

ВВЕДЕНИЕ

Этот цикл лабораторных работ посвящен оптическим свойствам обширного класса оптических материалов, используемых в фотонике и оптоинформатике – кристаллов с локальными центрами. В качестве объекта, на примере которого можно изучать такие их оптические характеристики, как поляризация люминесценции и соотношение между спектрами поглощения и люминесценции, выбраны ионные кристаллы с центрами окраски, а конкретно – кристаллы фторида кальция с M_A^+ -центрами окраски. Фторид кальция – один из традиционных оптических материалов, широко используемый в оптических элементах и устройствах благодаря таким своим свойствам, как огромная область прозрачности, простирающаяся от вакуумного ультрафиолета до десятков микрон, малая дисперсия показателя преломления, существенная для производства ахроматической оптики, хорошие механические свойства, устойчивость по отношению к оптическому и высокоэнергетическому излучению (лучевая и радиационная стойкость), оптическая изотропия и т.д. Природный фторид кальция именуется «минерал флюорит». Кубическая структура флюорита показана на рис. 1, она характерна для многих кристаллов фторидных, хлоридных, оксидных и даже гидридных соединений.

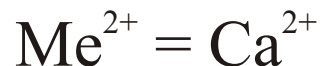
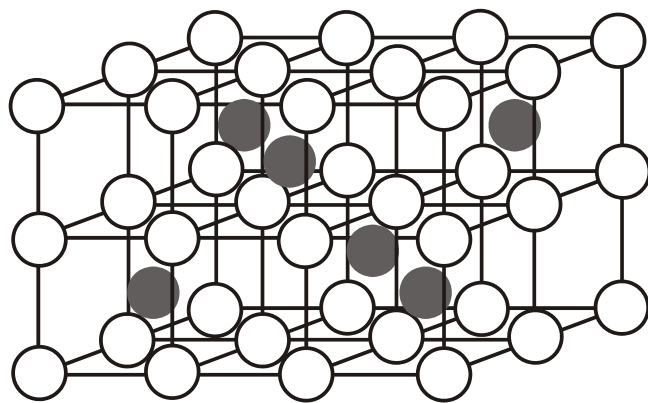


Рис. 1. Структура флюорита.

В структуре флюорита имеется три оси 4-го порядка (C_4), четыре оси 3-го порядка (C_3) и два 6 осей 2-го порядка (C_2) – рис. 2

Кристаллы фторида кальция с локальными центрами (каковыми могут быть намеренно введенные примеси, собственные дефекты кристаллической решетки или комбинации обоих этих компонент) на протяжении десятков лет являются важными модельными объектами, на котором изучаются многие принципиальные вопросы физики твердого тела, оптики и фотоники.

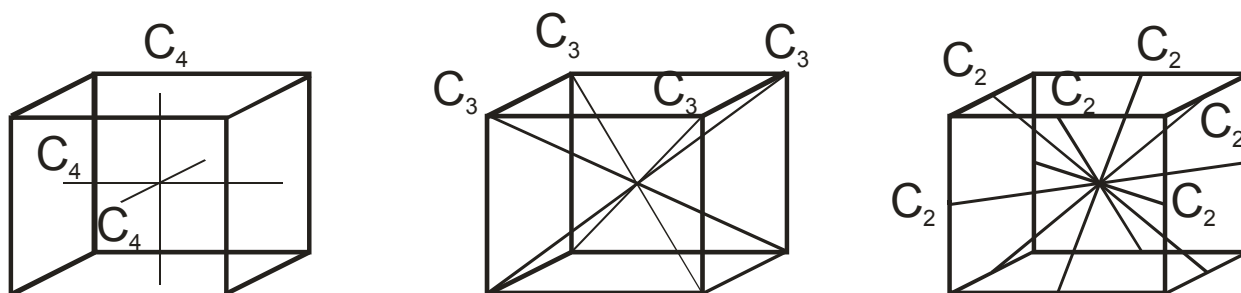


Рис. 2. Оси симметрии в структуре флюорита.

Как отмечено выше, сами по себе, кристаллы фторида кальция не содержат локальных центров, электронные переходы в которых были бы ответственны за поглощение и люминесценцию в области прозрачности кристаллической матрицы. Такие центры могут быть созданы посредством так называемого «аддитивного окрашивания» кристаллов. Эта процедура состоит в отжиге выращенных кристаллов в восстановительной атмосфере паров металла (кальция) при температуре, примерно вдвое меньшей, нежели температура плавления кристалла ($T_{пл} = 1418^{\circ}\text{C}$). В ходе этой процедуры на поверхности кристалла протекают химические реакции, следствием которых является диффузия в его объем двух потоков – анионных вакансий и электронов. При этом зарядовая нейтральность кристалла не нарушается, поскольку эти две компоненты имеют противоположный заряд. В объеме они рекомбинируют, образуя набор центров окраски. Простейшим из них является *F*-центр, состоящий из анионной вакансии и связанного на ней электрона (кристаллический аналог атома водорода). Наряду с ними образуются центры, состоящие из двух, трех или четырех анионных вакансий с соответствующим количеством электронов (соответственно *M*-, *R*- и *N*-центры), а также высоко-агрегированные центры, содержащие большее количество вакансий и электронов (вплоть до десятков тысяч).

Наличие в кристаллах определенных примесей приводит к ассоциации с ними анионных вакансий; при этом образуются так называемые «возмущенные центры окраски». К числу таких примесей

относятся щелочные металлы (литий, натрий, калий). Будучи отрицательно заряженными относительно замещаемого ими атома кальция, они легко ассоциируют с анионными вакансиями, несущими положительный заряд, или с комбинацией вакансий. Наибольший интерес для нас представляет двухвакансионный центр. При комнатной температуре устойчив не заряженный M_A^- , а нейтральный M_A^+ -центр, состоящий из щелочной примеси, двух анионных вакансий и одного электрона. Известно два типа M_A^+ -центров, различающихся относительным расположением вакансий. В центрах типа I вакансии располагаются вдоль оси C_4 , в центрах типа II они располагаются вдоль оси C_2 (рис. 3). При комнатной температуре устойчивыми являются M_A^+ -центры типа I.

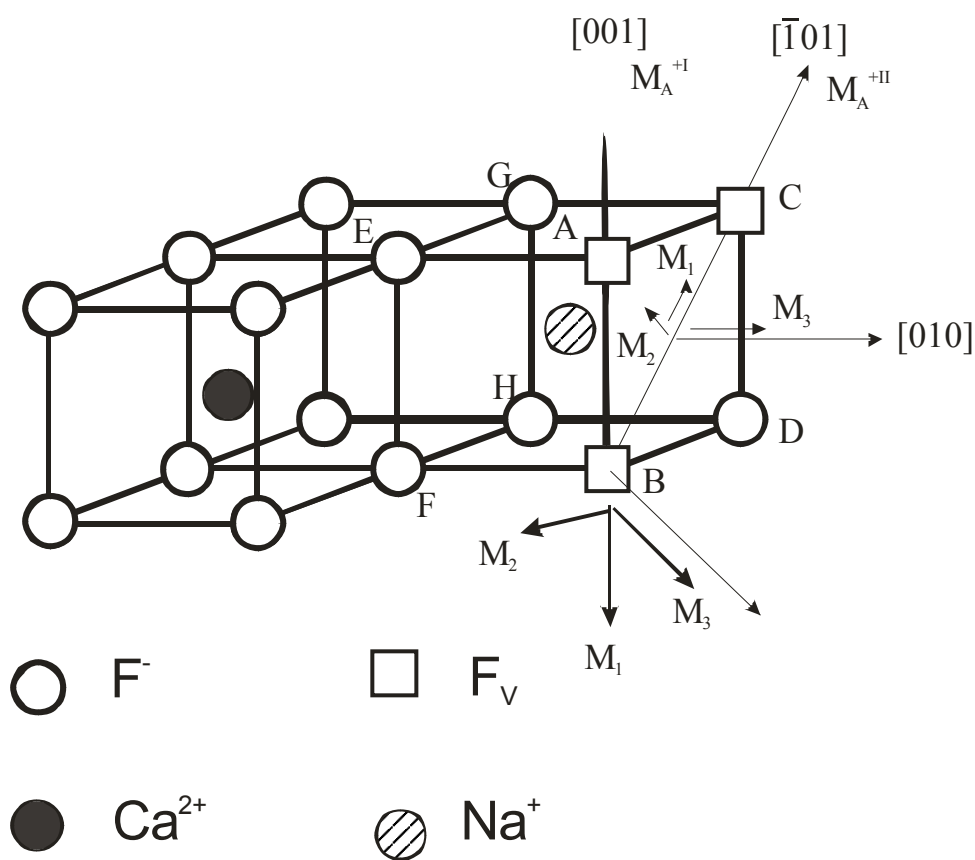


Рис. 3. Структура M_A^+ -центров в кристалле $CaF_2:Na$.

