

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет
імені Івана Франка

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
З МОЛЕКУЛЯРНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ І ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ
II частина

для студентів спеціальності 7.070101
спеціалізація “Оптика і спектроскопія”

Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2004

Рекомендовано до друку
кафедрою експериментальної
фізики
протокол № 20 від
21.03. .2000р.

Уклали: Крочук Ананій Савич
Підзирайло Микола Степанович
Хапко Зінон Андрійович
Антоняк Олег Тарасович

Редактор:

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З МОЛЕКУЛЯРНОЇ
СПЕКТРОСКОПІЇ І ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ
II частина
для студентів спеціальності 7.070101
спеціалізація “Оптика і спектроскопія”

Підпис. до друку _____ 2004. Формат 60x84/16. Папір друк. Друк офсет.
Умовн. друк. арк. 3,0. Тираж 100 прим.

Видавничий центр Львівського національного університету
імені Івана Франка

ВСТУП

При підготовці до видання навчально-методичної розробки “Лабораторні роботи з молекулярної спектроскопії і люмінесценції” (7-9 семестр) ставились два завдання. По-перше, глибоко вивчити дане фізичне явище, для чого викладено повний теоретичний матеріал і приведена методика вимірювання експериментальних результатів з метою одержання реальних параметрів кристалів, молекул чи йонів. Друге завдання – забезпечити можливість вироблення навиків дослідницької роботи студентом.

У II частині цієї розробки описано 4 лабораторні роботи, що виконуються студентами 4-го і 5-го курсів фізичного факультету спеціальності 7.070101 (спеціалізація “Оптика і спектроскопія”). Кожна робота має самостійний характер, відображає певний розділ теоретичного курсу і розрахована на виконання досліджень на високому експериментальному рівні. При підборі загальнотеоретичних викладок і практичних вправ враховувались інтереси тих студентів, які захочуть творчо підійти до використання методики вимірювань, чи дослідження даного явища на інших об’єктах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

ВИВЧЕННЯ РЕЗОНАНСНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ І ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОНСТАНТ МОЛЕКУЛИ ЙОДУ

Мета роботи: Одержання спектра люмінесценції парів йоду і обчислення молекулярних констант на основі експериментально вимірених частот резонансних ліній молекули йоду для ангармонічного осцилятора.

Прилади: спектрограф ДФС-8, генератор дуги ДГ-1, спектропроектор ДСП-1, вимірювальний мікроскоп УИМ-21.

5.1. Теорія резонансної люмінесценції двоатомних молекул.

Внутрішня енергія двоатомної молекули визначається конфігурацією електронів, коливанням ядер вздовж їх лінії сполучення і обертанням молекули навколо головної осі інерції, перпендикулярної до лінії сполучення [1]. Загальна хвильова функція, яка описує енергетичний стан молекули, може бути наближено подана у вигляді добутку трьох функцій (якщо нехтувати взаємодією між електронним, коливним і обертовим рухом [1, 2]):

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_j, \quad (5.1)$$

де Ψ_e описує конфігурацію електронів, Ψ_v – коливання ядер, Ψ_j – обертання молекул. Цим функціям відповідають власні значення енергії молекули T , G і F , які визначають величину електронної, коливної і обертової енергії молекули відповідно, тобто у цьому наближенні сумарна енергія молекули може бути записана [1, 2]:

$$W = T + G + F \quad (5.2)$$

Коливна енергія гармонічного осцилятора рівна

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega, \quad (5.3)$$

де ω - характеристична частота осцилятора, а $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ – коливні квантові числа. Для випадку ангармонічного осцилятора коливна енергія рівна [2]:

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e \quad (5.4)$$

Навіть у випадку відсутності коливань енергія осцилятора не рівна нулю, а має деяке значення ($\nu = 0$):

$$G(0) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e + \dots, \quad (5.5)$$

Величини $\omega_e x_e$ і $\omega_e y_e$ називаються константами ангармонічності, причому $\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e$.

Обертова енергія двоатомної молекули для моделі жорсткого ротатора рівна [2]:

$$F(J) = BJ(J+1) = hJ(J+1)/(8\pi^2 I_e c) \quad (5.6)$$

де I – момент інерції молекули відносно її головної осі, J – обертове квантове число. Для нежорсткого ротатора (віддаль між ядрами може збільшуватися внаслідок відцентрової сили) обертова енергія рівна [2]:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1) \quad (5.7)$$

Момент інерції I , а значить, і B залежить від віддалі між ядрами. Ця величина змінюється зі зміною амплітуди коливання і залежать від ν :

$$B(\nu) = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots, \quad (5.8)$$

де α_e – коефіцієнт “взаємодії” між коливанням і обертанням. Значення величин $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e і α_e характеризують певний електронний стан молекули і змінюються при переході від одного електронного стану до іншого.

Частота спектральної лінії люмінесценції, яка відповідає переходу із збудженого стану T' , ν' , J' в основний стан T'' , ν'' , J'' визначиться, враховуючи рівняння (5.2), співвідношенням:

$$\begin{aligned} \nu = (T' - T'') + (G' - G'') + (F' - F'') = \nu_e + \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)\omega'_e - \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 \omega'_e x'_e + \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^3 \omega'_e y'_e - \\ - \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)\omega''_e + \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 \omega''_e x''_e - \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^3 \omega''_e y''_e + J'(J'+1)\left[B'_e - \alpha'_e \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)\right] - J''(J''+1) \times \\ \times \left[B''_e - \alpha''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)\right] \end{aligned} \quad (5.9)$$

У практичній спектроскопії замість значень $\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$ часто користуються цілими числами коливних квантових чисел, тоді рівняння (5.9) переписеться:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_0 + \nu' \omega'_0 - \nu'^2 \omega'_0 x'_0 + \nu'^3 \omega'_0 y'_0 - \nu'' \omega''_0 + \nu''^2 \omega''_0 x''_0 - \nu''^3 \omega''_0 y''_0 + J'(J'+1)(B'_0 - \alpha'_0 \nu') - \\ - J''(J''+1)(B''_0 - \alpha''_0 \nu'') \end{aligned} \quad (5.10)$$

Постійні у формулі (5.10) легко визначаються з постійних формули (5.9):

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e + \dots, \quad (5.11)$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e + \dots, \quad (5.12)$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots \quad (5.13)$$

При врахуванні правил відбору рівняння (5.9) чи (5.10) описують повністю весь смугастий спектр двоатомної молекули. Перший член правої частини цих рівнянь відповідає спектральній лінії у видимій або ультрафіолетовій області спектра і містить у собі найбільшу частину повної енергії. Частота ν_e залишається постійною і її значення визначає приблизне положення системи смуг у спектрі.

Переходи з одного коливного рівня ν на інший без зміни електронного стану відповідають появі інфрачервоних смуг.

Якщо не враховувати обертової енергії ($F=0$), то рівні енергії двоатомної молекули можна подати схемою (рис. 5.1). Проміжки ΔG між окремими підрівнями у кожному електронному стані повільно зменшуються зі збільшенням квантового числа, оскільки сила притягання між ядрами не є строго лінійною.

Тоді з рівняння (5.4) одержимо:

$$\Delta G\left(\nu + \frac{1}{2}\right) = G\left(\nu + \frac{1}{2} + 1\right) - G\left(\nu + \frac{1}{2}\right) = \omega_e - 2\omega_e x_e(\nu + 1) + 3\omega_e y_e(\nu + 1)^2 \quad (5.14)$$

Оскільки $\omega_0 x_0 \gg \omega_0 y_0$, то в рівнянні (5.14) можна обмежитись першими двома членами. З рівняння (5.14) бачимо, що з ростом ν проміжок між рівнями зменшується і при великих ν прямує до нуля. Коливні рівні прямують до верхньої границі, де вони зливаються у неперервну смугу, яка відповідає повному розділенню двох ядер. Атоми або йони, на які розпадається молекула, можуть мати кінетичну енергію, що не квантується.

Якщо всі збуджені молекули знаходяться на певному коливному рівні ν' електронного стану T' , то вони можуть повертатися на різні рівні основного стану T'' і, таким чином, будуть випромінювати спектр, в якому лінії, які відповідають $\nu'' = 1, 2, 3, \dots$, утворюють правильну послідовність (прогресію). Проміжки між сусідніми лініями в цьому спектрі зменшуються у відповідності з рівнянням (5.14).

Віддаль між обертовими лініями можна одержати з рівняння (5.6) або (5.7):

$$\Delta F(J) = F(J + 1) - F(J) = 2(J + 1)B \quad (5.15)$$

Звідси бачимо, що з ростом обертового квантового числа віддаль між сусідніми рівнями зростає. При переходах між різними коливними рівнями

з ν'' і ν' обертове квантове число підкоряється правилу відбору $\Delta J = 0, \pm 1$. Тому завжди $J' = J''$ або $J'' = J' \pm 1$. Отже, останні два члени рівняння (5.9)

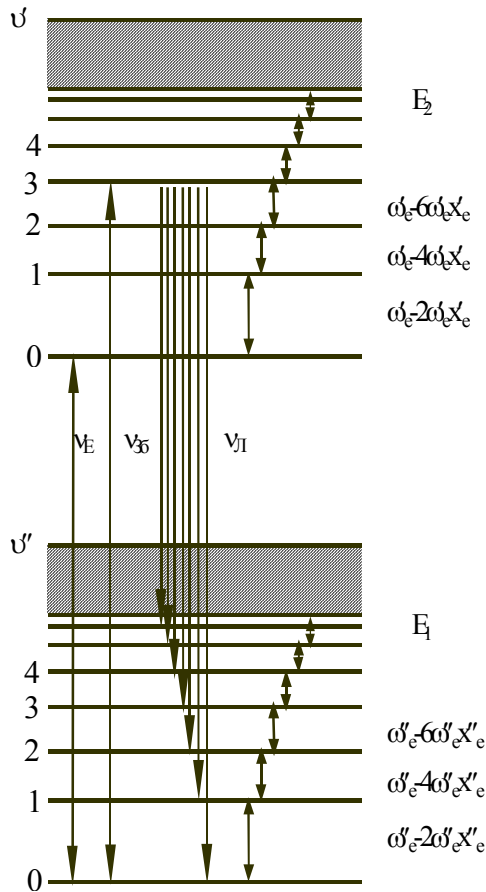


Рис. 5.1

можуть мати такі три форми [3]:

а) $J' = J'' - 1;$

$$P(J''^2) = J''^2 (B'_v - B''_v) - J'' (B'_v + B''_v), \quad (5.16)$$

б) $J' = J''; Q(J'') = J''^2 (B'_v - B''_v) + J'' (B'_v - B''_v),$

в) $J' = J'' + 1;$

$$R(J'') = J''^2 (B'_v - B''_v) + 2B'_v + J'' (3B'_v - B''_v) \quad (5.18)$$

Кожна смуга розподіляється на три вітки (R, Q, P), які можуть бути зображені параболою Фортра. Отже, перехід з даного збудженого стану T', ν', J' на кожний рівень основного стану T'', ν'', J'' супроводжується випромінюванням або однієї, або двох обертових ліній (дублету). Віддаль між компонентами дублету рівна:

$$\delta\nu = R(J'') - P(J'') = 4B'_v J'' + 2B'_v \quad (5.19)$$

Якщо врахувати рівняння (5.8), то з (5.19) одержимо [2]:

$$\delta\nu = (4J'' + 2)(B'_e - \alpha'_e(\nu' + 1/2)). \quad (5.20)$$

Оскільки $\alpha_e \ll 1$, то віддаль між дублетами по всьому спектру залишається майже постійною.

