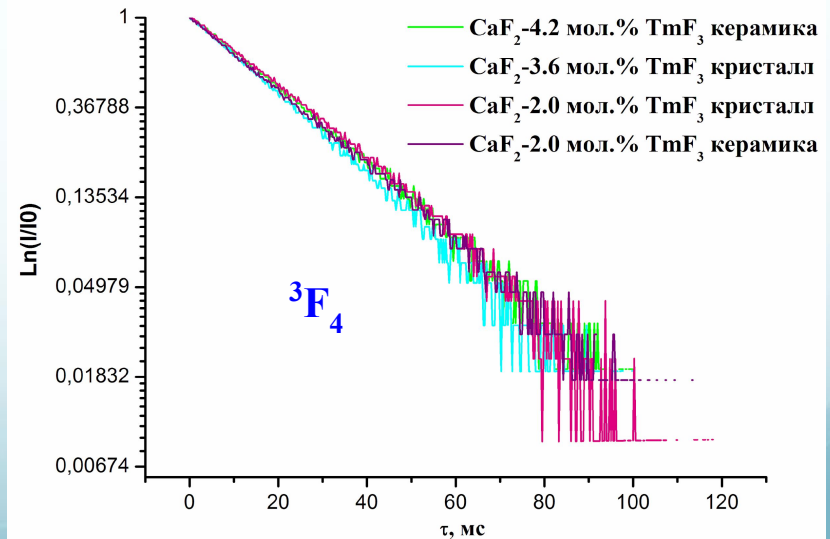
Спектр поглощения в единицах сечения для керамики $\text{CaF}_2:4.2 \text{ мол\% Tm}$ и монокристалла состава $\text{CaF}_2:3.6 \text{ мол\% Tm}$, при $T=300 \text{ K}$, переход ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$.

	τ_{3F4} , мс (exp)
$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (кристалл)	21
$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (кристалл)*	17.4
$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (керамика)	23

•P. Camy, J.L. Doulan, S. Renard et al. //Optics Communications 236 (2004), 395-402



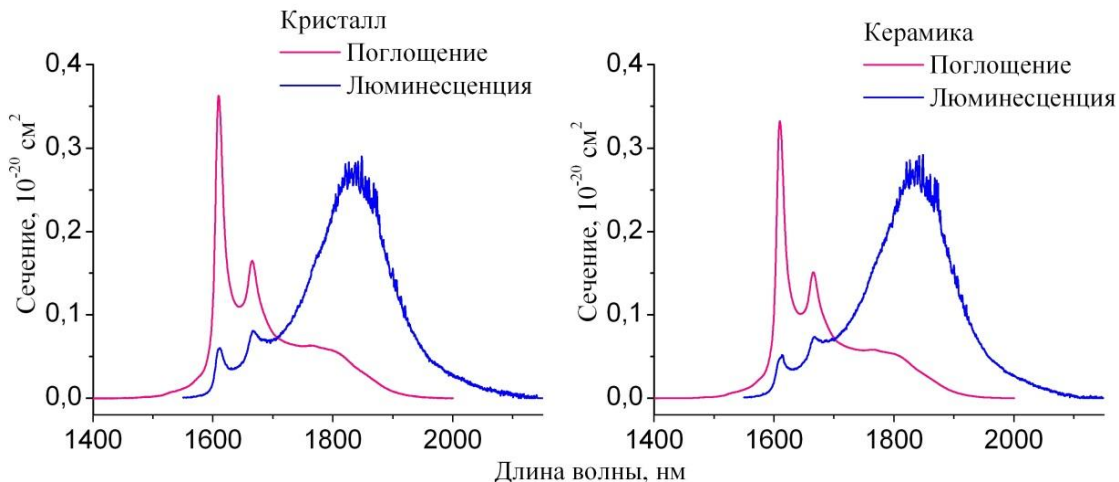
Кинетика затухания люминесценции с уровня ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} для монокристаллов и керамики составов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\lambda_{\text{изл}}=760 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}}=10 \text{ нс}$,



Кинетика затухания люминесценции с уровня ${}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} , $\lambda_{\text{рег}}=1866 \text{ нм}$