Спектры поглощения центров обоих типов образованы тремя полосами. В кристаллах $CaF_2:Na$ максимум длинноволновой полосы центров типа I расположен при 600 нм; две близко расположенные коротковолновые полосы имеют максимумы при 380 и 330 нм. При возбуждении во всех трех полосах наблюдается интенсивная

люминесценции M_A^+ -центров, максимум полосы люминесценции располагается при 760 нм (рис. 4). Оптические переходы, с которыми связаны полосы поглощения, имеют электродипольный характер. Этим диполям могут быть сопоставлены элементарные осцилляторы, ориентированные определенным образом относительно кристаллографических направлений. В центрах типа I коротковолновые диполи (p_2, p_3) ориентированы по осям 2-го порядка, а длинноволновый диполь – по оси 4-го порядка (вдоль линии расположения

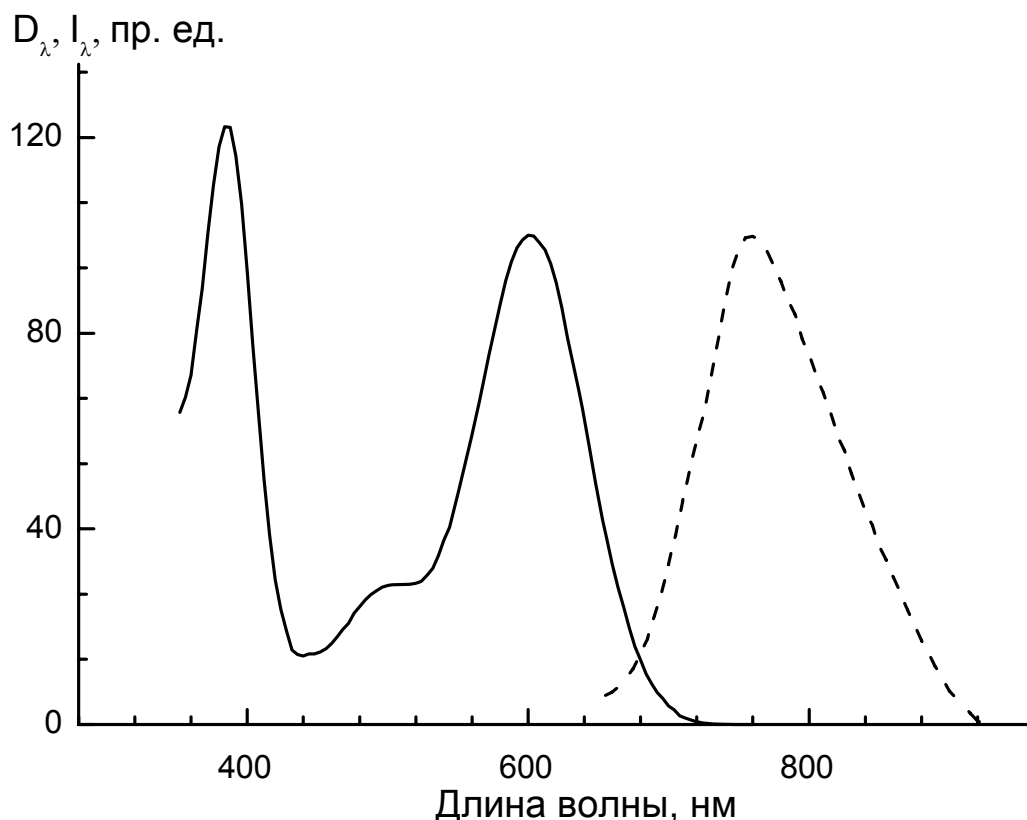


Рис. 4. Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктир) M_A^+ -центров 1-го типа в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Na}$.

анионных вакансий, (см. рис. 3). Люминесценция центра резонансна длинноволновой полосе поглощения (относительный сдвиг максимумов этих двух полос рассматривается в лабораторной работе № 3). Диполь, соответствующий полосе люминесценции ориентирован таким же образом, как и диполь этой полосы.

Свойство анизотропии переходов, соответствующих полосам поглощения и люминесценции в *макроскопически изотропном* (кубическом) кристалле фторида кальция рассматривается в лабораторных работах № 1 и № 2.

Лабораторная работа № 1
**ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АНИЗОТРОПНЫХ
ЦЕНТРОВ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ. 1.**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Определение азимутальной зависимости степени поляризации M_A^+ -центров в кристаллах фторида кальция.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ: кристаллы фторида кальция, активированные натрием, с M_A^+ -центрами окраски.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Измерение азимутальных зависимостей степени поляризации M_A^+ -центров в кристаллах фторида кальция.
2. Сравнение экспериментальных данных с теорией и установление ориентации осцилляторов, ответственных за возбуждение люминесценции в длинноволновой полосе поглощения.
3. Установление независимости интенсивности люминесценции от поляризации возбуждающего света.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

Поляризация излучения состоит в анизотропии электромагнитных колебаний в плоскости, перпендикулярной лучу. Классическая теория поляризации излучения строится на основе представлений об анизотропии элементарных излучателей, простейшим из которых является линейный диполь Герца. Суперпозиция когерентных диполей приводит к более сложным излучателям – с одной стороны, к круговым (в общем случае – эллиптическим) и, с другой стороны, к высшим мультиполям – квадруполям, октуполям и т.д. Первые могут быть легко сконструированы из элементарных диполей. Высшие мультиполи более целесообразно выводить, рассматривая с различной степенью приближения электромагнитное поле излучения движущегося электрического заряда.

Линейный гармонический осциллятор представляет собой диполь \mathbf{p} , имеющий постоянное направление (вдоль оси z , рис. 1) и изменяющийся во времени t по гармоническому закону с частотой ω (1).

$$\mathbf{p} = p_0 \cdot \cos(\omega t), \quad (1)$$

где p_0 – амплитуда дипольного осциллятора.

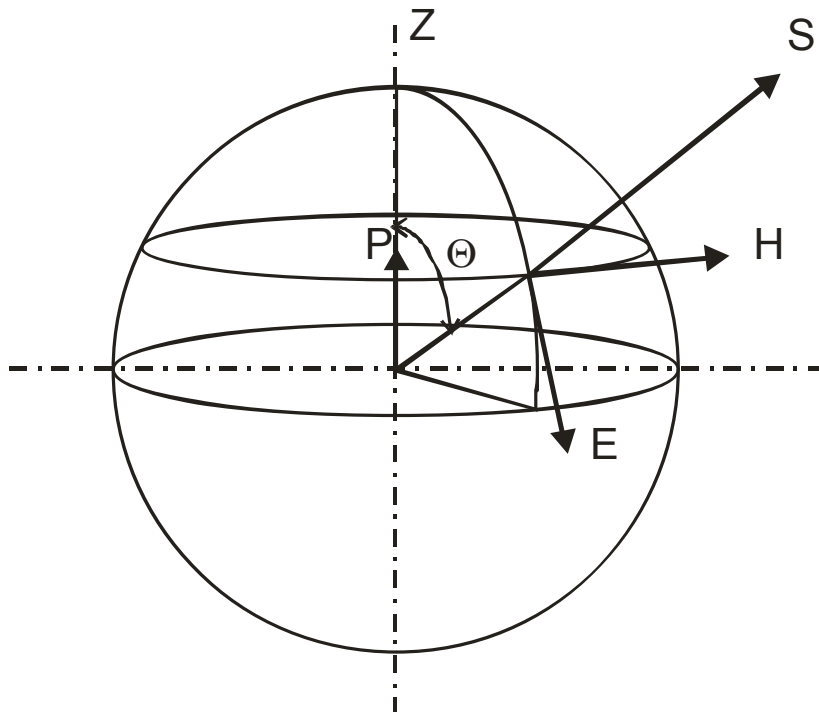


Рис.1. Поляризация и поле излучения электрического диполя.