Якщо початковий збуджений стан T', ν', J' залишається постійним, то члени рівняння (5.9), які при цьому залишаються сталими, можуть бути об'єднані:

$$\begin{aligned} \nu_{30} = \nu^* = \nu_e + (\nu' + 1/2)\omega'_e - (\nu' + 1/2)^2 \omega'_e x'_e + (\nu' + 1/2)^3 \omega'_e y'_e + \\ + J'(J'+1)(B'_e - \alpha'_e(\nu' + 1/2)) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Тут ν^* відноситься до частоти лінії, яка відповідала б переходу в збуджений стан ν' (не враховуючи обертової енергії). Повний спектр тоді запишеться:

$$\nu = \nu^* - \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)\omega_e'' + \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e'' x_e'' - \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e'' y_e'' - J''(J'' + 1) \times \left(B_e'' - \alpha_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)\right) \quad (5.22)$$

Якщо вдасться будь-яким методом визначити величини ν'' і J'' для ліній резонансної серії, то віддаль між компонентами дублетів прямо дає постійні ω_e'' , $\omega_e'' x_e''$, $\omega_e'' y_e''$, B_e' . Згідно з (5.6):

$$B_e' = h/(8\pi^2 I_e c), \quad (5.23)$$

$$I_e = \mu \cdot r_e^2, \quad (5.24)$$

$$D_e = 4B_e^2/\omega_e^2 \quad (5.25)$$

Емпірично було знайдено [1], що

$$\alpha_e = 1,4B_e \omega_e x_e / \omega_e. \quad (5.26)$$

5.2. Люмінесценція парів йоду

Флуоресценцію парів йоду вперше спостерігав Ломмель [3], який помітив деяку закономірність між спектрами вбирання і випромінювання. Р.Вуд відкрив лінійчасту будову спектра і спостерігав появу резонансних ліній при збудженні монохроматичним світлом.

Чисте резонансне свічення, як і випромінювання монохроматичного світла, виникає тільки в тому випадку, якщо зі збудженого стану неможливий ніякий інший перехід, крім повернення в основний стан. Якщо збуджувати флуоресценцію молекулярного газу, освітлюючи його монохроматичним світлом, то в спектрі флуоресценції з'являється не одна лінія, а серія ліній (смуга). В ідеальному випадку, коли збуджуюча лінія збігається тільки з однією вузькою лінією вбирання, смуги складаються з двох ліній, віддаль між якими приблизно однакова (див. рівняння (5.19)). Такі серії смуг називаються резонансними.

Резонансний спектр, який виникає в парах йоду при освітленні їх зеленою лінією ртуті 5461 Å, може бути з великим ступенем точності поданий рівнянням Ранка [2,3]:

$$\nu = \nu^* - ax + dx^2 - cx^3 \quad (5.27)$$

а віддаль між дублетами:

$$\delta\nu = \alpha - \beta \cdot x, \quad (5.28)$$

де $\beta = 0,194$.

У спектрі не спостерігається антистоксових ліній. Це означає, що збуджуюче світло поглинається тільки тими молекулами, які знаходяться в найнижчому коливному стані ($\nu'' = 0$). Коливне квантове число збудженого стану (при поглинанні лінії 5461 Å) $\nu' = 26$. У відповідності з цим,

резонансна лінія спектра флуоресценції (R-лінія) виникає при переході $\nu' \rightarrow \nu''$: $26' \rightarrow 0''$, а наступні лінії - при переходах $26' \rightarrow 1''$, $26' \rightarrow 2''$ і т.д. Розподіл інтенсивності в лініях є нерегулярним, а деякі лінії зовсім відсутні.

Якщо флуоресценція парів йоду збуджується зеленою лінією ртуті від неохолодженої лампи, то збудження має місце і для інших ліній поглинання, які захоплюються лінією ртуті, і молекули, що знаходяться на різних рівнях основного стану, переходять на різні коливні і обертові рівні збудженого стану. При переходах з кожного із цих збуджених станів з'являється повна серія дублетів. Ще три серії відповідають переходу $0'' \rightarrow 26'$ в поглинанні, але з різними обертовими квантовими числами ($\Delta J = \pm 1$). Таким чином, дві з чотирьох резонансних ліній належать R-вітці, а дві – R-вітці параболи Фортра.

5.3. Методика вимірювань

5.3.1. Для фотографування спектра використовуємо схему установки, поданої на рис.5.2. Джерелом світла служить ртутна лампа ДРТ-375, яка живиться від дроселя з напругою 220 В. Робоча напруга на лампі повинна бути ~ 140 В. Лампа РЛ розміщена у фокусі циліндричного дзеркального освітлювача. У другому фокусі освітлювача міститься кювета К з парами йоду. Для виділення лінії збудження люмінесценції 5461\AA використовується скляний світлофільтр Ф. Для охолодження світлофільтра Ф застосовують водяний фільтр Φ_1 з проточною водою. Перед включенням ртутної лампи РЛ необхідно включити охолодження дзеркального освітлювача і охолодження водяного фільтра.

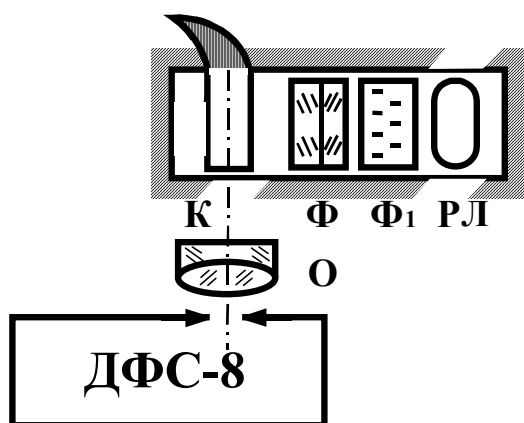


Рис.5.2.

Свічення парів йоду за допомогою об'єктива О фокусуємо на входну щілину спектрографа ДФС-8, ширина якої повинна бути рівна $0,04$ мм. Пересуваючи одно- або дво-лінзовий об'єктив у трьох взаємно-перпендикулярних напрямках, добиваємося максимальної інтенсивності резонансних ліній (на інтенсивність основної лінії не звертаємо уваги). Експозиція для резонансної люмінесценції йоду становить біля 190 хв (тривалість експозиції залежить від сорту фотопластинок і

подається в кожному окремому випадку).

Для точного визначення довжин хвиль резонансних ліній по краях фотографуємо дуговий спектр заліза. У цьому випадку використовуємо трилінзову систему, а ширина щілини спектрографа повинна бути 0,015 мм. Експозиція становить біля 2 хв. Особливості методик проявлення, закріплення і висушування експонованих фотопластинок подаються перед фотографуванням.

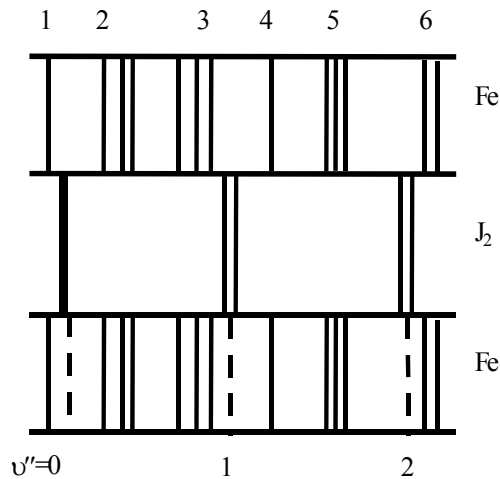


Рис.5.3.

5.3.2. Отриманий на фотопластинці спектр схематично зображено на рис.5.3. З обох сторін показано дуговий спектр заліза. Лінії заліза служать реперами для визначення довжин хвиль резонансних ліній. Лінії заліза повинні бути чіткими, тонкими і досить близько розміщеними до даного дублету. За допомогою мікроскопа УИМ-21 проводимо позначення і нумерацію реперних ліній (див. рис.5.3). Спектропроектором ДСП-1 визначаємо довжини хвиль позначених ліній з

точністю до 0,01 Å. Якщо довжину хвилі позначеної лінії не вдається визначити точно, то тоді позначають іншу лінію і визначають її довжину хвилі. На вимірювальному мікроскопі УИМ-21 визначаємо довжину хвилі резонансної лінії, для цього обчислюємо віддалі Δl_1 , Δl_2 , Δx_1 , Δx_2 (рис.5.4). Для прикладу взято перший резонансний дублет. Оскільки дисперсія спектрографа ДФС-8 є майже лінійною, то для визначення довжин хвиль резонансних дублетів λ' і λ'' використовуємо лінійну екстраполяцію, яка є досить точною, якщо реперні лінії вибирати поблизу резонансного дублету. Тоді справедливі співвідношення:

$$\lambda'_x = \lambda_3 + \frac{\lambda_4 - \lambda_3}{\Delta l_1} \Delta x_1 \quad (5.29)$$

або

$$\lambda'_x = \lambda_3 + \frac{\lambda_5 - \lambda_3}{\Delta l_2} \Delta x_1, \quad (5.30)$$

де λ_3 , λ_4 і λ_5 – довжини хвиль реперних ліній заліза, позначених №3, №4, №5. Аналогічно знаходимо:

$$\lambda''_x = \lambda_3 + \frac{\lambda_4 - \lambda_3}{\Delta l_1} \Delta x_2. \quad (5.31)$$

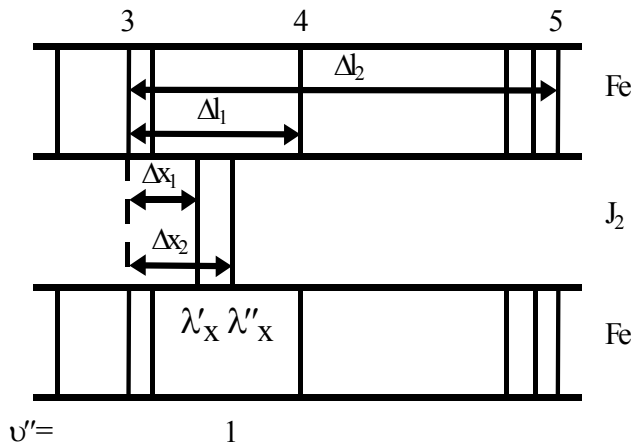


Рис.5.4.

Кожен вимір необхідно повторити тричі. Віддаль між лініями треба визначити з точністю до 0,001 мм. Таким же чином визначаємо довжини хвиль наступних дублетів.

Оскільки для обчислення молекулярних констант нам необхідні частоти ліній, то визначені довжини хвиль резонансних ліній переводимо за допомогою таблиць Кайзера в частоти.

5.3.3. Послідовні серії дублетів позначаємо порядковими номерами, що відповідають різним значенням ν'' (див. рис.5.3). Для резонансної лінії квантове число $\nu'' = 0$. Для визначення молекулярних констант використовуємо рівняння Ранка (5.27):

$$\nu = \nu^* - a\nu'' + b\nu''^2 - c\nu''^3, \quad (5.32)$$

де згідно з рівняннями (5.11)-(5.13):

$$a = \omega_0'' = \omega_e'' - \omega_e''x_e'' + \frac{3}{4}\omega_e''y_e'' = \omega_e'' - b + \frac{9}{4}c, \quad (5.33)$$

$$b = \omega_0''x_0'' = \omega_e''x_e'' - \frac{3}{2}c, \quad (5.34)$$

$$c = \omega_e''y_e'', \quad (5.35)$$

ν^* - частота резонансної лінії.

