



# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Авторы: Ю. П. Тимофеев

---

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ** (от лат. *lumen*, род. п. *luminis* – свет, и *-escent-* – суффикс, означающий слабое действие), оптич. некогерентное излучение, возникающее при возбуждении твёрдых тел, растворов и газов. Интенсивность Л. превосходит интенсивность теплового излучения тех же объектов в оптич. диапазоне. Время послесвечения (свечения после прекращения внешнего воздействия) Л. многократно превышает период световых колебаний ( $10^{-15}$ – $10^{-14}$  с) и составляет от  $10^{-10}$  с до нескольких часов. Л. также называют элементарные процессы, в результате которых возникает такое излучение. Совр. теория Л. основана на квантовой механике. Представления об электромагнитном излучении, строении вещества и взаимодействии излучения с веществом. Для качественного понимания природы Л. достаточны первоначальные представления о квантах света и дискретных возбуждённых состояниях атомов и молекул, впервые сформулированные Н. [Бором](#) в 1913. Л. возникает при определённых (называемых спонтанными излучательными) переходах атомов, ионов или молекул из состояний с более высокой энергией в состояния с более низкой энергией, в т. ч. в осн. состояние. Некоторые свойства Л. удаётся объяснить и с помощью классич. волновой теории, описывающей элементарные источники Л. как гармонич. осцилляторы.

## История исследований

Некоторые случаи Л., наблюдающиеся в природе (свечение насекомых, гниющих деревьев, а также минералов), были известны с глубокой древности и привлекли внимание учёных ещё в 16 в., когда стало понятным, что это излучение не обусловлено нагреванием тел (поэтому Л. часто называют холодным свечением). Термин «Л.» впервые предложил в 1888 Г. [Видеман](#), определивший Л. как избыток интенсивности излучения над интенсивностью теплового излучения тела. История исследования Л.

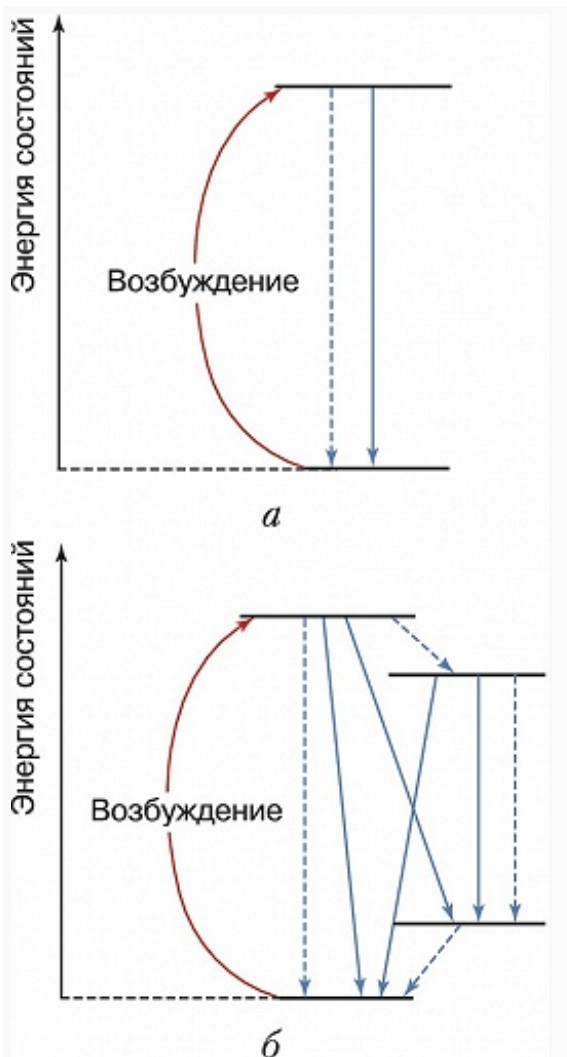
тесно связана с открытием рентгеновских лучей, естеств. радиоактивности, установлением электронной природы катодных лучей и т. д.: все эти лучи были открыты в ходе исследования явления люминесценции.

Систематич. исследования Л. начались в 1-й пол. 20 в. в связи с развитием её практич. применений. Принципиальное уточнение определения Л. дано в кон. 1930-х гг. С. И. Вавиловым, который ввёл дополнит. критерий длительности послесвечения. Согласно его определению, Л. называется избыток излучения над тепловым излучением, если это излучение обладает инерционностью (длительностью послесвечения), многократно превышающей период световых колебаний. Такой критерий длительности позволил отделить Л. от др. малоинерционных видов излучения: излучения Вавилова – Черенкова, тормозного, синхротронного и др. После создания лазеров во 2-й пол. 20 в. появилась необходимость указать на отсутствие когерентности люминесцентного излучения, что отличает Л. от лазерного излучения. В изучении осн. закономерностей Л. и развитии её применений особое значение имеют работы, проведённые в 20 в. рос. физиками науч. школы, созданной Вавиловым.