Поле излучения линейного гармонического осциллятора представляет линейно-поляризованные волны, амплитуды которых изменяются как синус угла между направлением колебаний осциллятора и направлением наблюдения. Если окружить осциллятор сферой и принять за полярную ось z направление его колебаний, то электрический вектор \mathbf{E} в поле излучения будет направлен по касательной к меридианам этой сферы, а магнитный вектор \mathbf{H} – по касательной к параллелям (рис. 1). Свет, излучаемый линейным дипольным осциллятором в любом направлении, полностью линейно поляризован. Плотность потока электромагнитной энергии ($S(\Theta)$) в направлении, определяемом углом Θ с осью осциллятора на расстоянии r_0 от него, равна

$$S(\Theta) = \frac{\omega^4 p_0^2}{4\pi r_0^2 c^2} \sin^2 \Theta. \quad (2)$$

Здесь c – скорость света. Это выражение определяет пространственное распределение интенсивности излучения дипольного осциллятора. Излучение максимально в направлении, перпендикулярном оси диполя, и отсутствует в направлении колебаний (рис. 2).

Специфика поляризационных явлений в кристаллах определяется регулярностью их строения и наличием выделенных направлений – осей симметрии, относительно которых могут ориентироваться анизотропные люминесцирующие центры. При этом следует разделять анизотропные и

изотропные кристаллы. Причина поляризации люминесценции оптически анизотропных кристаллов достаточно очевидна. Анизотропные люминесцирующие центры, моделируемые линейными или круговыми осцилляторами, находясь в сильных внутрикристаллических полях, имеющих вполне определенные направления, ориентируются полностью или частично. Различные электронные переходы в данном люминесцирующем центре могут описываться осцилляторами, имеющими различную ориентацию относительно осей анизотропного центра. Поэтому ориентация поляризации люминесценции может оказаться различной для разных линий и полос в спектре излучения. Таким образом, поляризация люминесценции оптически анизотропных кристаллов является следствием наличия в этих кристаллах одного или двух выделенных направлений – оптических осей.

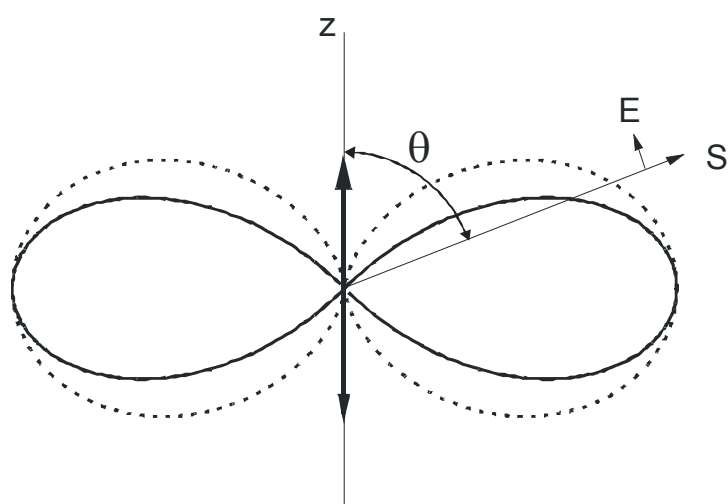


Рис. 2. Поле излучения электрического диполя: амплитуда колебаний (пунктир) и интенсивность излучения (сплошная линия).

Иная ситуация имеет место для изотропных – кубических кристаллов. Закономерности поляризованной люминесценции этих кристаллов обусловлены тем, что анизотропные центры, находящиеся в кристаллической решетке, ориентируются в ней вдоль тех или иных осей симметрии. Характер ориентации определяется или структурой центра, который может быть сам по себе достаточно сложным образованием, занимающим несколько узлов кристаллической решетки, или асимметрией в ближайшем окружении. Причиной такой асимметрии может быть, например, отличие заряда примесного атома от заряда замещаемого атома решетки, требующее зарядовой компенсации для сохранения зарядовой нейтральности кристалла с примесью. Такой компенсатор заряда (им может быть или намеренно введенная другая примесь или дефект решетки,

образующийся в процессе роста кристалла), если он расположен в непосредственной близости от люминесцирующего атома, создает анизотропный центр. В различных случаях, определяемых конкретной структурой центра и его окружения, ориентация анизотропного центра может осуществляться вдоль поворотных осей четвертого, третьего или второго порядка (см. рис. 2 из Введения). При этом существенно, что каждый данный центр ориентируется вдоль одной определенной оси данной кратности n (из $12/n$ возможных осей; $n = 4, 3, 2$). Изотропия кристалла в целом (макроскопическая изотропия) есть результат равновероятного распределения центров по всем $12/n$ возможным направлениям ориентации. Таким образом, каждый данный центр находится в поле, обладающем симметрией C_n . Поэтому кристалл в отношении свойств, определяемых присутствием в решетке люминесцирующих центров, можно рассматривать как суперпозицию $12/n$ анизотропных кристаллов, ориентированных вдоль осей C_n кубического кристалла.

При возбуждении совокупности центров, ориентированных с равной вероятностью по всем $12/n$ возможным (эквивалентным) направлениям, линейно-поляризованным светом вероятность возбуждения группы центров, имеющих данную ориентацию, будет определяться относительным положением оси ориентации и электрического вектора возбуждающего света. При вращении кристалла эта вероятность будет изменяться, и, соответственно, будет меняться доля участия отдельных групп центров в наблюдаемой люминесценции.

Это зависимость степени поляризации люминесценции от относительного положения электрического вектора возбуждающего света и кристаллографических направлений, которая будет для краткости называться *азимутальной зависимостью*, может быть рассчитана при помощи осцилляторной модели для ряда случаев. Расчет производится при помощи формулы (2) с учетом рассмотренного выше распределения диполей по эквивалентным кристаллографическим направлениям.

Оптическая схема для проведения экспериментального исследования поляризованной люминесценции показана на рис. 4. Исследуемый образец С представляет собой пластинку, вырезанную параллельно одной из кристаллографических плоскостей: плоскости куба – (100), ромбододекаэдра – (110) или октаэдра – (111). Исследование азимутальных зависимостей состоит в определении степени поляризации люминесценции от угла поворота пластинки α в плоскости, перпендикулярной направлению наблюдения. Сопоставление указанных зависимостей с результатами расчета позволяет определить ориентацию ответственных за люминесценцию осцилляторов по тем или иным кристаллографическим направлениям.

Рассмотрим более подробно, каким образом производится расчет азимутальных зависимостей. Для выполнения расчета необходимо, прежде всего, определить относительные вероятности возбуждения отдельных групп осцилляторов, пропорциональные квадрату косинуса угла между электрическим вектором возбуждающего света и осью осциллятора (если поглощают линейные осцилляторы) или квадрату синуса этого угла (если поглощают круговые осцилляторы). Затем вычисляются относительные интенсивности света I_i , посылаемого в направлении наблюдения отдельными группами осцилляторов, имеющих данную ориентацию i , и степени поляризации этого света (парциальные поляризации) P_i , определяемые выражением

$$P = \frac{I_{i\parallel} - I_{i\perp}}{I_{i\parallel} + I_{i\perp}} \quad (3)$$

В (3) обозначения « \parallel » и « \perp » относятся к ориентации векторов поляризации люминесценции (выделяемой анализатором) относительно вектора поляризации возбуждающего излучения.