Оскільки в рівнянні (5.32) є три невідомі a , b , c , то використовуємо частоти ν для трьох короткохвильових компонентів дублету з $\nu'' = 1, 2, 3$. Потім складаємо іншу систему рівнянь для визначення цих же постійних, але частоти використовуємо для наступних ліній з $\nu'' = 4, 5, 6$ і т.д. Знаходимо середнє значення величини a , b і c , і далі згідно з рівняннями (5.33)-(5.35) шукаємо постійні ω_e'' , $\omega_e''x_e''$ і $\omega_e''y_e''$.

Маючи довжини хвиль λ' і λ'' , що відповідають даному дублету, а значить і, відповідно, частоти ν' і ν'' , знаходимо обертову постійну за рівнянням (5.19):

$$\delta\nu = \nu' - \nu'' = 2B'_\nu + 4B''_\nu J''. \quad (5.36)$$

У рівняннях (5.19), (5.20) і (5.36) невідомою величиною є також обертове квантове число J'' . Знайдемо його з теоретичних міркувань. Число молекул в даному обертовому стані становить:

$$N_J = (2J + 1) \cdot e^{-\frac{F(J)hc}{kT}}. \quad (5.37)$$

Оскільки величина $(2J + 1)$ збільшується з ростом J , то число молекул в різних обертових станах спочатку зростає і при певному J досягає максимуму, а потім спадає. Цей максимум знаходиться при

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B_v hc}} - \frac{1}{2} = 0.59 \cdot \sqrt{\frac{T}{B_v}} - \frac{1}{2} \quad (5.38)$$

Підставляємо значення J_{\max} з рівняння (5.38) в рівняння (5.36), одержимо:

$$B'_v = \frac{(\delta\nu)^2}{5,57T} \quad (5.39)$$

де T – температура парів йоду в кюветі К (рис.5.2).

Для $\nu'' = 0$ можна прийняти, $B'_v = B'_e$ (рівняння (5.9), (5.20)). У цьому випадку знаходимо постійні I_e , α_e , r_e і D_e згідно з (5.23)-(5.26), оскільки

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.40)$$

де m_1 і m_2 – маси атомів йоду, то в нашому випадку $\mu = \frac{1}{2}m$.

5.3.4. Результати вимірювань величин $\Delta\ell$, Δx , λ'_x , λ''_x (рівняння (5.29)-(5.31)) заносимо в таблицю №1. У таблицю №2 заносимо вираховані постійні ω''_e , $\omega''_e x''_e$, $\omega''_e y''_e$, B''_e , I''_e , r''_e , D''_e і α''_e , де також повинна бути обчислена помилка експерименту для кожної визначеної константи.

Примітка: Якщо збуджуюча лінія досить широка, щоб захопити декілька ліній поглинання з різними J'' , які належать до Р- і R-віток, то спектр флуоресценції буде складатися не з дублетів, а із груп ліній, симетрично розміщених відносно центральної лінії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Изд-во физ.-мат.лит., 1965.-892 с.
2. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.-М.: Изд-во иностр.лит.,1949, -403 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

**ВИЗНАЧЕННЯ КВАНТОВОГО ВИХОДУ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ
КРИСТАЛОФОСФОРІВ КІ – ТІ**

Мета роботи: Визначення спектра збудження люмінесценції монокристала КІ-ТІ і вимірювання відносного квантового виходу фотолюмінесценції при збудженні у короткохвильових смугах.

Прилади: Монохроматор спектрофотометра СФ-4, воднева лампа ДВС-25 зі стабілізатором напруги, високовольтний стабілізатор ВС-22, фотопомножувач ФЕП-19 або ФЕП-39.

6.1. Квантовий вихід фотолюмінесценції

Згідно із законом Стокса-Ломмеля спектр випромінювання складних молекул завжди зсунутий в порівнянні зі спектром поглинання у довгохвильову сторону. Цей закон виконується також для більшості кристалофосфорів.

Важливими характеристиками люмінесцентної системи, крім часу післясвічення, спектральної області та поляризації свічення і т.д., є енергетичний і квантовий виходи фотолюмінесценції. Величина виходу люмінесценції характеризує ефективність трансформації світла збудження у люмінесцентне свічення [1].

Енергетичним виходом називається відношення випроміненої речовиною енергії E_n до поглинутої енергії E_n , за рахунок якої виникає люмінесценція:

$$B_e = \frac{E_n}{E_n}. \quad (6.1)$$

Квантовим виходом люмінесценції називається відношення числа квантів люмінесценції N_n до числа поглинутих квантів світла збудження N_n , за рахунок яких виникає свічення:

$$B_k = \frac{N_n}{N_n}. \quad (6.2)$$

Вихід люмінесценції є дуже чутливим до зовнішніх факторів, які діють на люмінесцентну речовину. Він зменшується при додаванні сторонніх домішок, при збільшенні концентрації люмінесцентних молекул (атомів чи іонів), а також при зростанні температури. Всі процеси, які

зумовлюють зменшення величини виходу, одержали назву явищ гасіння люмінесценції.

С.І.Вавілов довів [1], що енергетичний вихід люмінесценції росте спочатку пропорційно до довжини хвилі світла збудження, тоді у деякому спектральному інтервалі залишається постійним, після чого в області накладання спектрів вбирання і люмінесценції починає швидко спадати (рис.6.1). В області пропорційності маємо:

$$B_e = a\lambda_n, \quad (6.3)$$

де a – деяка постійна. Виразимо енергетичний вихід через квантовий вихід фотолюмінесценції. Вважаючи, що свічення близьке до монохроматичного, виразимо сумарну енергію люмінесценції через кількість квантів і енергію одного кванта у рівнянні (6.1):

$$B_e = \frac{E_\lambda}{E_n} = \frac{N_\lambda h\nu_\lambda}{N_n h\nu_n} = \frac{\lambda_n}{\lambda_\lambda} B_\kappa, \quad (6.4)$$

Звідки:

$$B_\kappa = B_e \frac{\lambda_\lambda}{\lambda_n}. \quad (6.5)$$

Для області пропорційності енергетичного виходу довжині хвилі поглинутого світла маємо (підставивши (6.3) в (6.5)):

$$B_\kappa = a\lambda_\lambda. \quad (6.6)$$

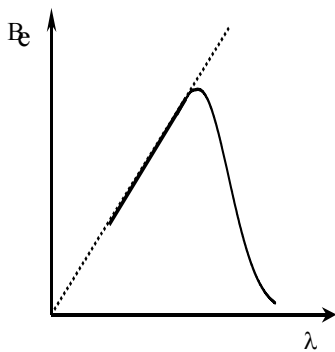


Рис.6.1.

Отже, в спектральній області, де виконується закон Вавілова, квантовий вихід є пропорційним до довжини хвилі люмінесценції. Для багатьох речовин спектр люмінесценції не залежить від довжини хвилі світла збудження, тобто $\lambda_n = const$. Звідси випливає, що квантовий вихід фотолюмінесценції є постійним (рівняння (6.6)). Експериментальні дослідження люмінесцентних речовин показали, що квантовий вихід завжди є меншим від одиниці $B_\kappa < 1$.

Для деяких речовин (особливо органічних сполук) квантовий вихід є близьким до одиниці ($B_\kappa \approx 0,90 \div 0,92$). Значна доля поглинутої люмінесцентними речовинами світлової енергії, як правило, перетворюється у тепло, тобто відбувається безвипромінювальний перехід.

Безвипромінювальні переходи всередині центра свічення можливі завдяки зв'язку між електронним та коливним рухом [2-3], в результаті чого рівноважні положення важких частинок (ядер) і їх частоти коливань залежать від електронного стану центра свічення. Саме тому електронні переходи між різними енергетичними рівнями можуть відбуватися з великими змінами коливних квантових чисел, тобто з виникненням великої кількості фононів. Безвипромінювальна дезактивація відбувається досить легко для локалізованих збуджень.

Згідно з уявленнями Мотта, безвипромінювальний перехід відбувається після встановлення термодинамічної рівноваги (перехід $M'N'$, рис.6.2.).

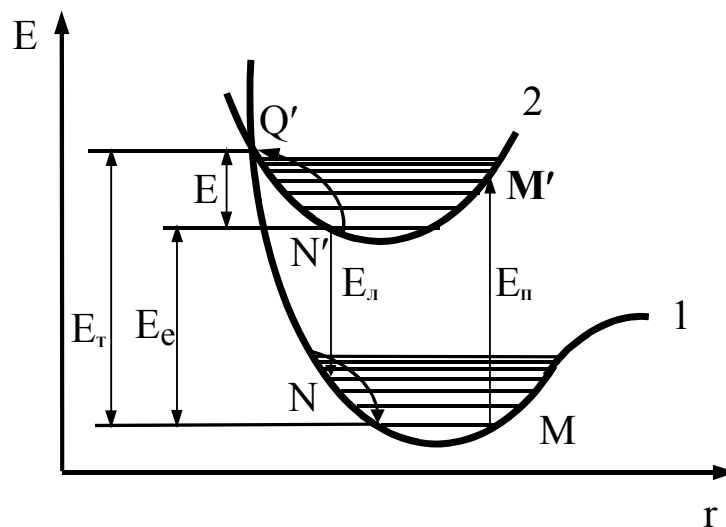


Рис.6.2.

Прямий безвипромінювальний перехід із положення рівноваги збудженого стану в основний стан є забороненим ($N'N$ на рис.6.2.), і безвипромінювальний перехід відбувається в точці перетину (зближення) потенціальних кривих (Q' на рис. 6.2.). Після такого переходу надлишкова коливна енергія у вигляді однофононних переходів передається навколишньому середовищу (гратці).

Для безвипромінювального переходу $N'Q'$ потрібна енергія активації E . Мотт вважав, що ймовірність безвипромінювального переходу d експоненціально залежить від оберненої температури:

$$d = d_0 e^{-\left(\frac{E}{kT}\right)}, \quad (6.7)$$

де k - постійна Больцмана, T – абсолютна температура. Якщо вважати, що ймовірність випромінювальних переходів f не залежить від температури, то квантовий вихід можна виразити через відношення ймовірностей

(вважаємо, що N_n пропорційне ймовірності випромінювальних переходів, а N_n – сумарній ймовірності випромінювальних і безвипромінювальних переходів):

$$B_k = \frac{f}{f + d} = \frac{1}{1 + \frac{d_0}{f} e^{-\frac{E}{kT}}}, \quad (6.8)$$

де $\frac{d_0}{f} = A$ - постійна. Формула (6.8.) характеризує залежність квантового виходу від температури. Детальний розгляд безвипромінювальних переходів у випадку зміни рівноважних положень потенціальних кривих і зміни частот після фотопереходу вказує на дещо іншу залежність:

$$d = \gamma \cdot T \cdot e^{\frac{\Delta S}{T}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (6.9)$$

де γ - коефіцієнт пропорційності, ΔS - зміна ентропії. Остання формула за формою дуже близька до рівняння швидкості кінетичних реакцій. Отже, і в цьому випадку (6.9), основну роль відіграє експоненціальний член, оскільки перші три члени вкупі досить слабо змінюються з температурою. Із формули Мотта (6.8) випливає, що при зростанні температури ймовірність безвипромінювальних переходів зростає, особливо в тих випадках, коли величина чисто електронної енергії невелика.