## Виды люминесценции

В зависимости от способа возбуждения вещества выделяют разл. виды Л. Так, фотолюминесценция возникает при возбуждении вещества оптическим излучением (обычно УФ-диапазона), электролюминесценция – при возбуждении электрич. полем, рентгенолюминесценция – при возбуждении рентгеновскими лучами, катодолюминесценция – при возбуждении потоками электронов, ионолюминесценция – при возбуждении пучком ионов, радиолюминесценция – при возбуждении радиоактивным излучением, хемилюминесценция – в результате химич. реакций (хемилюминесценцию живых организмов называют биолюминесценцией). Известны мн. др. виды Л.: звукोलюминесценция (при воздействии ультразвука), триболлюминесценция (при трении твёрдых тел), термолюминесценция (при нагревании предварительно возбуждённого вещества), радикалорекомбинационная Л. (при воздействии радикалов) и др.

Наиболее простой вид Л. – фотолюминесценция, при которой в некоторых случаях все



Переходы между энергетическими уровнями атома, молекулы или иона: а – простейший переход; б – переход через промежуточное метастабильное состояние. Красные линии соответствуют переходам с поглощением ...

процессы – от поглощения квантов возбуждающего излучения до испускания квантов Л. – происходят в пределах одного и того же центра (атома, иона или молекулы). Но и для этого вида Л. наблюдаются разл. переходы между энергетич. состояниями центра, что связано со сложной системой возбуждённых энергетич. уровней. Наряду с простейшим случаем возбуждения (рис., а), возможно первоначальное возбуждение центра на более высокие энергетич. уровни (рис., б), после чего с участием фононов решётки осуществляется т. н. безызлучательный переход (релаксация) в промежуточное метастабильное состояние. Типичный пример такого процесса – излучение в линиях  $R_1$  и  $R_2$  иона хрома  $Cr^{3+}$  в кристалле рубина. В спектрах Л. трёхвалентных ионов РЗЭ часто наблюдается неск. узких полос Л., возникающих при излучательных переходах с разных возбуждённых уровней, причём некоторые полосы соответствуют переходам не в основные, а в более низкие возбуждённые состояния. Кроме того, даже нижние

возбуждённые состояния обычно расщеплены на подуровни в результате электронно-колебательных взаимодействий в молекулах, электрон-фононных взаимодействий, а также [Штарка эффекта](#) для излучающих ионов в кристаллах и стёклах. В результате возникают сложные спектры Л., зависящие от мн. факторов: энергетич. структуры излучающего центра, длины волны и интенсивности возбуждающего излучения, темп-ры и др. Спектры Л. часто имеют квазилинейчатую структуру, причём в растворах органич. соединений при понижении темп-ры до 10 К в спектрах Л. могут

наблюдаться отд. узкие линии.

## Выход люминесценции

Определяют энергетический и квантовый выходы Л. Согласно С. И. Вавилову, энергетич. выход Л. есть отношение мощности люминесцентного излучения к мощности возбуждающего излучения, поглощённого веществом; квантовый выход Л. — отношение числа квантов люминесцентного излучения к числу квантов возбуждающего излучения, поглощаемых в веществе в единицу времени. В 1924 Вавилов установил зависимость квантового и энергетич. выходов фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света ([Вавилова закон](#)), а также показал, что квантовый выход фотолюминесценции некоторых растворов органич. красителей может превышать 60–70%. К кон. 20 в. разработаны некоторые вещества, квантовый выход в которых близок к 100% (напр., раствор родамина 6Ж, лазерные кристаллы и стёкла с ионами РЗЭ).

В большинстве случаев энергия фотона люминесцентного излучения меньше энергии фотона возбуждающего излучения ([Стокса правило](#), обобщённое С. И. Вавиловым). Однако в некоторых процессах, называемых антистоксовыми, реализуется противоположная ситуация, в результате чего энергетич. выход Л. может стать больше 100% ([антистоксова люминесценция](#)). Это приводит к охлаждению некоторых стёкол и кристаллов с ионами РЗЭ при их возбуждении лазером в ближней ИК-области спектра  $[(1-2) \cdot 10^{-6} \text{ м}]$ . Принципиальная возможность получения энергетич. выхода Л. больше 100% была впервые обоснована Л. Д. [Ландау](#) в 1946 на основе рассмотрения термодинамики необратимых процессов. Выход Л. больше 100% возможен в том случае, если энтропия возбуждающего излучения оказывается меньше энтропии люминесцентного излучения. Недостаток энергии покрывается за счёт тепловой энергии люминесцирующего тела. Одним из видов антистоксовой Л. является [кооперативная люминесценция](#).