Поляризация суммарного излучения от всех групп осцилляторов может быть найдена по формуле сложения поляризаций

$$P = \frac{\sum_i P_i I_i}{\sum_i I_i}, \quad (4)$$

где суммирование производится по группам осцилляторов, имеющих одинаковую ориентацию.

Используя эту схему можно рассчитать угловые зависимости $P(\alpha)$, соответствующие трем типам ориентации осцилляторов – по осям C_4 , C_3 и C_2 и трем способам ориентации исследуемых образцов, имеющих форму пластинок, ориентированных параллельно одной из трех кристаллографических плоскостей: (100), (110) или (111). Кроме того, попутно можно вычислить зависимость **интенсивности люминесценции** в направлении наблюдения от азимута α . Результаты расчета представлены в таблице и изображены графически на рис. 2.

Как отмечено во Введении, в спектре поглощения M_A^+ -центров I типа присутствуют 3 полосы поглощения, из которых две коротковолновых полосы соответствуют осцилляторам, ориентированным по осям второго порядка, а длинноволновая полоса соответствует осциллятору, ортогональному осцилляторам коротковолновых полос и направленному по оси четвертого порядка. Осциллятор, соответствующий

люминесценции, совпадает по направлению с осциллятором длинноволновой полосы. Формулы, описывающие азимутальные зависимости поляризации и интенсивности люминесценции имеют различный вид для поглощающих осцилляторов, ориентированных по осям второго и четвертого порядка. Полоса поглощения, соответствующая близкорасположенным коротковолновым полосам, в таблице 1 именуется «второй полосой»; длинноволновая полоса, соответствующая осциллятору, ориентированному по оси четвертого порядка – «первой полосой». Экспериментальное исследование анизотропных эффектов, которому посвящены эта и следующая лабораторные работы, относятся именно к этой полосе.

Таблица 1.

Ориентация осцилляторов по осям	Плоскость, параллельно которой вырезана пластинка	$P(\alpha)$		$I(\alpha)$	
		Возбуждение в первой полосе поглощения	Возбуждение во второй полосе поглощения	Возбуждение в первой полосе поглощения	Возбуждение во второй полосе поглощения
C_4	(100)	$\cos^2 2\alpha$	$-\cos^2 2\alpha$	1	1
	(110)	$\cos 2\alpha \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 1}$	$-\cos 2\alpha \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 - \cos^2 \alpha}$	$\frac{1 + \cos^2 \alpha}{2}$	$\frac{3 - \cos^2 \alpha}{3}$
	(111)	1/2	-1/4	1	1
C_3	(100)	$\sin^2 2\alpha$	$-(1/2) \sin^2 2\alpha$	1	1
	(110)	$\cos 2\alpha \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 1}$	$-\sin^2 \alpha \frac{7 - 6 \sin^2 \alpha}{4 - \sin^2 \alpha}$	$\frac{2 + \sin^2 \alpha}{3}$	$\frac{4 - \sin^2 \alpha}{4}$
	(111)	1/2	-(2/5)	1	1
C_2	(100)	$(1/3)(1 + \sin^2 2\alpha)$	$-(1/5)(1 + \sin^2 2\alpha)$	1	1
	(110)	$\frac{2 + 7 \sin^2 \alpha - 6 \sin^4 \alpha}{6 + \sin^2 \alpha}$	$-\frac{2 + 7 \sin^2 \alpha - 6 \sin^4 \alpha}{10 - \sin^2 \alpha}$	$\frac{6 + \sin^2 \alpha}{7}$	$\frac{10 - \sin^2 \alpha}{10}$
	(111)	1/2	-(5/14)	1	1

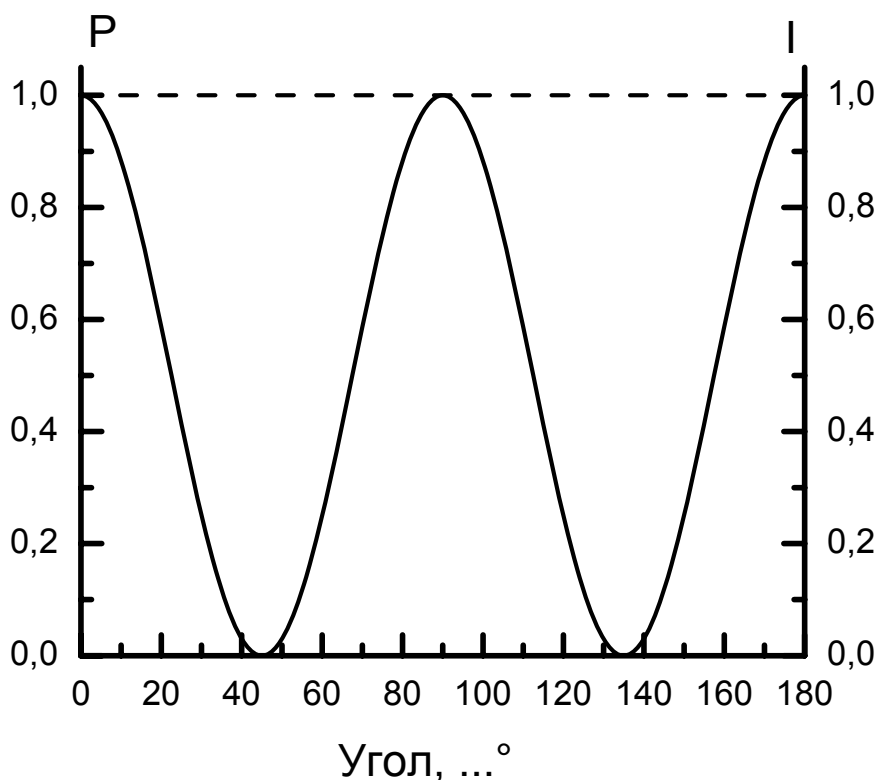


Рис. 2. Азимутальные зависимости степени поляризации и интенсивности люминесценции при ориентации осцилляторов по осям симметрии четвертого порядка.

В данной лабораторной работе используется пластинка кристалла, вырезанная параллельно плоскости (100).

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Схема установки для определения азимутальных зависимостей степени поляризации люминесценции показана на рис. 3. В качестве источника, возбуждающего люминесценцию M_A^+ -центров, используется гелий-неоновый лазер с линейной поляризацией. Применение лазера S делает излишним использование поляризатора P_1 . Фильтр F_1 отсекает излучение трубки гелий-неонового лазера с длинами волн, большими 632,8 нм (эта длина волны используется для возбуждения люминесценции M_A^+ -центров). Коллиматор L расширяет лазерный пучок и, тем самым, уменьшает его расходимость и позволяет более точно фиксировать поляризацию возбуждающего люминесценцию света. Образец С устанавливается на поворотном устройстве, осуществляющем его вращение в плоскости, перпендикулярной оптической оси схемы. Фильтр F_2 поглощает возбуждающее люминесценцию излучение лазера. Анализатор P_2 представляет поляроид, вращающийся вокруг оптической

оси и служит для измерения степени поляризации люминесценции. Схема регистрации люминесценции включает вращающийся диск с отверстиями М, модулирующий возбуждающее излучение, фотоумножитель (ФЭУ) R, усилитель, синхронный детектор и вольтметр, с которого снимаются показания.

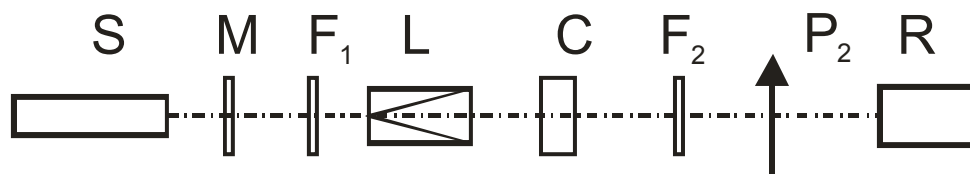


Рис. 3. Схема установки для определения азимутальных зависимостей степени поляризации люминесценции.