Люминесцентные свойства монокристалла и керамики

CaF₂:Tm

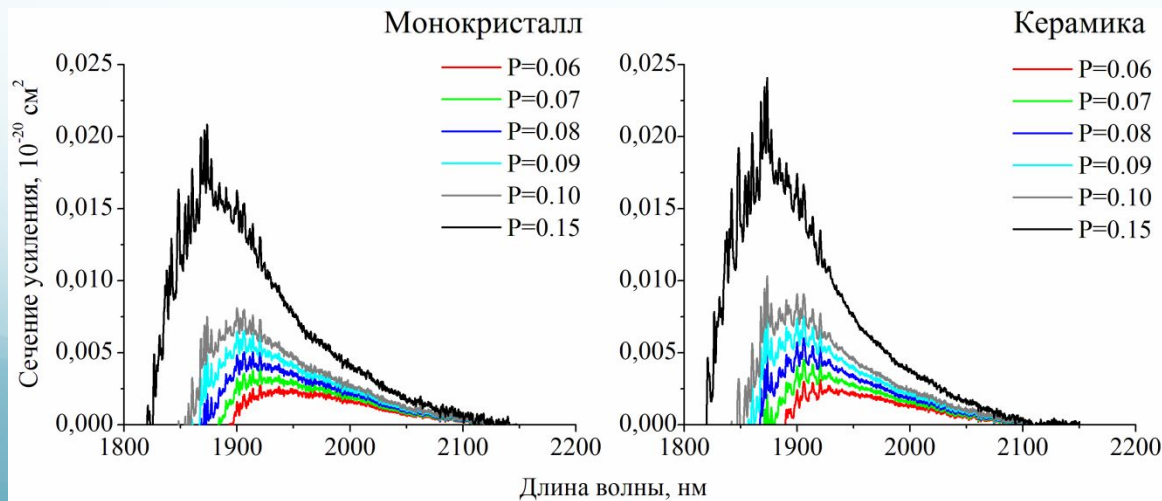


Спектры поглощения и люминесценции для кристалла CaF₂:3.6мол.%Tm и керамики CaF₂:4.2мол.%Tm, переход ³H₆ ↔ ³F₄, T=300 K

Формула Фухтбауэра-Ладенбурга:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c \tau_R n^2 \left[\int I(\lambda) \lambda d\lambda \right]}$$

$$\sigma_{gain}(\lambda) = P\sigma_{em}(\lambda) - (1-P)\sigma_{abs}(\lambda)$$



Спектральная зависимость сечения усиления $\sigma_y(\lambda)$ переход ³F₄ → ³H₆ для кристалла CaF₂:3.6мол.%Tm и керамики CaF₂:4.2мол.%Tm

Генерационные свойства монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

- Источник накачки: линейка лазерных диод IPG Photonics с волоконным выходом (60 Вт максимальная мощность; $\lambda_{\text{возб}} = 798 \text{ нм}$).
- Диаметр волокна: $400 \mu\text{m}$
- Размер элемента: $3 \times 3 \times 5 \text{ мм}$
- Длина резонатора: $\sim 15 \text{ мм}$
- Входное зеркало: $T > 90\% @ 800 \text{ нм}$
- Выходное зеркало: $T = 7.4\% @ 1900 \text{ нм}$
- Температура: $\sim 18^\circ\text{C}$

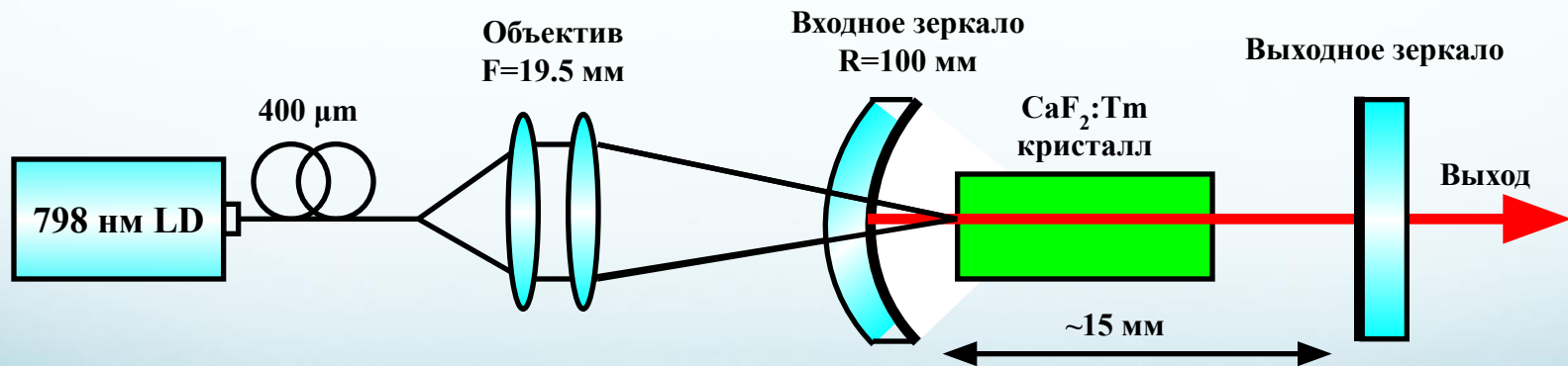
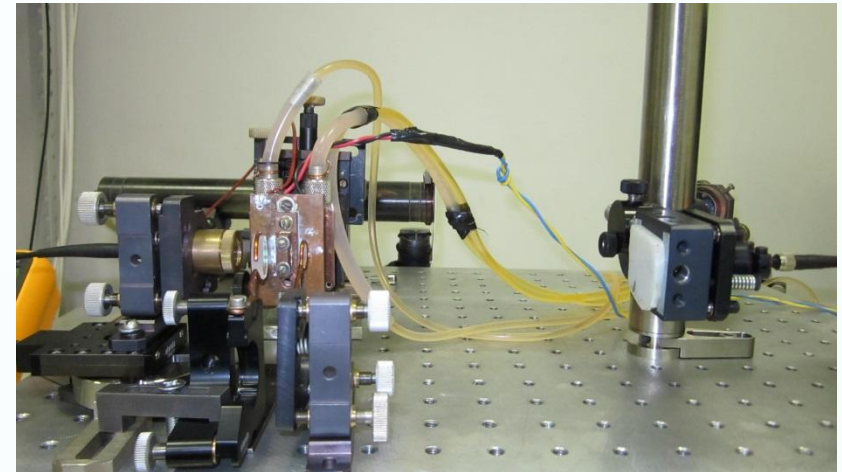


Схема генерационного эксперимента