6.2. Люмінесценція активаторних центрів у монокристалах KI:Tl

Згідно із сучасними уявленнями лужно-галоїдні кристалофосфори можна вважати твердими розчинами активатора у ґратці основи, а спектри поглинання і люмінесценції відповідають переходам між енергетичними рівнями йона, деформованого полем кристалічної ґратки. У більшості випадків енергія поглинутого і випроміненого кванта йона зменшується в порівнянні з нею у вільному йоні. У результаті електрон-фононої взаємодії лінії розмиваються в широкі смуги навіть при температурі рідкого гелію.

В спектрі поглинання кристалофосфору KI:Tl спостерігається три смуги в області 283 нм (А-смуга), 244 нм (В-смуга) і 233 нм (С-смуга) (табл.6.1). При досить великих концентраціях активатора виникають смуги, що відповідають поглинанню парних талійових центрів $(Tl^+)_2$: 250, 290 і 293 нм. У результаті перекриття А, В і С-смуги розширені в сторону більших λ . Була визначена сила осцилятора кожної із цих смуг поглинання (див.табл. 6.1) [2].

Таблиця 6.1

Назва смуги	Перехід	Максимум смуги поглинання (нм)	Сила осцилятора	Природа центра поглинання
С	$^1S_0 \rightarrow ^1P_1$	233	0,5	Tl^+
В	$^1S_0 \rightarrow ^3P_2$	244	0,03	Tl^+
А	$^1S_0 \rightarrow ^3P_1$	283	0,1	Tl^+

Зейтц і Вільямс [2] для пояснення відповідних електронних переходів у кристалах використали найбільш ймовірні переходи у вільних йонах талію (рис.6.3).

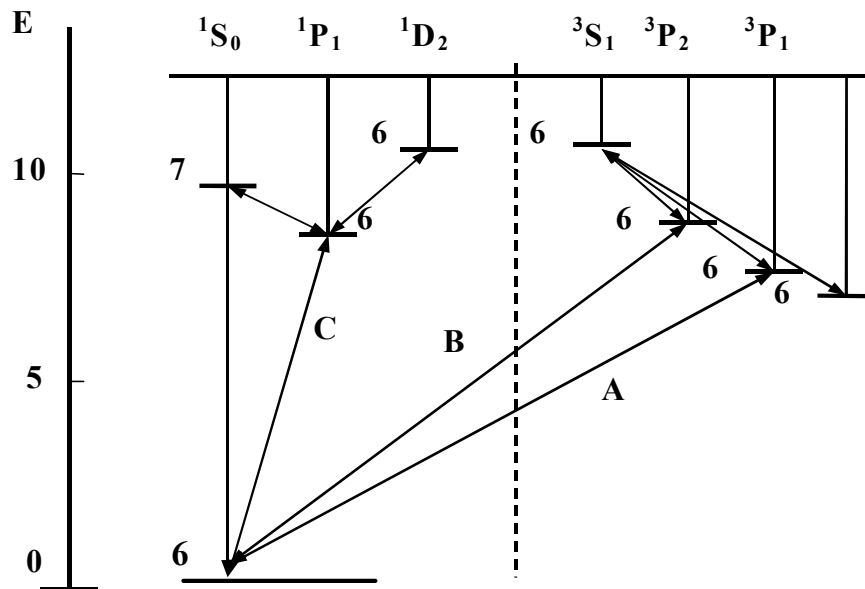


Рис.6.3.

Для вільних йонів талію з найбільшою ймовірністю відбуваються переходи $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ і з дещо меншою: переходи $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ (резонансні лінії в атомі Hg^0 – аналогі йона Tl^+). Інтеркомбінаційні переходи $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ є забороненими у дипольному наближенні. Коефіцієнт поглинання в смугі 244 нм у кристалах $KI:Tl$ зменшується при пониженні температури завдяки зменшенню сили осцилятора. Вважається, що перехід $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ в йоні Tl^+ стає дозволеним у результаті електрон-фононної взаємодії.

Збудження люмінесценції кристалів $KI:Tl$ у будь-якій із трьох смуг поглинання (в А-, В- або С-смугах) приводить лише до випромінювання в області 420нм. Отже, при збудженні в С- або В-смугах мають місце

безвипромінювальні переходи ${}^1P_1 \rightarrow {}^3P_1$ і ${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_1$, а люмінесценція виникає при переходах ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$.

Максимум А-смуги поглинання знаходиться в області 283 нм (${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$), а смуга випромінювання – в області 420 нм (${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$). Отже, квантова система, яка складається з йона і кристалічної ґратки, може сильно деформувати спектр. Величина стоксових втрат для кожного окремого кристала є різною і залежить від величини зміщення потенціальної кривої збудженого стану в порівнянні з її положенням в основному стані (взаємодія йона з кристалічною ґраткою змінюється при переході електрона на збуджений рівень).

6.3. Методика вимірювань

6.3.1. У даній роботі визначається відносний квантовий вихід люмінесценції кристалофосфорів КІ:Ті при збудженні світлом, що відповідає поглинанню в спектральних областях, які збігаються із відповідними електронними переходами в активаторному центрі. У нашому випадку спектральна область збудження становить 210 ÷ 310 нм.

Із літературних даних відомо, що квантовий вихід фотолюмінесценції кристалофосфорів КІ:Ті при збудженні в А-смугі поглинання $B_k = 0,81$.

Нашим завданням є визначення квантового виходу фотолюмінесценції цього кристала при збудженні в В- і С-смугах поглинання. З'ясуємо, чи переходить електронна енергія в тепло у випадку перебування системи на рівнях 3P_2 і 1P_1 .

До речовин, які мають постійний квантовий вихід люмінесценції при збудженні в спектральній області 100-350 нм, відносяться саліцилат натрію і паратерфеніл. Розподіл енергії в спектрі їх фотолюмінесценції теж не залежить від довжини хвилі збудження. Сумарна інтенсивність свічення у певному напрямку пропорційна всій енергії люмінесценції кристала, і ця пропорційність виконується для всього спектра люмінесценції (збудження проводимо неполяризованим світлом).

Нехай із спектрального приладу (монохроматора) падає однакова кількість квантів по всьому спектру, тоді квантовий вихід при збудженні в А-, В- і С-смугах можна записати (6.2):

$$B_k^A = \frac{N_n^A}{N_n^A}; \quad B_k^B = \frac{N_n^B}{N_n^B}; \quad B_k^C = \frac{N_n^C}{N_n^C}. \quad (6.10)$$

Будемо вважати, що $N_n^A = N_n^B = N_n^C$, тоді квантовий вихід при збудженні в В- і С-смугах легко визначити через квантовий вихід при збудженні в А-смугі.

$$B_{\kappa}^B = \frac{N_{\lambda}^B}{N_{\lambda}^A} B_{\kappa}^A; \quad B_{\kappa}^C = \frac{N_{\lambda}^C}{N_{\lambda}^A} B_{\kappa}^A, \quad (6.11)$$

де N_{λ}^A , N_{λ}^B , N_{λ}^C – кількість квантів люмінесценції кристала КІ:Ті при збудженні його в А-, В- і С-смугах поглинання. Отже, завдання полягає в тому, щоб збуджувати кристал КІ:Ті однаковою кількістю квантів по всьому спектру. Цього досягають двома шляхами: 1) зміною спектральної ширини щілини і 2) введенням спектрального поправкового коефіцієнта.

6.3.2. Обчислюємо спектральний поправковий коефіцієнт, використовуючи для цього саліцилат натрію. Знайдемо, як змінюється кількість квантів світла, що виходить із спектрального приладу і падає на люмінесцівну речовину, квантовий вихід якої не залежить від довжини хвилі збудження. Враховуючи рівняння (6.5) і (6.1), знайдемо квантовий вихід Na-саліцилату:

$$B_{\kappa}^{Na} = \frac{E_{\lambda}^{Na} \lambda_{\lambda}^{Na}}{E_n \lambda_n}. \quad (6.12)$$

Оскільки енергія люмінесценції саліцилату натрію пропорційна до інтенсивності його свічення $E_{\lambda}^{Na} = a I_{\lambda}^{Na}$, $B_{\kappa}^{Na} = const$, $\lambda_{\lambda}^{Na} = const$, то з рівняння (6.12) одержимо:

$$E_n = \frac{a I_{\lambda}^{Na} \lambda_{\lambda}^{Na}}{B_{\kappa}^{Na} \lambda_n} = b \frac{I_{\lambda}^{Na}}{\lambda_n}. \quad (6.13)$$

Якщо перейдемо до кількості квантів (див. рівняння (6.4)), то:

$$N_n = \frac{b}{hc} I_{\lambda}^{Na} = \beta \cdot I_{\lambda}^{Na}. \quad (6.14)$$

Отже, кількість квантів світла N_n , що падає на кристал (відбиванням нехтуємо) пропорційна інтенсивності свічення I_{λ}^{Na} Na-саліцилату.

Шуканий поправковий коефіцієнт K_{λ} знаходимо, виходячи з відношення:

$$K_{\lambda} = \frac{(I_{\lambda}^{Na})_{\lambda_0}}{(I_{\lambda}^{Na})_{\lambda}}, \quad (6.15)$$

де $(I_{\lambda}^{Na})_{\lambda_0}$ – інтенсивність свічення Na-саліцилату при фіксованій довжині хвилі λ_0 (λ_0 вибирають в області 250-280 нм), $(I_{\lambda}^{Na})_{\lambda}$ – інтенсивність свічення Na –саліцилату при змінній довжині хвилі. Будуємо графік

залежності $K_\lambda = f(\lambda)$ у масштабі, який дозволяє з необхідною точністю визначити поправковий коефіцієнт для даної довжини хвилі.

6.3.3. Готуємо спектрофотометричну установку, схема якої приведена на рис.6.4.

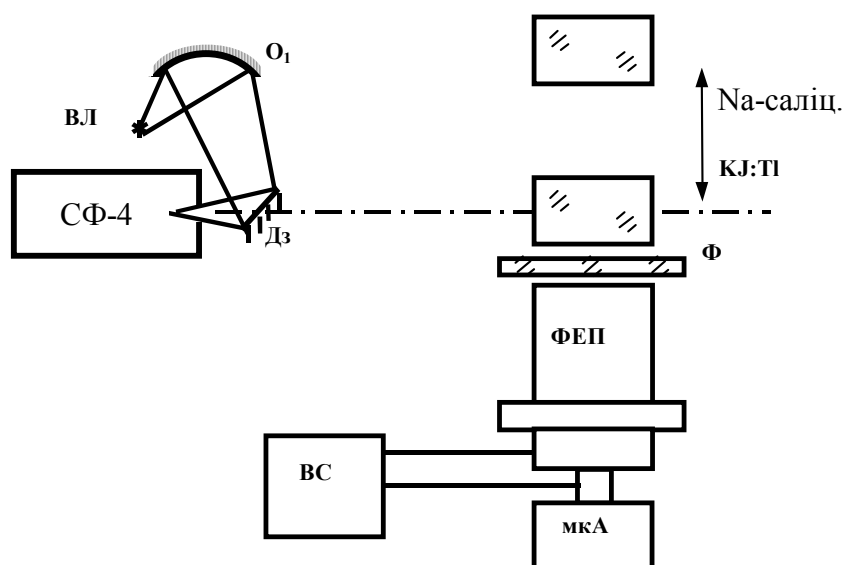


Рис.6.4.