ПОРЯДОК РАБОТЫ

Подготовка к выполнению работы

1. Включить гелий-неоновый лазер.
2. Включить блок питания ФЭУ и установить рабочее напряжение 1050 вольт.
3. Включить питание усилителя, синхронного детектора и модулятора.
4. Проверить прохождение лазерного излучения через элементы оптической схемы (до кристалла).
5. Вращая анализатор, проверить наличие сигнала люминесценции на вольтметре.

Выполнение работы

1. Установить анализатор в положение горизонтальной поляризации, фиксированное нулевой отметкой на лимбе анализатора.
2. Вращая кристалл, установить его в положение, соответствующее минимальной интенсивности люминесценции. Выполнение пунктов 1 и 2 обеспечивает возбуждение люминесценции осцилляторов, ориентированных вдоль одной определенной оси (из нескольких эквивалентных направлений).
3. Вращая анализатор с шагом 10°, построить зависимость интенсивности люминесценции от угла поворота. Убедиться в том, что при некотором положении анализатора интенсивность люминесценции близка к нулю.
4. Определить максимальное (I_{\max}) и минимальное (I_{\min}) значение сигнала. Убедиться в том, что минимальное и максимальное значения сигнала наблюдаются при положениях анализатора, отличающихся примерно на 90°.
5. По формуле
$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$$
 определить степень поляризации люминесценции при данном положении кристалла.

6. Поворачивая кристалл в диапазоне углов $0-360^\circ$ с шагом 10° и производя процедуры, указанные в пунктах 4 и 5, построить азимутальную зависимость степени поляризации люминесценции в зависимости от угла поворота кристалла.
7. Убедиться в том, что эта зависимость соответствует теоретической кривой, построенной на основании таблицы и представленной на рис. 5.
8. Убрать анализатор и построить зависимость интенсивности люминесценции от поворота кристалла. Убедиться, что эта интенсивность не зависит от поворота кристалла.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой вид имеет пространственное распределение интенсивности излучения электрического диполя?
2. Какова физическая природа наблюдаемой анизотропии люминесценции примесных центров в кубическом кристалле при их анизотропном возбуждении?
3. В чем причина анизотропии люминесценции M_A^+ -центров окраски в кристаллах фторида кальция?
4. Каким образом можно по поляризованной люминесценции примесного центра определить пространственную ориентацию кристаллографических осей в данном образце?

ЛИТЕРАТУРА

1. П.П. Феофилов, *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов* (Физматгиз, Москва, 1959).
2. У. Шерклиф, *Поляризованный свет* (Мир, Москва, 1965).
3. Раух Р. "Фотолюминесценция центров окраски в кристаллах щелочноземельных фторидов", Известия АН СССР, серия физическая, 1973, т. 37, в. 3, с.595-598.
4. Архангельская В.А., Щеулин А.С. "Исследование структуры центров окраски в кристаллах SrF_2-Na методом оптически наведенного дихроизма", Оптика и спектроскопия, 1991, т.70, в.6, с.1242-1247.

Лабораторная работа № 2
**ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АНИЗОТРОПНЫХ
ЦЕНТРОВ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ. 2.**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Определение азимутальной зависимости интенсивности поляризованной люминесценции M_A^+ -центров в кристаллах фторида кальция.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ: кристаллы фторида кальция, активированные натрием, с M_A^+ -центрами окраски.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Измерение азимутальных зависимостей интенсивности поляризованной люминесценции M_A^+ -центров в кристаллах фторида кальция.
2. Сравнение экспериментальных данных с теорией и установление ориентации осцилляторов, ответственных за возбуждение люминесценции в длинноволновой полосе поглощения.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

Основные сведения о поляризованной люминесценции анизотропных центров в кубических кристаллах приведены в описании лабораторной работы № 1. В отличие от этой работы, при определении азимутальной зависимости интенсивности поляризованной люминесценции M_A^+ -центров направления возбуждения люминесценции и ее регистрации перпендикулярны друг другу. В связи с этим при выполнении данной работы используется образец в форме параллелепипеда. Формулы для определения интенсивности люминесценции приведены в Таблице 1, при этом во втором столбце под «плоскостью» имеется в виду плоскость образца, перпендикулярная направлению возбуждающего света. Используется образец, плоскости которого ориентированы перпендикулярно трем осям четвертого порядка, так что направление возбуждающего света перпендикулярно кристаллографической плоскости (100). Вычисленная по указанным выше формулам азимутальная зависимость интенсивности люминесценции показана на рис. 1.

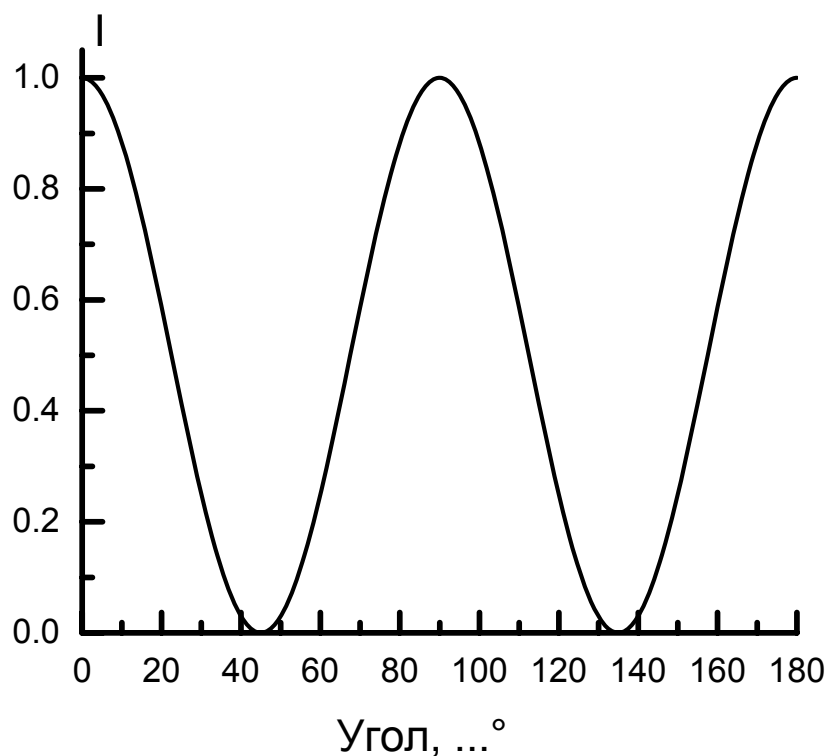


Рис. 1. Азимутальная зависимость интенсивности люминесценции при ориентации осцилляторов по осям симметрии четвертого порядка.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Схема установки для определения азимутальных зависимостей интенсивности люминесценции показана на рис. 2. Она отличается от схемы для определения азимутальных зависимостей степени поляризации тем, что в ней направление возбуждающего света перпендикулярно направлению наблюдения люминесценции.

В качестве источника, возбуждающего люминесценцию M_A^+ -центров, используется гелий-неоновый лазер с линейной поляризацией. Полуволновая пластинка P_1 , установленная на поворотном устройстве, обеспечивает вращение плоскости поляризации лазерного излучения. Фильтр F_1 отсекает излучение трубки гелий-неонового лазера с длинами волн, большими 632,8 нм. Коллиматор L расширяет лазерный пучок и, тем самым, уменьшает его расходимость и позволяет более точно фиксировать поляризацию возбуждающего люминесценцию света. Образец C устанавливается на поворотном устройстве, осуществляющем его вращение в плоскости, перпендикулярной оптической оси схемы. Фильтр F_2 поглощает возбуждающее люминесценцию излучение лазера. Анализатор P_2 представляет поляризатор, вращающийся вокруг оптической оси и служит для измерения степени поляризации люминесценции. Схема регистрации люминесценции включает вращающийся диск с отверстиями

M, модулирующий возбуждающее излучение, фотоумножитель (ФЭУ) R, усилитель, синхронный детектор и вольтметр, с которого снимаются показания.