Различают внутренний (истинный) выход и внешний (технич.) выход Л. В объектах с высоким показателем преломления, к которым относятся мн. полупроводники, используемые в совр. светодиодах, эти величины могут различаться в неск. раз из-за

потерь света при его многократном отражении. Для вывода излучения из таких светодиодов их поверхности придают особую форму и используют просветляющие покрытия. В результате реабсорбции люминесцирующего излучения геометрич. форма люминесцирующих объектов может существенно изменить вид спектра излучения, в т. ч. сдвигая этот спектр в более длинноволновую (красную) область. Также из-за многократных отражений света наблюдается заметное увеличение длительности послесвечения. Т. о., характеристики Л., строго говоря, определяются не только веществом и условиями его возбуждения, но и геометрич. формой излучающего объекта.

## Механизмы люминесценции

Необходимое условие для возникновения Л. – достаточно широкий энергетич. зазор ( $> 0,6$  эВ) между уровнями возбуждённого и осн. состояний. Поэтому твёрдые и жидкие металлы, в которых отсутствует соответствующий энергетич. зазор, люминесцировать не могут, тогда как пары мн. металлов хорошо люминесцируют, а ионы РЗЭ используются в качестве рабочих центров в [люминофорах](#) и лазерных кристаллах.

При фотолюминесценции часто возникают процессы переноса энергии электронных возбуждений от одних оптич. центров к другим. В результате таких процессов существенно изменяются все характеристики люминесцентного излучения: выход и спектр свечения, инерционность и поляризация (см. [Поляризованная люминесценция](#)). Перенос энергии имеет место в люминофорах, лазерных кристаллах и стёклах с ионами РЗЭ, что позволяет получать люминесцентное излучение в требуемом интервале длин волн ([сенсibiliзирoванная люминесценция](#)). В результате переноса энергии возбуждения между оптич. центрами возможно антистоксово преобразование ИК-излучения в видимый свет, а также получение нескольких квантов видимого света при возбуждении ионов РЗЭ УФ-излучением.

Во многих люминофорах реализуется рекомбинационный механизм Л., при котором поглощение возбуждающего излучения приводит к образованию свободных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне с последующей излучательной рекомбинацией этих неравновесных носителей заряда. Рекомбинация

происходит, как правило, на центрах свечения, т. е. в специально вводимых примесях. Рекомбинационный механизм Л. реализуется и при др. видах возбуждения, напр. в светодиодах излучательная рекомбинация носителей заряда происходит вблизи р–п-перехода. Существует также экситонный механизм свечения, при котором излучение возникает в результате аннигиляции экситонов.

При рентгено- и катодолюминесценции первоначально возникают свободные электроны, энергия которых многократно превосходит энергию квантов люминесцентного излучения, составляющую 2–3 эВ. Поэтому в таких случаях Л. возникает в результате каскадного размножения первичных элементарных возбуждений. Однако энергетич. выход этих видов Л. не превышает 25%, т. е. бóльшая часть энергии возбуждения переходит в теплоту. Переход части энергии возбуждения в теплоту принципиально ограничивает предельную яркость свечения всех люминесцентных источников света величиной  $10^5$  кд/м<sup>2</sup> (при большей яркости развивается температурное тушение).

При работе лазеров (т. е. при инверсионной населённости рабочих энергетич. уровней) наряду со стимулированными переходами, создающими лазерное излучение, наблюдаются и спонтанные переходы – Л. Такая Л. обладает рядом особенностей и называется суперлюминесценцией.

Как правило, при Л. развиваются безызлучательные процессы, в которых значит. часть энергии возбуждения в конечном счёте переходит в тепловую энергию, и наблюдается тушение люминесценции. Известны разл. виды и механизмы тушения Л.: температурное тушение (выход Л. начинает резко падать при превышении некоторой критич. темп-ры, составляющей 100–200 °С), концентрационное тушение, возникающее при высокой концентрации центров свечения, тушение посторонними примесями, напр. ионами группы железа, с высокой вероятностью безызлучательных переходов.

## **Инерционность люминесценции**

Длительность Л. в разных образцах варьируется в очень широких пределах. В 20 в. широко применялись термины, выделяющие виды Л. в зависимости от её

инерционности: флуоресценция (короткое послесвечение) и фосфоресценция (длительное послесвечение).