Світло, що випромінює воднева лампа ВЛ, фокусується сферичним конденсором O_1 (після відбивання від плоского дзеркала Дз) на вхідну щілину спектрофотометра СФ-4. Дисперговане світло з вихідної щілини монохроматора спрямовується на монокристал КІ:ТІ або на порошок Na-саліцилату. Люмінесцентне випромінювання кристала КІ:ТІ (або Na-саліцилату) реєструється фотопомножувачем ФЕП-39 (ФЕП-19М), який живиться високовольтним стабілізатором ВС-22, а фотострум ФЕП-39 реєструється мікроамперметром М95. Працювати необхідно у затемненому приміщенні, оскільки величина розсіяного світла співмірна з інтенсивністю люмінесценції кристала КІ:ТІ (чи Na-саліцилату).

Ширину щілини спектрофотометра вибираємо довільно (в межах $0,2 \div 0,5$ мм). Спочатку реєструємо спектр збудження фотолюмінесценції Na-саліцилату. Після подачі напруги на фотопомножувач необхідно прогріти установку (не менше 10-15 хв.) для встановлення стабільного режиму. Далі реєструємо спектр збудження фотолюмінесценції КІ:ТІ при тій самій геометрії установки. Одержані значення величини фотоструму I_d , що пропорційна спектральній інтенсивності світла (установка періодично перевіряється на лінійність), множимо на поправковий коефіцієнт K_λ (6.15) і отримуємо величину фотоструму, яка відповідатиме умові падіння на кристал однакової кількості квантів по всьому спектру:

$$I_{\lambda\delta} = I_{\lambda} K_{\lambda} . \quad (6.16)$$

За формулами (6.11) визначаємо квантовий вихід при збудженні в В- і С-смугах:

$$B_{\kappa}^B = \frac{I_{\lambda\delta}^B}{I_{\lambda\delta}^A} B_{\kappa}^A ; \quad B_{\kappa}^C = \frac{I_{\lambda\delta}^C}{I_{\lambda\delta}^A} B_{\kappa}^A . \quad (6.17)$$

ЛІТЕРАТУРА

1. Левшин Л.В. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.-М.-Л.; Гос. изд.-во техн.-теор.лит., 1956.-456 с.
2. Кюри Д.Люминесценция кристаллов.- М.:Изд-во иностр. лит.1961-199 с.
3. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников.-Киев-Одесса:”Вища школа”,1988.-200с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7

ПЕРЕВІРКА ЗАКОНУ ДЗЕРКАЛЬНОЇ СИМЕТРІЇ МІЖ СПЕКТРАМИ ПОГЛИНАННЯ І ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.

Мета роботи: Визначення спектрів фотолюмінесценції та поглинання водного розчину Na –флуоресцеїну, побудова контурів смуг і визначення частоти чисто електронного переходу, побудова контура спектра фотолюмінесценції за даними контура спектра поглинання.

Прилади: Монохроматор спектрофотометра ДФС-12, ртутна лампа ДРТ-375, стабілізатор напруги СН-500, еталонна лампа розжарення СИ-25, високовольтний стабілізатор ВС-22, фотоелектронний помножувач ФЕП-39, кварцові кювети, ультрафіолетові світлофільтри.

7.1. Закон дзеркальної симетрії між спектрами поглинання і люмінесценції

При збудженні розчинів органічних сполук світлом різних довжин хвиль молекули люмінесцівної речовини вбирають кванти збудження різної енергії. В залежності від енергії ввібраного світлового кванта молекули переходять на різноманітні коливні рівні збудженого електронного стану. Чим більша енергія збудження, тим вищим виявиться цей рівень (рис.7.1). Тому природньо вважати, що спектри люмінесценції мали б суттєво залежати від довжини хвилі світла збудження.

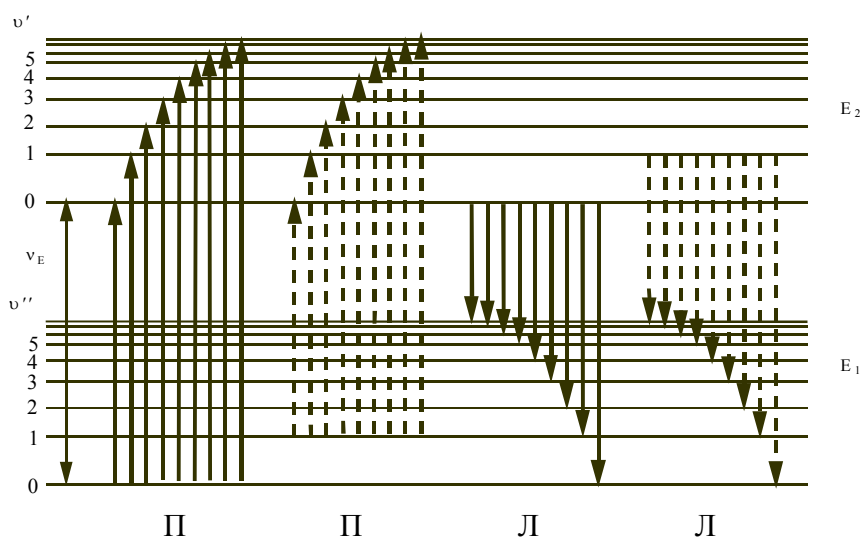


Рис.7.1.

Проте експериментально було встановлено, що у більшості випадків такої залежності не існує. Виявилось, що для кожної речовини є характерним цілком певний спектр люмінесценції, який не є чутливим до

змін довжини хвилі світла збудження[1]. Цю закономірність можна пояснити таким чином. Вбираючи кванти різної енергії, молекули переходять на різні коливні рівні збудженого стану. Протягом дуже короткого проміжка часу, меншого від середньої тривалості збудженого стану τ_e , молекула віддасть частину енергії навколишньому середовищу, переходячи при цьому на нижчий рівень, який відповідає її стійкому положенню у збудженому стані. З цього рівня відбуваються спонтанні або вимушені переходи на різні коливні рівні незбудженого стану. В результаті спостерігається однаковий спектр люмінесценції, який не залежить від довжини хвилі збудження.

Для деякого класу органічних молекул спектри вбирання і люмінесценції дуже подібні і дзеркально відображені (рис.7.2, де ϵ – коефіцієнт вбирання, I_k – квантова інтенсивність люмінесценції).

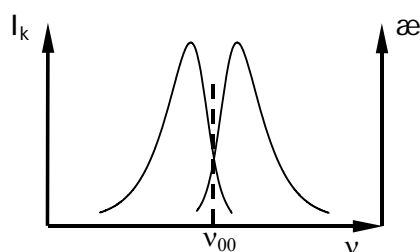


Рис.7.2.

Цю закономірність можна сформулювати таким чином: спектри вбирання і люмінесценції, побудовані у шкалі частот, є дзеркально симетричними відносно прямої, що проходить перпендикулярно до осі частот через точку перетину кривих обох спектрів. По осі ординат відкладають коефіцієнт вбирання ϵ та інтенсивність світла I_k , тобто розподіл

випромінених квантів за частотами (рис.7.2).

Зауважимо, що спектри поглинання і люмінесценції залишаються дзеркально симетричними у широкому інтервалі температур. Цей закон дозволяє за контуром одного зі спектрів побудувати контур іншого згідно із співвідношенням:

$$\nu_{\epsilon\bar{0}} + \nu_l = 2\nu_{00} = 2\nu_e, \quad (7.1)$$

де ν_{00} – частота чисто електронного переходу, $\nu_{\epsilon\bar{0}}$ - і ν_l – частоти спектральних кривих вбирання і люмінесценції відповідно.

Рівняння (7.1) записують ще і в такому вигляді [3]:

$$\nu_{\epsilon\bar{0}} - \nu_l = 2(\nu_{\epsilon\bar{0}} - \nu_{00}). \quad (7.2)$$

Оскільки інтенсивність люмінесценції є пропорційною до сумарної ймовірності випромінювання, а коефіцієнт поглинання пропорційний до вбирної здатності, то цей закон можна сформулювати так: відношення квантової випромінювальної здатності речовини до її вбирної здатності для симетричних частот є величиною постійною для всього проміжка спектра:

$$\frac{I_{\kappa}(\nu)}{\alpha(\nu)} = \Phi. \quad (7.3)$$

Для різних речовин величина Φ є різною. Для даної речовини Φ може змінюватися, якщо в системі знаходяться домішки, або відбуваються хімічні перетворення у процесі вбирання світла. Величина Φ залишається постійною у тому випадку, якщо зовнішні фактори однаково будуть впливати на спектри вбирання і випромінювання. Найкраще це видно, коли вбирний і випромінювальний осцилятори збігаються.

Виникнення тих чи інших частот у спектрах вбирання і люмінесценції визначається структурою системи енергетичних рівнів молекули в нормальному і збудженому станах. Інтенсивність вбирання і випромінювання для частот, які відповідають переходам між певними енергетичними рівнями основного і збудженого станів молекули, визначаються: а) розподілом молекул по цих рівнях і ступенем заселеності цих рівнів; б) величиною ймовірності переходу між рівнями цих систем. Тому симетрія інтенсивностей для відповідних частот вимагає цілком певних співвідношень між розподілом молекул по коливних рівнях основного і збудженого станів і певних співвідношень ймовірностей прямих та обернених електронних переходів.

Запишемо вираз для інтенсивності лінії поглинання, яка відповідає переходу з рівня i'' на рівень k' (рис.7.3) [2, 3]:

$$I_{i''k'} = a_1 n_{i''} B_{i''k'} U(\nu_{i''k'}), \quad (7.4)$$

де $n_{i''}$ - кількість молекул на рівні i'' , a_1 - коефіцієнт пропорційності, $B_{i''k'} U(\nu_{i''k'})$, - ймовірність переходу з рівня i'' на рівень k' , $B_{i''k'}$ - інтегральний коефіцієнт Айнштейна для поглинання світла, $U(\nu_{i''k'})$ - густина радіації збудження частотою $\nu_{i''k'}$.

Інтенсивність симетричної їй лінії люмінесценції буде:

$$I_{k_1' i_1''} = a_2 n_{k_1'} A_{k_1' i_1''} \quad (7.5)$$

де $n_{k_1'}$ - число молекул на рівні k_1' , a_2 - коефіцієнт пропорційності, $A_{k_1' i_1''}$ - ймовірність спонтанного переходу з рівня k_1' на рівень i_1'' (інтегральний коефіцієнт Айнштейна для спонтанного випромінювання). Для того, щоб мала місце дзеркальна симетрія, необхідно, щоб

$$I_{i''k'} = \beta \cdot I_{k_1' i_1''}, \quad (7.6)$$

де β - коефіцієнт пропорційності, який є постійним для всіх частот. Підставивши в (7.6) значення інтенсивностей з (7.4) і (7.5), одержимо:

$$a_1 n_{i''} B_{i''k'} U(\nu_{i''k'}) = \beta \cdot a_2 n_{k_1} A_{k_1 i''}, \quad (7.7)$$

Оскільки всі величини в цьому рівнянні не залежать одна від одної, то для виконання рівності (7.7) необхідно, щоб

$$n_{i''} = \gamma \cdot n_{k_1}; \quad B_{i''k'} \cdot U(\nu_{i''k'}) = \delta \cdot A_{k_1 i''}, \quad (7.8)$$

де γ і δ – коефіцієнти пропорційності.