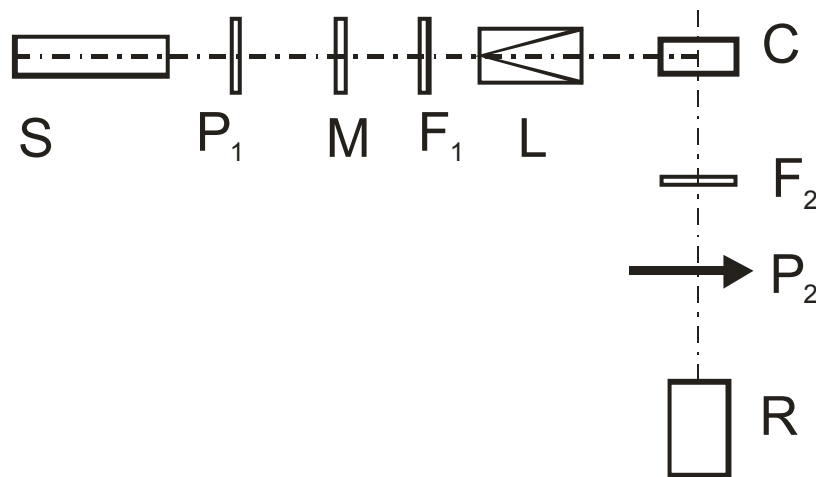


Рис. 2. Схема установки для определения азимутальных зависимостей степени поляризации.

ПОРЯДОК РАБОТЫ

Подготовка к выполнению работы

1. Включить гелий-неоновый лазер.
2. Включить питание усилителя, синхронного детектора и модулятора.
3. Проверить прохождение лазерного излучения через элементы оптической схемы (до кристалла).
4. Включить блок питания ФЭУ ВС-22 и установить рабочее напряжение 1050 вольт. После прогрева блока в течение 3 минут включить кнопкой высокое напряжение.
5. Вращая анализатор, проверить наличие сигнала люминесценции на вольтметре.

Выполнение работы

1. Установить анализатор P₂ в вертикальное положение, фиксируемое отметкой 90°.
2. Установить поляризатор P₁ в положение, соответствующее нулевой отметке на лимбе поворотного устройства, что соответствует горизонтальной поляризации лазерного излучения.
3. Установить кристалл в положение, соответствующее минимальной интенсивности люминесценции.
4. Вращая анализатор P₂ с шагом 10°, построить зависимость интенсивности люминесценции от угла поворота.
5. Поворачивая кристалл в диапазоне углов 0-50° с шагом 10° и производя процедуры, указанные в пункте 4, построить

азимутальную зависимость интенсивности люминесценции в зависимости от угла поворота кристалла. Таким образом, получается семейство кривых с различающимися минимальными значениями интенсивности сигнала при одинаковом значении максимальной его интенсивности.

6. Убедиться в том, что эта зависимость соответствует теоретической кривой, построенной на основании таблицы и представленной на рис. 2 из Лабораторной работы № 1.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой вид имеет пространственное распределение интенсивности излучения электрического диполя?
2. Какова физическая природа наблюдаемой анизотропии люминесценции примесных центров в кубическом кристалле при их анизотропном возбуждении?
3. В чем причина анизотропии люминесценции M_A^+ -центров окраски в кристаллах фторида кальция?
4. Каким образом можно по поляризованной люминесценции примесного центра определить пространственную ориентацию кристаллографических осей в данном образце?

ЛИТЕРАТУРА

5. П.П. Феофилов, *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов* (Физматгиз, Москва, 1959).
6. У. Шерклиф, *Поляризованный свет* (Мир, Москва, 1965).
7. Раух Р. "Фотолюминесценция центров окраски в кристаллах щелочноземельных фторидов", *Известия АН СССР, серия физическая*, 1973, т. 37, в. 3, с.595-598.
8. Архангельская В.А., Щеулин А.С. "Исследование структуры центров окраски в кристаллах SrF_2-Na методом оптически наведенного дихроизма", *Оптика и спектроскопия*, 1991, т.70, в.6, с.1242-1247.

Лабораторная работа № 3
**СТОКСОВ СДВИГ В СПЕКТРАХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В
КРИСТАЛЛАХ**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определить стоксов сдвиг между полосами поглощения и люминесценции M_A^+ -центров окраски в кристаллах флюорита

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ: кристаллы фторида кальция, активированные натрием, с центрами окраски.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Ознакомление с методами градуировки установок для регистрации спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции.
2. Измерение спектра люминесценции кристаллов фторида кальция с центрами окраски
3. Измерение спектра возбуждения люминесценции кристаллов фторида кальция с центрами окраски, отражающего спектр поглощения этих кристаллов.
4. Определение величины стоксова сдвига между максимумами полос в спектре люминесценции и спектре возбуждения люминесценции.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

Примесный центр в кристалле взаимодействует с кристаллической решеткой. Это взаимодействие, в частности, проявляется в том, что внутрицентровые электронные переходы взаимодействуют с колебаниями решетки (электронно-колебательное взаимодействие). Без учета этого взаимодействия невозможно описать спектральные свойства примесного центра, его спектры поглощения и люминесценции. Следует заметить, что простейшая из молекул - ионизованная молекула водорода является сложным объектом. Даже при учете одного кулоновского взаимодействия мы имеем дело с задачей трех тел (двух протонов и электрона), не имеющей точного решения ни в классической, ни в квантовой механике. Поэтому при рассмотрении столь сложного объекта, каким является примесный центр в кристалле, целесообразно идти по пути разумных приближений. Очевидно, что теория должна быть квантовомеханической, но простейший подход к решению квантово-механических задач, теория возмущений, не может быть применена, поскольку в выражении потенциальной энергии отсутствует малый член, пренебрежение которым позволило бы точно решить уравнение Шредингера и влияние которого можно было затем учесть в первом и втором порядках метода возмущений.

В основу квантовомеханического подхода к теории примесных спектров положено *адиабатической приближение*, основанное на

огромном различии масс электронов m и ядер M , составляющем порядка величин (для наиболее легкого атома водорода $M/m = 1840$).

Следует заметить, что примесный центр в кристалле и молекула имеют много общего в том смысле, что в обоих случаях мы имеем электронные переходы, в основном определяющие оптические свойства этих объектов, и находящуюся в состоянии колебаний ядерную структуру. Взаимодействие двух объектов – электронов и ядер – и является предметом нашего интереса. Подход к описанию электронно-колебательного взаимодействия в молекулах и примесных центрах в кристаллах во многом сходен. Поэтому при дальнейшем рассмотрении теоретических аспектов мы не будем делать различия между этими двумя объектами. Оба они отличаются от атомов, в которых имеют место электроны и фиксированное в пространстве ядро. В атомных спектрах мы имеем дело с чисто-электронным переходом.

Рассмотрим наглядную классическую картину внутримолекулярного движения. Интуитивно ясно, что тяжелые ядра движутся гораздо медленнее электронов, которые в тысячи раз легче ядер. За промежуток времени, в течение которого ядра сместятся на небольшое расстояние ΔR , электроны многократно обернутся на своих орбитах. Поэтому естественно определить сначала орбиты электронов для всевозможных конфигураций неподвижных ядер (эти орбиты будут параметрически зависеть от ядерных координат), после чего рассмотреть движение ядер в усредненном поле электронов, не зависящем от их координат. Именно в этом заключается суть адиабатического приближения. Используя это приближение, можно провести как классическое, так и квантовомеханическое описание процессов поглощения и люминесценции в столь сложных системах, каковыми являются молекула или примесный центр в кристалле.

