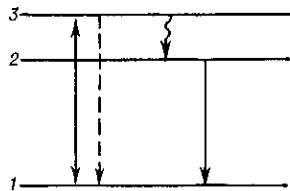


В этом случае частоты Л. и возбуждающего света совпадают, а Л. наз. резонансной. При взаимодействии с окружающими атомами возбуждённый атом может передать им часть энергии и перейти на уровень 2, при излучат. переходе с k -рого и происходит Л., наз.

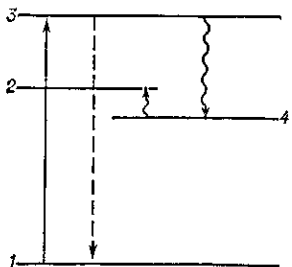
Рис. 1. Схема квантовых переходов при элементарном процессе люминесценции: 1 — основной уровень энергии; 2 — уровень испускания; 3 — уровень возбуждения. Пунктирной линией обозначен переход, соответствующий резонансной люминесценции, волнистой — безызлучательный переход.



спонтанной. Как правило, уровень испускания 2 лежит ниже уровня 3, часть энергии при возбуждении теряется на тепло, а длина волны испущенного света больше, чем поглощённого (стоксова люминесценция; см. Стокса правило). Возможны и процессы, когда излучающий атом получает дополнит. энергию от др. атомов; тогда испущенный квант может иметь меньшую длину волны (антискосова Л.). Эта добавочная энергия может быть как энергией теплового движения атомов, так и результатом суммирования энергии возбуждения — передачи энергии, поглощённой неск. атомами, одному излучающему атому (см. Кооперативная люминесценция).

В нек-рых случаях атом (молекула), прежде чем пе-

Рис. 2. Схема квантовых переходов при метастабильной (стимулированной) люминесценции: 1, 2, 3 — то же, что на рис. 1; 4 — метастабильный уровень.



рейти на уровень испускания 2 (рис. 2), оказывается на промежуточном метастабильном уровне 4 и для перехода на уровень 2 ему необходимо сообщить дополнит. энергию, напр. энергию теплового движения или света. Л., возникающая при таких процессах, наз. метастабильной (вынужденной или стимулированной).

В молекулах мн. органич. веществ метастабильным уровнем наиб. часто служит триплетный. В этих молекулах наблюдается как быстрозатухающая Л., соответствующая переходам между синглетными уровнями, так и более длительная Л. — с участием триплетных уровней. Во мн. веществах триплет-синглетный переход также является излучательным, это приводит к появлению в спектре Л. дополнительной, более длинноволновой полосы.

При спонтанной Л. уровни 2 и 3 могут относиться к одному и тому же электронному состоянию, но к различным колебат. состояниям. Время колебат. релаксации $\sim 10^{-11} - 10^{-13}$ с, т. е. существенно меньше времени жизни возбуждённого электронного состояния. Т. о., за время, много меньшее времени высвечивания Л., в системе успевает установиться термодинамич. равновесие по колебат. степеням свободы. Это равновесное распределение и определяет спектральный состав полосы Л. В этом случае говорят о независимости спектра фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света, а для определ. электронного состояния спектры поглощения и Л. зеркально симметричны относительно частоты чисто электронного перехода (см. Лёвшина правило).

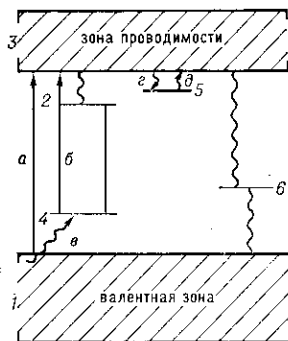
При наблюдении Л. за очень короткие промежутки времени, когда в веществе ещё не установилось термодинамич. равновесие, можно обнаружить, что спектр Л. отличается от равновесного (см. Горячая люминесценция). Ширина спектральных полос Л. зависит от размеров молекул, агрегатного состояния, темп-ры и

имеет значение (в волновых числах) от 10^{-3} (Л. атомов в атомных пучках) и единиц см^{-1} (Л. примесей редкоземельных элементов в кристаллах) до 10^3 см^{-1} (Л. растворов сложных органич. молекул).

Уровень испускания может принадлежать как тому же атому (молекуле), k -рый поглотив энергию возбуждения (такие переходы называются в н у т р и ц е п т р о в ы м и), так и др. частице. Передача энергии др. атомам и молекулам осуществляется электронами при электронно-ионных ударах, при процессах ионизации и рекомбинации, индуктивно-резонансным или обменным путём, при непосредственном столкновении возбуждённого атома с невозбуждённым. Из-за малой концентрации атомов в разреженных газах процессы резонансной и обменной передачи энергии в них играют малую роль. Они становятся существенными в конденсированных средах, где энергия возбуждения может передаваться также с помощью колебаний ядер. И, наконец, в кристаллах определяющей становится передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар (экситонов). Если заключит. актом передачи энергии является рекомбинация (напр., электронов и ионов или электронов и дырок), то сопровождающая этот процесс Л. наз. р е к о м б и н а ц и о н н о й.

В реальных кристаллах необходимо учитывать происходящие в них промежуточные процессы. Упрощённая схема переходов в кристаллофосфорах представлена на рис. 3. Между энергетическими зонами — валентной (1) и проводимости (3) расположены локальные уровни энергии, связанные с атомами примесей или дефектами решётки. Если переходы между уровнями локального центра сопровождаются излучением, то такие центры наз. ц е н т р а м и с в е ч е н и я или ц е н т р а м и Л. (уровни 2 и 4). Помимо центров свечения примеси и др. дефекты решётки могут создавать ловушки (5) электронов и центры безызлучат. рекомбинации (6) (ц е н т р ы т у ш е н и я). Поглощение света при фотолюминесценции или электронный удар при электролюминесценции переводит электроны из валентной зоны или центра Л. в зону проводимости (переходы a и b соответственно). При межзонном возбуждении дырка из валентной зоны может уйти на центр Л. (δ). В зоне проводимости электроны диффундируют, оседая на т. н. мелких ловушках и затем термически высвобождаясь из них (переходы g и z соответственно). Далее они могут возвратиться на ионизованный центр Л. (z) и при рекомбинации испустить квант света.

Рис. 3. Схема переходов при люминесценции кристаллофосфоров: 1 — валентная зона; 2 и 4 — уровни центра люминесценции; 3 — зона проводимости; 5 — ловушки электронов; 6 — уровень безызлучательной рекомбинации. Переходы a и b соответствуют возбуждению люминесценции, δ — ионизация центра дыркой, z и g — оседание электронов на ловушках и их освобождение.



В чистых кристаллах с малым кол-вом примесей наблюдаются также полосы экситонной Л., соответствующие рекомбинации экситонов. В нек-рых кристаллах возможно наблюдение т. н. к р а е в о й Л., соответствующей непосредственной межзонной рекомбинации электронов и дырок. В процессе миграции электронов по зоне проводимости может возникнуть их безызлучат. рекомбинация с центрами тушения (δ), захватившими дырки из валентной зоны.