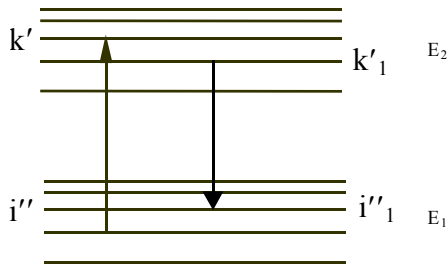


Рис.7.3.

Таким чином, для того, щоб дзеркальна симетрія інтенсивностей в спектрах поглинання і люмінесценції мала місце, необхідно, щоб: 1) статистичний розподіл молекул по енергетичних рівнях верхнього і нижнього станів системи був однаковим (або пропорційним); 2) ймовірності випромінювальних і поглинальних переходів, які почи-

наються і закінчуються на відповідних рівнях, були рівні або пропорційні між собою.

Отже, наявність дзеркальної симетрії спектрів вказує на тотожну будову енергетичних рівнів збудженого і основного станів з тотожним розподілом по них молекул. Невеликі відхилення спектрів від симетрії дозволяють встановити різницю у будові верхньої і нижньої систем коливних рівнів. Невелика різниця розміщення рівнів збудженого стану в порівнянні з рівнями основного стану приводить до деякого порушення симетрії спектрів, не змінюючи їх подібності. Повна відсутність симетрії спектрів може бути результатом впливу зовнішніх факторів або різної будови енергетичних рівнів основного і збудженого станів.

Потужність випромінювання рівна [2]:

$$W(\nu) = h\nu \cdot n_{k'} \int A(E_2, \nu) \cdot \rho(E_1) \cdot dE_2, \quad (7.9)$$

де $n_{k'} \rho(E_2)$ – число збуджених молекул, розраховане на одиничний інтервал енергії, $E_1 = E_2 - h\nu_{\text{зб}} + h\nu_e$, де ν_e – частота електронного переходу, E_1 – коливна енергія основного стану, E_2 – коливна енергія збудженого стану. Формула (7.9) справедлива при будь-яких функціях розподілу. При умові термодинамічної рівноваги

$$\rho(E_2) = C_{k'}(T) \cdot g(E_2) \exp\left[-\frac{h\nu_e + E_2}{kT}\right], \quad (7.10)$$

де $h\nu_e + E_2$ – повна енергія даного коливного рівня збудженого стану, $C_{k'}(T)$ – нормуючий множник. Підставивши (7.10) в (7.9), одержимо вираз для потужності теплового випромінювання. У відповідності із законом Кірхгофа, відношення випромінювальної здатності до вбирної здатності становить:

$$\frac{W(\nu)}{\alpha(\nu)} = \alpha(T) \nu^3 \exp\left[-\frac{h\nu_e}{kT}\right], \quad (7.11)$$

$$\text{де } \alpha(T) = \frac{8\pi h n_{k'} c_{k'}(T)}{c^3 n_{i'} c_{i'}(T)} \exp\left[\frac{h\nu_e}{kT}\right]. \quad (7.12)$$

Прологарифмуємо формулу (7.11)

$$3 \ln \nu - \ln \frac{W(\nu)}{\alpha(\nu)} = \frac{h\nu}{kT} - \ln \alpha(T) \quad (7.13)$$

Оскільки $\alpha(T)$ не залежить від ν , то величина $3 \ln \nu - \ln \frac{W(\nu)}{\alpha(\nu)}$ повинна бути лінійною функцією від ν , а з нахилу прямої визначають потужність люмінесценції $W(\nu)$ і коефіцієнт поглинання $\alpha(\nu)$ для тієї ж довжини хвилі.

7.2. Люмінесценція органічних барвників

Барвники утворюють окремий клас складних органічних сполук, що характеризуються високою поглинальною здатністю у видимій області спектра. Скелет молекули барвників будується із шестичленних бензольних (C_6H_6), піридинових (C_5H_5N), азінових ($C_4H_4N_2$) та інших кілець, а також п'ятичленних пірольних кілець (C_4H_5N). Кільця сполучаються між собою або безпосередньо, або за допомогою центрального елемента (CN) чи лінійного ланцюга, що складається з атомів, сполучених спряженими зв'язками $(CH=CH)^n$.

Структурна формула флуоресцеїну показана на рис.7.4. У розчинах більшість барвників є йонами, тому в структурних формулах (справа від дужки) вказані величини і знаки їх зарядів. У складі йона можуть бути групи, навколо яких утворюється найбільша густина заряду; одна з цих груп відмічена всередині дужок знаком заряду.

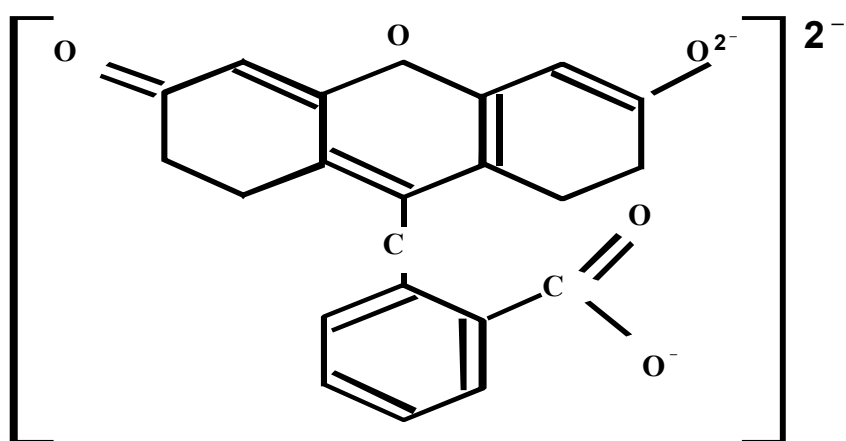


Рис.7.4.

В залежності від кислотності або лужності розчину забарвлений йон барвника буває або аніоном, або катіоном. Атоми водню в циклічній

частині молекули барвника інколи замінюються радикалами, наприклад, групами CH_3 , C_2H_5 або окремими атомами галоїдів.

Молекули барвників мають плоский скелет, лише групи радикалів у деяких випадках виходять із загальної площини, що зразу ж впливає на оптичні властивості барвника, спектри якого переважно зсуваються у бік коротких хвиль. Електрони молекул барвників розділяються на π - і σ -електрони. У процесах видимого випромінювання і поглинання беруть участь π -електрони. Тривалість післясвічення барвників складає $\tau \approx 10^{-9}$ с.

Спектр поглинання і спектр випромінювання барвників у видимій області є дзеркально симетричними і переважно містять по одній широкій смузі півшириною до 150 нм. Крім основної смуги поглинання у видимій області, барвники мають ще декілька смуг в ультрафіолетовій області спектра, пов'язаних з іншими електронними переходами. Незалежність спектрів випромінювання від довжини хвилі збудження спостерігається для більшості барвників досить добре. Те саме стосується закону Стокса-Ломмеля.

Спектри випромінювання у концентрованих розчинах деколи залишаються незмінними, незважаючи на зміну спектрів поглинання і виникнення сильних явищ гасіння. Це легко зрозуміти, коли врахувати, що димери не світять. Вплив розчинника на спектри поглинання і випромінювання досить значний і має різну природу. Перш за все при переході від кислого середовища до лужного може змінюватися характер дисоціації барвника. Зміна хімічної суміші супроводжується сильною зміною спектрів. Суттєвий вплив на спектри вбирання і випромінювання чинить величина діелектричної постійної середовища, яка впливає на взаємодію частин молекул. Зміна діелектричної сталої веде до зміни обох спектрів.

7.3.Методика вимірювань.

7.3.1. Реєструємо спектр поглинання Na-флуоресцеїну в спиртововодному розчині за кімнатної температури. Для цього складаємо спектрофотометричну установку за схемою (рис.7.5). Виводимо всі елементи на оптичну вісь і визначаємо інтенсивності падного світла I_0 і світла, що пройшло через розчин I (величина відбитого і розсіяного світла враховується автоматично, оскільки кювети з розчином і водою є ідентичними в обох випадках). Враховуючи співвідношення

$$I = I_0 \exp[-\kappa(\nu)d] , \quad (7.14)$$

визначаємо коефіцієнт поглинання $\kappa(\nu)$ розчину Na-флуоресцеїну:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0 - I_\phi}{I - I_\phi} \quad (7.15)$$

де d - товщина кювети, I_ϕ - інтенсивність фону. Будуємо графік залежності $\alpha(\nu) = f(\nu)$.

7.3.2. Вимірюємо спектр фотолюмінесценції розчину Na-флуоресцеїну на спектрофотометричній установці, схема якої наведена на рис.7.6.

Живлення фотопомножувача слід вмикати лише при відсутності на щілині спектрофотометра ДФС-12 дзеркально відбитого і розсіяного світла від ртутної лампи РЛ. Спектри поглинання і люмінесценції реєструємо з інтервалом 2 нм в області 380-520 нм і 470-630 нм відповідно. Контур смуги фотолюмінесценції Na-флуоресцеїну буде спотвореним завдяки спектральним залежностям коефіцієнта відбивання кварцових лінз, пластинок і призми, алюмінієвих дзеркал, дисперсії призми і чутливості фотопомножувача (квантового виходу фотокатода).

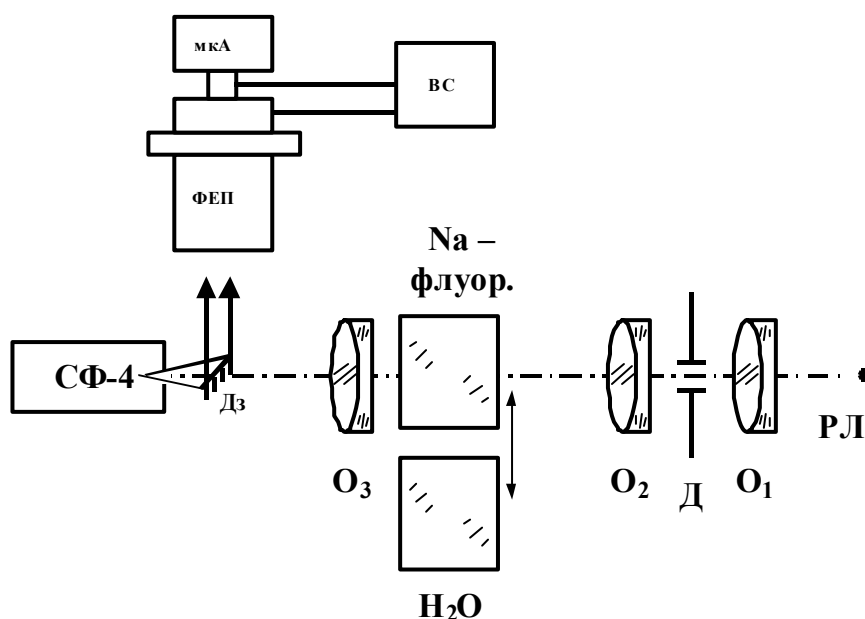


Рис.7.5.

7.3.3. Для визначення дійсного контура смуги люмінесценції визначаємо селективну чутливість установки. Схема установок така ж, як і при вимірюванні спектра фотолюмінесценції, лише замість кювети ставимо еталонну температурну лампу W (рис.7.6). Реєструючи спектр температурної лампи, одержимо сигнал на фотопомножувачі, який буде пропорційним до інтенсивності свічення, що виходить із вихідної щілини монохроматора $I_w(\lambda)$. Внаслідок селективності ФЕП, нелінійності дисперсії монохроматора та нелінійності розподілу енергії в спектрі температурної лампи отримаємо досить складну криву залежності $I_w = f(\lambda)$.