При рассмотрении адиабатического приближения важными понятиями являются потенциальная кривая и диаграмма потенциальных кривых. Рассмотрим, прежде всего, эти понятия на простейшем примере двухатомной молекулы. Для этой молекулы на рис. 1 показана энергия молекулы E в зависимости от расстояния между ее ядрами. Потенциальная кривая $W_l(R)$ представляет собственное значение энергии для электронного состояния, параметрически зависящего от колебательной координаты. В уравнении Шредингера для ядер $W_l(R)$ выступает как оператор потенциальной энергии движения ядер. Кривая $W_l(R)$ описывает электронное состояние, при котором возможно устойчивое состояние молекулы. Минимум кривой соответствует равновесному положению молекулы, соответствующему данному электронному состоянию. Для различных электронных состояний, l , положения максимумов различаются (расположение ближайших к примеси атомов зависит от того, в каком электронном состоянии находится молекула). Это обстоятельство –

относительный сдвиг потенциальных кривых для различных электронных состояний - имеет принципиальное значение для теории электронно-колебательных переходов в молекулах и примесных центрах.

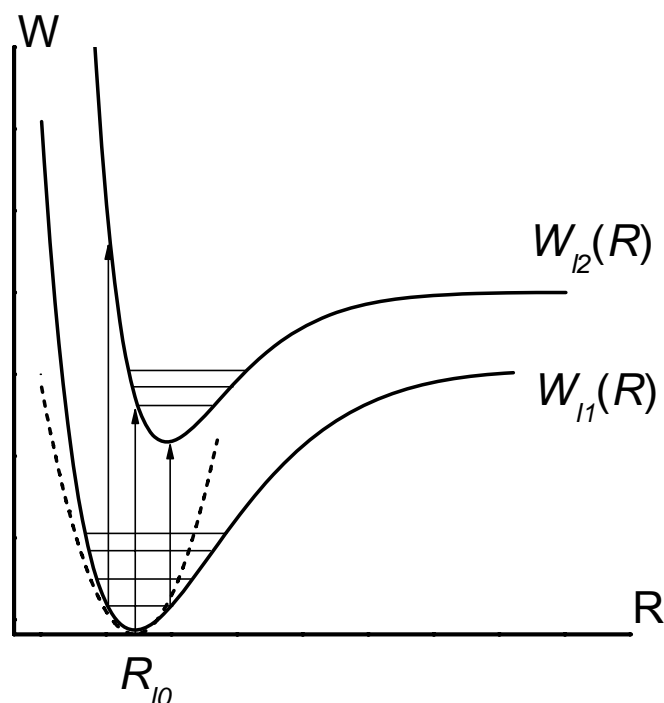


Рис. 1. Диаграмма потенциальных кривых основного (1) и первого возбужденного (2) состояний двухатомной молекулы. R_{10} – равновесное положение молекулы в основном состоянии.

При значительном увеличении расстояния между атомами происходит диссоциация молекулы.

В теории электронно-колебательных спектров при не слишком высоких температурах особенно актуальны системы, в которых молекулы до перехода в более высокое электронное состояние находятся в условиях теплового равновесия и совершают малые колебания. При их рассмотрении достаточно рассмотреть потенциальную кривую вблизи положения равновесия, R_{10} , представив ее в виде первых членов разложения потенциальной энергии в ряд Тейлора до квадратичного члена включительно (соответствующая парабола представлена на рис. 1 штриховой линией).

$$W_l(R) = W_l(R_{10}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 W_l}{dR^2} \right)_{R=R_{10}} (R - R_{10})^2 + \dots \equiv W_l(R_{10}) + \frac{1}{2} a_l (R - R_{10})^2 + \dots \quad (1)$$

Коэффициент a_l имеет смысл силовой постоянной, коэффициента, фигурирующего в соотношении между частотой колебаний и массой колеблющейся частицы

$$\omega = \sqrt{\frac{a}{m}} \quad (2)$$

В данном электронном состоянии молекула может находиться в различных колебательных состояниях; каждому из этих состояний соответствует своя энергия, превышающая минимальную энергию на величину колебательного кванта, умноженную на номер колебательного состояния. При этом следует учесть, что в нулевом состоянии колебательная энергия не равна нулю. Энергия нулевых колебаний равна половине колебательного кванта $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$. Величина колебательного кванта может быть определена из инфракрасных спектров поглощения молекулы; в этих спектрах проявляется частота колебательных переходов.

В процессе колебаний колебательная энергия данного состояния сохраняется, однако, при этом изменяется соотношение потенциальной и кинетической энергии. Кинетическая энергия достигает максимума, когда колебательная координата равна своему равновесному значению; потенциальная энергия колебаний в этой точке равна нулю. Максимальна эта энергия в точках, соответствующих пересечения полной энергии данного колебательного состояния с потенциальной кривой. В этих двух точках кинетическая энергия колебаний полностью переходит в потенциальную энергию. Эти точки называют точками возврата. При квантовомеханическом описании каждому колебательному состоянию соответствует волновая функция, максимумы которой расположены вблизи от точек возврата. Для волновой функции нулевого состояния максимум соответствует равновесной колебательной координате данного электронного состояния. Для нижних колебательных состояний максимумы волновой функции располагаются вблизи от равновесного значения колебательной координаты.

Спектр колебательных частот нормальных колебаний идеального (периодического) кристалла состоит из чередующихся разрешенных и запрещенных зон. Число разрешенных зон равно утроенному числу атомов в элементарной ячейке, число частот в зоне равно числу элементарных ячеек в кристалле. Таким образом, полное число частот равно числу колебательных степеней свободы $N = 3n$, где n - число атомов кристалла. Внедрение примеси модифицирует колебательный спектр кристалла. Чем больше отличается масса и силовая постоянная примеси от соответствующих величин для замещаемого атома решетки, тем больше

эта модификация. При некоторых предельных значениях указанных величин происходит отщепление частоты колебаний от непрерывной зоны кристаллических колебательных состояний. В этом случае говорят о возникновении локального колебания. Его волновая функция локализована в малой области пространства вблизи от примеси. Отщепление происходит от каждой из разрешенных зон. Если масса или силовая постоянная не достигают указанных критических величин, то локального колебания не возникает. Однако, если отличия этих двух величин от их «кристаллических» значений достаточно велики, то колебательные состояния, распределенные по всему объему кристалла, как бы «сжимаются» около примеси, причем тем сильнее, чем больше это отличие. В этом случае колебательные состояния расположены в более широкой области пространства, чем локальные колебания. Соответствующие колебания называют квазилокальными.

При рассмотрении общей картины электронно-колебательного взаимодействия, как правило, не конкретизируют тип и характер колебания, с которым взаимодействует электронный переход, и пользуются понятием конфигурационной (т.е. некой обобщенной) координаты. Используемая при этом модель называется моделью конфигурационных координат. Колебанию, соответствующему изменению конфигурационной координаты, сопоставляют некий эффективный осциллятор.

Структура электронно-колебательного спектра определяется вероятностями соответствующих электронно-колебательных переходов. Первостепенную роль играет принцип Франка-Кондона, который в теории электронно-колебательных переходов в некотором смысле заменяет обычные в спектроскопии правила отбора. Мы ограничимся простейшим рассмотрением принципа Франка-Кондона, который получается, исходя из чисто классических представлений. В рамках квантовомеханических представлений может быть проведено более полное рассмотрение этого принципа, однако, мы этого делать не будем. Основываясь на классических представлениях, можно утверждать, что электронное состояние (состояние «быстрой» подсистемы) молекулы (или примесного центра) изменяется настолько быстро, что за время электронного перехода ядра не успевают ни сместиться, ни изменить своих импульсов. Если электронно-колебательный переход на диаграмме конфигурационных координат (рис. 2) изображать стрелкой, начало которой показывает энергию и координату колебания в момент начала электронного перехода, а конец фиксирует энергию и координату в момент, непосредственно следующий за электронным переходом, то первое условие ($R = \text{const}$) означает, что стрелка должна быть вертикальной. Второе условие (импульс $P = \text{const}$ или $E_{\text{кин}} = \text{const}$) означает, что конец стрелки должен находиться на таком же расстоянии (по энергиям) от потенциальной кривой конечного

состояния, на котором находилось начало стрелки от исходной потенциальной кривой (на рисунке $AA' = BB'$).

К этим двум условиям, естественно следующим из основной идеи адиабатического приближения, следует присоединить еще одно условие.