В простейшем случае интенсивность послесвечения

$I$  описывается экспоненциальным законом:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \text{ где}$$

$I_0$  – интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения,

$I(t)$  – интенсивность послесвечения в момент времени

$t$  после прекращения возбуждения,

$\tau$  – ср. время жизни возбуждённых состояний (величина, обратная вероятности

излучательного перехода). Величина  $\tau$  для разрешённых оптич. переходов в видимой

области спектра составляет  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  с, а при наличии безызлучательных переходов

может сокращаться до  $10^{-11}$  с. Для запрещённых переходов время жизни

возбуждённых состояний увеличивается на неск. порядков. Так, для излучательных

переходов внутри 4f-электронных оболочек ионов РЗЭ  $\tau$  составляет  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  с, а для

триплет-синглетных переходов в молекулах – от  $10^{-2}$  с до 1 с.

Экспоненциальный закон затухания интенсивности Л. реализуется лишь в том случае,

когда все процессы происходят в пределах одного и того же центра свечения. Для

сенсibilизированной Л., когда поглощение возбуждающего излучения происходит в

одних центрах (сенсibilизаторах), а Л. возникает в др. центрах, закон послесвечения

существенно отличается от экспоненциального. При кратковременном, напр.

лазерном, возбуждении интенсивность сенсibilизированной Л. может даже

существенно возрасть после прекращения возбуждения. Совр. лазерная

аппаратура позволяет проследить последовательность развития такой Л.:

постепенный переход от резонансного рассеяния света к комбинационному

рассеянию, затем к т. н. горячей Л. и, наконец, к обычной Л., при которой

устанавливается тепловое равновесие по подуровням возбуждённого состояния в

диапазоне времени  $10^{-13}$ – $10^{-9}$  с.

Для рекомбинационной Л. обычно выполняется гиперболич. закон затухания, т. е.

зависимость интенсивности послесвечения от времени определяется формулой:

$I(t) = I_0/(1 + \rho t)^\alpha$ , где

$\rho$  – константа, зависящая от типа вещества и интенсивности возбуждения, показатель степени  $\alpha$  лежит в пределах  $1 \leq \alpha \leq 2$ . Длительность послесвечения рекомбинационной Л. в осн. определяется захватом неравновесных носителей заряда центрами захвата и их последующим тепловым высвобождением из этих центров. Для некоторых люминофоров с рекомбинационным механизмом свечения послесвечение заметно в затемнённом помещении даже через сутки после прекращения возбуждения.

## Применение люминесценции

Сильная зависимость характеристик Л. от состава вещества и условий его возбуждения существенно осложняет её исследование и применение. Однако именно это свойство Л. даёт более глубокое понимание природы физич. явлений.

Чувствительность характеристик Л. к небольшим изменениям состава и строения вещества лежит в основе методов люминесцентного анализа. Исследования Л. способствуют разработке новых лазерных сред, в т. ч. перспективных пар рабочих ионов (напр., ионов хрома и неодима), обеспечивающих увеличение кпд лазерного излучения.

Ещё в 1930 С. И. Вавиловым были предложены люминесцентные лампы, совр. модификации которых используются и в 21 в. Большой практич. интерес представляет электролюминесценция, позволяющая создавать малогабаритные экономичные источники света с рабочим напряжением всего 3–4 В. Активно используются светоизлучающие диоды на основе полупроводниковых соединений, в т. ч. металлоорганических, представляющие собой многослойные тонкоплёночные структуры, толщина слоёв которых доходит до 10–100 нм.

Люминофоры с высокой инерционностью Л. используются, напр., для аварийного освещения разл. помещений. Люминофоры с коротким послесвечением применяются в сцинтилляционных счётчиках радиоактивных излучений, в которых удаётся регистрировать одиночные  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -частицы. Разл. виды Л. используются для визуализации изображений, напр. при создании катодолуминесцентных экранов



цветных телевизоров. При применении Л. в оптич. устройствах отображения информации (напр., в телевидении) длительность послесвечения обычно не превышает  $10^{-3}$  с.

## Литература

Лит.: Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.; Л., 1951; Прингскейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М., 1951; Вавилов С. И. Собр. соч. М., 1952. Т. 2; Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М., 1961; Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции. Минск, 1963; Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966; Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., 1978; Чукова Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М., 1980; Верещагин И. К. Электролюминесценция твердых тел. М., 1981; Галанин М. Д. Люминесценция молекул и кристаллов. М., 1999; Петрушкин С. В., Самарцев В. В. Лазерное охлаждение твердых тел. М., 2005.