Маючи точний розподіл енергії у спектрі випромінювання температурної лампи і у спектральному відгуку установки, можна знайти коефіцієнт деформації спектра, тобто спектральну чутливість установки. Будуємо графік розподілу енергії у спектрі випромінювання абсолютно чорного тіла, для чого необхідно точно визначити яскравісну або кольорову температуру, перевести її у дійсну і скористатися таблицями 7.1 та 7.2.

Будуємо графік залежності $\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_{\text{АЧТ}} = f(\lambda)$. На цьому ж графіку будуємо пряму залежності випромінювальної здатності r_λ вольфраму для дійсної температури через дві точки при $\lambda_1=665$ нм і $\lambda_2=467$ нм.

Визначивши з графіків залежності $\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_{\text{АЧТ}}$ і δ_λ для даної довжини

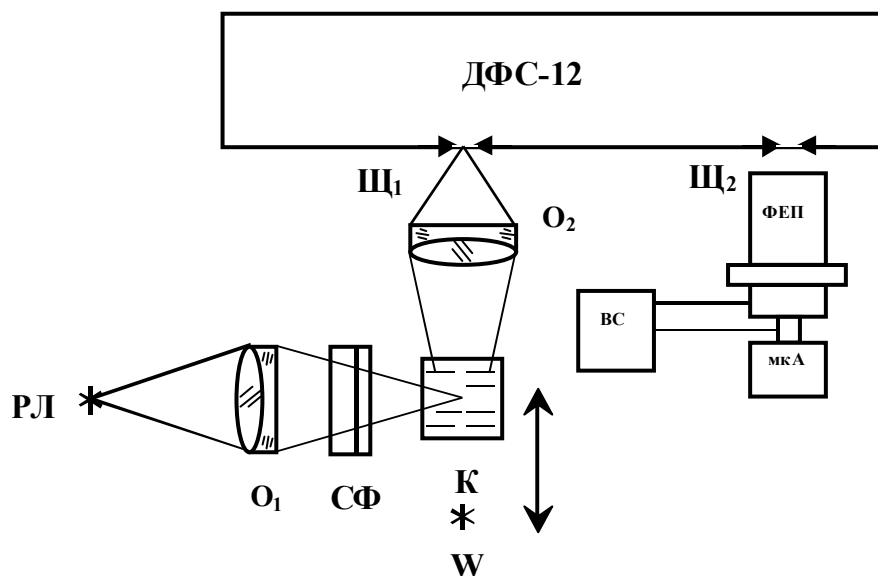


Рис.7.6.

хвилі (через 2 нм), знаходимо розподіл енергії у спектрі вольфраму:

$$\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_W = r_\lambda \left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_{\text{АЧТ}}. \quad (7.16)$$

Розділивши значення ординати (значення величини енергії) з графіка розподілу енергії вольфрамової лампи на значення ординати з графіка відгуку ФЕП при реєстрації спектра розжареної вольфрамової лампи I_W , знаходимо поправочний коефіцієнт для всього спектра:

$$K'_\lambda = \frac{\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_W}{I_W}. \quad (7.17)$$

7.3.7. Знаходимо дійсний розподіл енергії в спектрі випромінювання $I_{\lambda 0}$ Na-флуоресцеїну, помноживши K'_λ на відповіді ФЕП, а у випадку реєстрації спектра люмінесценції Na-флуоресцеїну

$$I_{\lambda 0}(\nu) = K'_\lambda I_\lambda \quad (7.18)$$

Будуємо графік дійсного розподілу енергії в спектрі фотолюмінесценції в шкалі частот $I_{\lambda 0}(\nu)$, вибираючи масштаб, який за величиною повинен бути рівним масштабу коефіцієнта поглинання $\kappa(\nu)$.

Визначаємо частоту чисто електронного переходу ν_{00} . Будуємо контур смуги фотолюмінесценції за даними контура смуги поглинання. Вибираємо біжучу частоту $\nu_{\text{об}}$ на кривій поглинання і по формулі (7.1) або (7.2) знаходимо ν_{00} . Нормуємо криві $I_{\lambda 0}(\nu)$ і $\kappa(\nu)$ за максимумами. Оцінюємо розбіжність даних між двома кривими люмінесценції: побудованій експериментально і за формулою (7.1).

Таблиця 7.1

Співвідношення між яскравісною, кольоровою і дійсною температурами і випромінююча здатність r_λ вольфраму для цих температур [3].

Дійсна температура в К	Випромінювальна здатність r_λ для 0,665 мкм	Випромінювальна здатність r_λ для 0,467 мкм	Яскравісна температура для 0,565 мкм	Кольорова температура T_c
1500	0,445	0,476	1420	1517
1600	0,443	0,475	1509	1619
1700	0,441	0,473	1597	1722
1800	0,439	0,472	1648	1825
1900	0,437	0,470	1771	1929
2000	0,435	0,469	1857	2033
2100	0,433	0,467	1943	2137
2200	0,431	0,466	2026	2242
2300	0,429	0,464	2109	2347
2400	0,427	0,463	2192	2452
2500	0,425	0,462	2274	2557
2600	0,423	0,460	2356	2663
2700	0,421	0,459	2437	2770
2800	0,419	0,458	2516	2878
2900	0,417	0,456	2595	2986
3000	0,415	0,455	2673	3094
3100	0,413	0,454	2750	3202
3200	0,411	0,452	2827	3311

Таблиця № 7.2

Відношення спектральної світності ε_λ (або яскравості) до максимальної світності ε_{\max} (у максимумі випромінювання) для абсолютно чорного тіла як функція добутку λT (мкм·град) [3]

λT	$\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_{\text{ачт}}$	λT	$\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_{\text{ачт}}$	λT	$\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{\varepsilon_{\max}}\right)_{\text{ачт}}$
720	0,0003276	1080	0,03314	1750	0,4804
740	0,0004897	1100	0,03852	1800	0,5241
760	0,0007136	1120	0,04441	1850	0,5669
780	0,001018	1150	0,05436	1900	0,6086
800	0,001419	1160	0,05794	1950	0,6487
820	0,001944	1180	0,06562	2000	0,6871
840	0,002615	1200	0,07391	2050	0,7236
860	0,003458	1220	0,08278	2100	0,7579
880	0,004503	1250	0,09720	2150	0,7900
890	0,005110	1300	0,1243	2200	0,8196
900	0,005785	1350	0,1548	2250	0,8470
920	0,007326	1400	0,1887	2300	0,8719
930	0,009169	1450	0,2254	2350	0,8945
960	0,01134	1500	0,2647	2400	0,9147
980	0,01388	1550	0,3059	2450	0,9325
1000	0,01682	1600	0,3486	2500	0,9479
1030	0,02204	1650	0,3922	2550	0,9612
1050	0,02609	1700	0,4363	2600	0,9722

ЛІТЕРАТУРА

1. Левшин Л.В. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.-М.-Л.: Гос.изд-во техн.-теор.лит., 1956.- 456 с.
2. Степанов Б.И., Грибковский В.П. Введение в теорию люминесценции.- Минск: Изд.-во АН БССР, 1968.- 353 с.
3. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция.-М.:Изд-во МГУ,1989.-272с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

ВИЗНАЧЕННЯ ГЛИБИНИ ЗАЛЯГАННЯ ПАСТОК СТРУМОНОСІЇВ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ

Мета роботи: Одержання кривої термостимульованої люмінесценції твердих тіл і обчислення глибини залягання пасток електронів (дірок) за допомогою теоретичних та емпіричних формул.

Прилади: Джерело рентгенівських променів, високовольтний стабілізатор ВС-22, вакуумметр ВТ-3, мікроамперметр М95, фотоелектронний помножувач ФЕП-39, криостат П-8.

8.1 Термостимульована люмінесценція кристалів.

При опроміненні твердих тіл рентгенівськими променями в них виникає велика кількість дефектів, в тому числі, центри забарвлення. Якщо температура твердого тіла досить низька (наприклад, 77 К), то домінуючими центрами забарвлення в кристалах є V_k^- , V_1^- , V_2^- , F-, R_1^- , R_2^- і M-центри. Коефіцієнт поглинання в наведеній рентгенівськими променями смугі пропорційний концентрації центрів забарвлення. Електрони і дірки локалізуються на рівнях різної глибини і в спектрі поглинання виникають відповідні смуги у певному спектральному діапазоні. Для лужно-галоїдних кристалів більшість таких смуг ідентифіковано. У процесі нагрівання кристала (зростає енергія $E = 3/2kT$) відбувається делокалізація струмоносіїв (електронів або дірок) і їх рекомбінація. Енергія рекомбінації ефективно захоплюється центрами свічення. Тому часто вживають термін, що “при опроміненні рентгенівськими променями при низьких температурах кристал накопичує певну світлосуму”, висвічування якої відбувається при нагріванні кристала.

Глибиною пастки називається енергія, яку повинен одержати електрон (дірка), щоб потрапити в зону провідності (валентну зону) і далі прорекомбінувати. Ця енергія береться у вигляді фононів із навколишнього середовища і відраховується від дна зони провідності (для електрона). Ймовірність звільнення електрона з пастки p зв'язана з тривалістю післясвічення τ :

$$\tau = \frac{1}{p}. \quad (8.1)$$

Ймовірність звільнення електрона з пастки або ймовірність рекомбінації

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (8.2)$$

де p_0 - деяка постійна, що слабо залежить від температури, E -глибина пастки, k -постійна Больцмана, T -абсолютна температура. Підставимо (8.2) в (8.1) і прологарифмуємо:

$$\ln \tau = \frac{E}{kT} - \ln p_0. \quad (8.3)$$

Тоді із графіка залежності $\ln \tau = f(1/T)$ можна знайти глибину пастки E та величину p_0 (рис8.1).

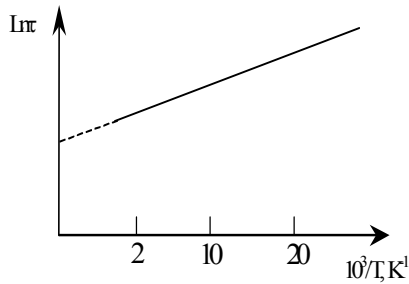


Рис.8.1.

Нехай концентрація електронів (дірок) у даній пастці рівна n_i . Якщо кристал характеризується пастками однієї глибини, а кінетика носить бімолекулярний характер, то зменшення числа електронів (дірок) на даному рівні

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i \frac{\sigma_p n_i}{\sigma_p n_i + \sigma_s (n_0 - n_i)}, \quad (8.4)$$

де σ_p , σ_s - ефективні поперечні перерізи рекомбінації і захоплення електронів (дірок) відповідно, n_0 - концентрація рівнів захоплення. Оскільки в реальних кристалах $n_0 \gg n_i$, то рівняння (8.4) можна переписати

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i^2 \frac{\sigma_p}{\sigma_p n_i + \sigma_s n_0}. \quad (8.5)$$

Розглянемо два крайні випадки співвідношення між σ_p і σ_s :

1. $\sigma_s \gg \sigma_p$, тоді з (8.5) одержимо

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i^2 \frac{\sigma_p}{\sigma_s n_0}. \quad (8.6)$$

Будемо вести нагрівання кристала з постійною швидкістю β_0

$$\frac{dT}{dt} = \beta_0, \quad (8.7)$$

тоді (8.6) перепишеться:

$$-\frac{dn_i}{dT} = p_i n_i^2 \frac{\sigma_p}{\sigma_s n_0 \beta_0}. \quad (8.8)$$

Проінтегруємо це рівняння при умові $n_i(T = T_0) = n_{i0}$, то з (8.8) і (8.2) одержимо:

$$n_i = n_{i0} \left[1 + \frac{\sigma_p n_{i0} p_0}{\sigma_s n_0 \beta_0} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right]^{-1}. \quad (8.9)$$

Отже, величина n_i міняється за складним законом зі зміною температури.

2. $\sigma_s \ll \sigma_p$, тоді з (8.5) одержимо

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i, \quad (8.10)$$

а після інтегрування при тих самих початкових умовах:

$$n_i = n_{i0} \exp \left[-\frac{p_0}{\beta_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dT \right]. \quad (8.11)$$

Отже, в цьому випадку концентрація струмоносіїв змінюється за експонентою.

Контур кривої (8.11) не залежить, а контур кривої (8.9) залежить від числа n_{i0} електронів, локалізованих на рівнях захоплення. Таким чином, залежність кривої $n_i(T)$ від n_{i0} може служити критерієм характеру кінетики люмінесценції.

Очевидно, що зменшення числа частинок за одиницю часу пропорційне інтенсивності термостимульованої люмінесценції.

$$\frac{dn_i}{dt} = \eta_k I_l, \quad (8.12)$$

де η_k – квантовий вихід люмінесценції, I_l – інтенсивність термостимульованої люмінесценції. У випадку відсутності температурного гасіння $\eta_k = const$.

Характерним параметром кривих $n_i(T)$ є температура T_k , при якій $n_i = 0.5n_{i0}$. Запишемо рівняння (8.5) для заданої температури T_k з врахуванням рівнянь (8.7) і (8.2):

$$-\left(\frac{dn_i}{dT} \right)_{T_k} = \frac{p_0}{\beta_0} \frac{\sigma_p n_{ik}^2 \cdot e^{-\frac{E}{kT_k}}}{\sigma_p n_{ik} + \sigma_s n_0}. \quad (8.13)$$

Введемо позначення:

$$-\frac{n_{ik}}{\left(\frac{dn_i}{dT} \right)_{T_k}} = \delta_k. \quad (8.14)$$

Підставимо (8.14) в (8.13) і одержимо:

$$\frac{\frac{p_0}{\beta_0}}{\delta_k \left(1 + \frac{2\sigma_s n_0}{\sigma_p n_{i0}} \right)} = e^{-\frac{E}{kT_k}}. \quad (8.15)$$

Прологарифмуємо останнє рівняння:

$$E = kT_k \ln \left[\frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \left(1 + \frac{2\sigma_s n_0}{\sigma_p n_{i0}} \right)^{-1} \right]. \quad (8.16)$$

Знову розглянемо два крайні випадки співвідношення між σ_s і σ_p :

1. $\sigma_s \gg \sigma_p$. З рівняння (8.16) одержимо:

$$E = kT_k \ln \left[\frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \frac{\sigma_p n_{i0}}{2\sigma_s n_0} \right]. \quad (8.17)$$

2. $\sigma_3 \ll \sigma_p$. З рівняння (8.16) одержимо

$$E = kT_k \ln \left[\frac{p_0}{\beta_0} \delta_k \right]. \quad (8.18)$$

Величина δ_k є півшириною піка смуги ТСЛ.

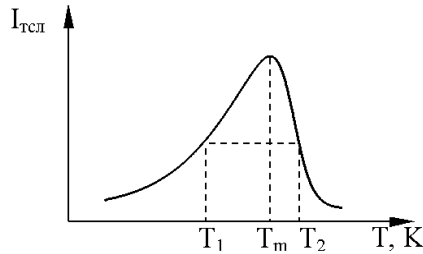


Рис.8.2.

Отже, в обох випадках для визначення глибини пастки E з рівнянь (8.17) і (8.18) необхідно знати півширину піка ТСЛ δ_k , а також величини p_0 і β_0 .

Для обох випадків контур кривої ТСЛ не є симетричним відносно температури максимуму. Для мономолекулярної кінетики наростання інтенсивності кривої ТСЛ іде полого, а після максимуму швидко зменшується, так що $T_m - T_1 > T_2 - T_m$ (рис.8.2). Якщо припустити, що при температурі $T = T_k$ величина n_i змінюється за експонентою, то глибину пастки можна визначити за формулами Лущика:

$$E = \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m}, \quad (8.19)$$

або Урбаха:

$$E = \frac{1.41kT_m T_1}{T_m - T_1}. \quad (8.20)$$

В багатьох кристалах має місце велика кількість близько розміщених пасток, в результаті чого піки ТСЛ перекриваються. Тоді глибину пасток визначають за емпіричними формулами Урбаха:

$$E = \frac{T_m}{500} eV, \quad (8.21)$$

якщо $\beta_0 \approx 60 \text{ град/хв}$ або

$$E = \frac{T_m}{400} eV, \quad (8.22)$$

якщо $\beta_0 \approx 0.01 \text{ град/хв}$.

Глибину пасток можна також визначити за формулами Бічевина. У випадку мономолекулярної кінетики:

$$E = 9.32 \cdot 10^{-5} T_m^2 \left(1 + 1.26 \frac{T_1}{T_2} \right) (T_2 - T_1)^{-1}. \quad (8.23)$$

У випадку бімолекулярної кінетики :

$$E = 1.314 \cdot 10^{-4} T_m^2 \left(1 + 1.31 \frac{T_1}{T_2} \right) (T_2 - T_1)^{-1}. \quad (8.24)$$

8.2. Люмінесценція кристала $SrCl_2:Ce$.

Монокристали $SrCl_2:Ce$ є прозорими в широкій області спектра: від 200нм до ~ 18000 нм. При збудженні їх в екситонній смугі поглинання при

низькій температурі ($T < 150\text{K}$) виникає свічення автолокалізованих екситонів з $\lambda_{\text{max}} \approx 400\text{нм}$ (π -смуга).

Введення активатора Ce^{3+} в кристал SrCl_2 приводить до виникнення смуг поглинання в області прозорості кристала – активаторні рівні розміщені у забороненій зоні кристала. Крім того, поблизу активатора повинні бути розміщені або вакансія Sr^{2+} , або міжвузловинний йон Cl^- для компенсації заряду, оскільки йон церію є тривалентним.

Дуже часто дослідники вводять йони лужних металів ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) у кристалічну ґратку SrCl_2 для отримання повної зарядової компенсації. В такому випадку кристал $\text{SrCl}_2:\text{Ce}$, Me містить, принаймі, два дефекти, на яких можуть локалізуватися електрони або дірки.

Спектр поглинання кристала $\text{SrCl}_2:\text{Ce}$ містить декілька смуг, максимуми яких розміщені при: 326нм (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{deE}_{3/2}$), 234нм (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{dtGE}_{3/2}$), 229нм (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{dtGE}_{1/2}$), 222нм (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{dtE}_{5/2}\text{E}_{3/2}$). При досить великих концентраціях активатора ($C_{\text{Ce}} \geq 5 \cdot 10^{-2}$ моль%) виникають нові смуги поглинання і люмінесценції. При малих концентраціях активатора в кристалі $\text{SrCl}_2:\text{Ce}$ ($C_{\text{Ce}} \leq 1 \cdot 10^{-3}$ моль%) і збудженні в активаторних смугах поглинання спектр люмінесценції містить дві смуги: 340нм ($5d \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) і 366 нм ($5d \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) (тетрагональні центри) (рис.8.3). Встановлено, що в кристалах $\text{SrCl}_2:\text{Ce}$ із малою концентрацією активатора домінують тетрагональні (C_{4v}) церійові центри Ce^{3+} , в яких компенсація надлишкового заряду Ce^{3+} здійснюється за допомогою міжвузловинного йона Cl^- .

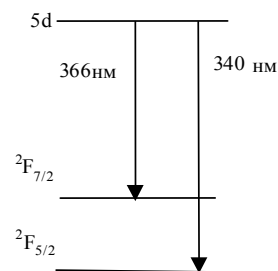


Рис.8.3.

При введенні в кристал $\text{SrCl}_2:\text{Ce}$ іонів K^+ дещо збільшується концентрація кубічних центрів Ce^{3+} з нелокальною компенсацією активатора, що, однак, не приводить до суттєвої зміни спектра люмінесценції.

8.3. Методика вимірювань.

Кристали SrCl_2 володіють площиною природнього сколювання ($1 \times 1 \times 1$), тому зразки виготовляють методом сколювання скальпелем на підігрівній платформі (мурміті). Готовий зразок поміщають у кристалотримач металічного кріостата, який відкачується форвакуумною помпою РВН-20 (рис. 8.4).

При досягненні вакууму $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст. за допомогою форвакуумної і вакуумної помп, який вимірюємо за допомогою

вакуумметра ВТ-3, заливаємо в криостат рідкий азот і охолоджуємо кристал до температури ~ 79 К.

Далі включаємо джерело рентгенівських променів і опромінюємо кристал $\text{SrCl}_2:\text{Ce}$ (або $\text{SrCl}_2:\text{Ce, K}$) протягом 1 – 3 хвилин.

За допомогою фотоелектронного помножувача і мікроамперметра реєструємо інтенсивність фосфоресценції, а далі підвищуємо напругу живлення фотопомножувача і реєструємо свічення кристала, що виникає при зростанні температури.

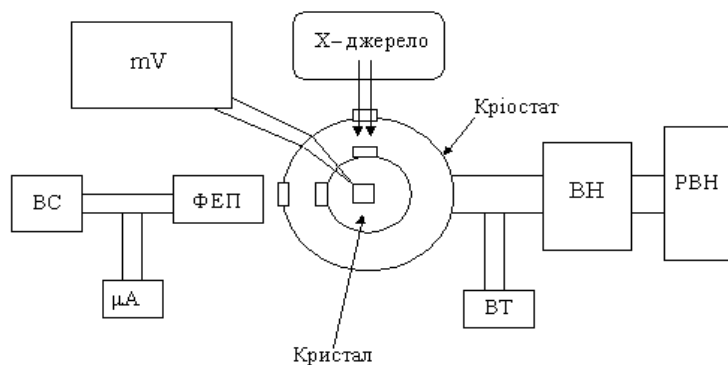


Рис.8.4

Будуємо графік залежності $I_{\text{ТСЛ}}$ від температури. Визначаємо положення максимумів ТСЛ T_m і температури T_1 і T_2 . За формулами Урбаха (8.20), Лущика (8.19) і Бічевина (8.23) або (8.24) обчислюємо глибини пасток. Знайдені значення вносимо в таблицю. Якщо температури T_1 і T_2 встановити важко через перекриття піків ТСЛ, тоді глибини пасток вираховують за емпіричними формулами Урбаха(8.21) або (8.22).

Таблиця.

T_m	T_1	T_2	Е, еВ (Лущик)	Е, еВ (Урбах)	Е, еВ (Бічевин)	Е, еВ (емпір. формули)

Література.

1. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А., Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно – галоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
2. Центры окраски. Сб. статей. М.: Мир, 1965,-120с.
3. Кюри Д. Люминесценция кристаллов.-М.:Изд.-во иностр.лит.1961.-199с.
4. Бичевин В.В. Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвузовский сборник.-Свердловск. 1985.-Вып.7.-с.65-72.