Поскольку, как отмечено выше, кинетическая энергия колебательного движения равна нулю в точках возврата (а, следовательно, равна нулю и скорость движения эффективного осциллятора), то осциллятор проводит наибольшее время именно в этих точках. Это – третье – условие сводится к тому, что изображающие переход стрелки следует начинать только с потенциальных кривых (точки A и C для колебательного состояния E_1 , точки G и F для колебательного состояния E_2). Согласно условию 2, концы стрелок должны теперь тоже лежать на потенциальной кривой, т.к. $E_{\text{кин}} = 0$ до и после перехода (стрелки AB и CD).

Таким образом, классический принцип Франка-Кондона может быть сформулирован в трех пунктах: 1) $R = \text{const}$; 2) $P = \text{const}$; 3) стрелки начинаются из поворотных точек классического движения осциллятора.

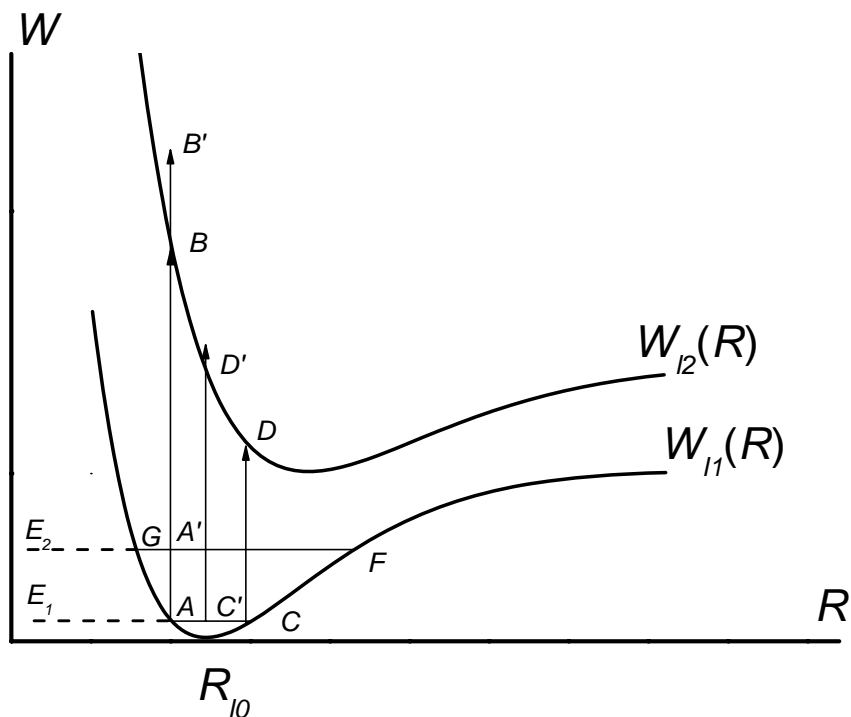


Рис. 2. Диаграмма потенциальных кривых и принцип Франка-Кондона.

Пункты 1 и 2 в классическом принципе Франка-Кондона тесно связаны с адиабатическим приближением. Можно думать, что эти условия хорошо выражают истинное положение дел при электронно-колебательном переходе. Конечно, с точки зрения квантовой механики

нельзя одновременно фиксировать координаты и импульсы частиц, но естественно предположить, что для столь массивных частиц, как ядра, квантовые эффекты не должны быть сильно выражены.

«Слабым местом» в классической формулировке этого принципа является пункт 3, который введен сверх адиабатического приближения как не очень хорошо обоснованное дополнительное ограничение. В связи с этим была введена *полуклассическая* формулировка принципа Франка-Кондона, которая сохраняет пункты 1 и 2, но заменяет условие 3 новым: электронные переходы могут иметь место при *любых* значениях колебательной координаты R с вероятностями $w(R)$, где $w(R)$ - квантовомеханическое распределение координаты. Если рассматривается переход из одного определенного (исходного) колебательного состояния, то вероятность распределения координаты является просто квадратом модуля волновой функции осциллятора. Если же исходное состояние представляет собой набор одинаковых систем в состоянии теплового равновесия, то $w(R)$ должно отражать температурно-зависимое распределение волновых функций осциллятора по различным колебательным состояниям.

В полуклассической трактовке, на диаграмме потенциальных кривых оказываются разрешенными не только стрелки AB и CD , но и стрелка $C'D'$. При этом в области малых колебательных квантовых чисел нижнего состояния наибольший «вес» имеет именно эта стрелка, поскольку классическое распределение координаты для этих состояний (особенно для нулевого состояния) коренным образом отличается от действительного – квантового. В частности, для нулевого состояния максимум функции распределения находится в точке C' .

Электронно-колебательному переходу в спектре молекулы или примесного центра в кристалле соответствует набор полос, соответствующих переходам с различных колебательных подуровней исходного состояния перехода на различные колебательные подуровни его конечного состояния. Из полуклассического принципа Франка-Кондона следует, что это именно полосы, а не линии. При достаточно высокой температуре (например, комнатной) эти полосы уширяются из-за температурного уширения колебательных подуровней (эти подуровни тем быстрее уширяются, чем выше температура; это так называемое «однородное уширение»). Как результат такого уширения, мы имеем в спектрах поглощения и люминесценции широкие электронно-колебательные полосы. При поглощении молекула (примесный центр) переходит в возбужденное электронное состояние и релаксирует к равновесному значению этого состояния, соответствующему данной температуре. Люминесценция происходит из этого состояния. Таким образом, полоса люминесценции оказывается сдвинутой в область меньших энергий (больших длин волн) по отношению к полосе

поглощения. Разность энергий между максимумами полос поглощения и люминесценции называется *стоксовым сдвигом* (рис. 3). Этот сдвиг для M_A^+ -центра в кристалле CaF_2 иллюстрирует рис. 4 из Введения.

В данной работе изучаются электронно-колебательные переходы в кристаллах фторида кальция с M_A^+ -центрами окраски. Электронная структура и строение этих центров рассмотрены во Введении и в предыдущих лабораторных работах. В этой лабораторной работе регистрируются спектр возбуждения люминесценции, который показывает спектральное распределение вероятности возбуждения люминесценции и характеризует спектр поглощения, при котором она возбуждается. Этот спектр показывает зависимость интенсивности люминесценции от энергии возбуждающего ее кванта света. Для оценки величины стоксова сдвига спектр поглощения, как правило, может быть заменен спектром возбуждения.

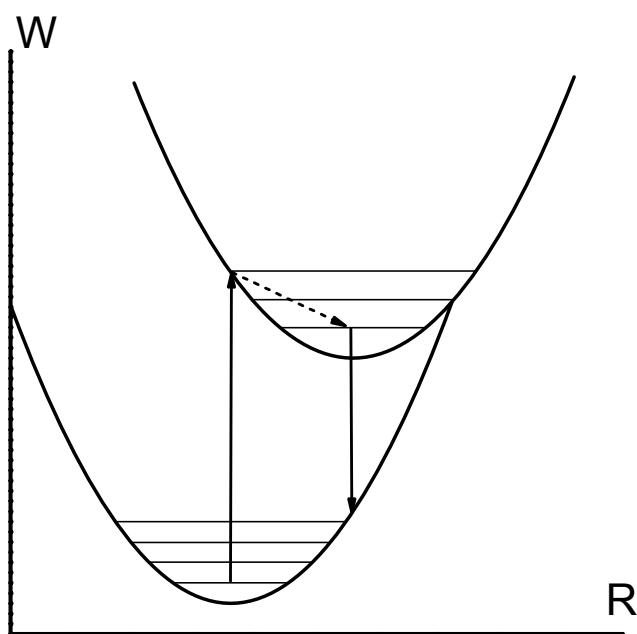


Рис. 3. Стоксов сдвиг между электронно-колебательными переходами в спектрах поглощения (сплошные линии) и люминесценции (пунктир). Предполагается, что температура кристалла достаточно низкая и в обоих электронных состояниях поглощающая и излучающая системы находятся на нулевом колебательном уровне. Стрелки показывают электронные переходы в поглощении и в люминесценции.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

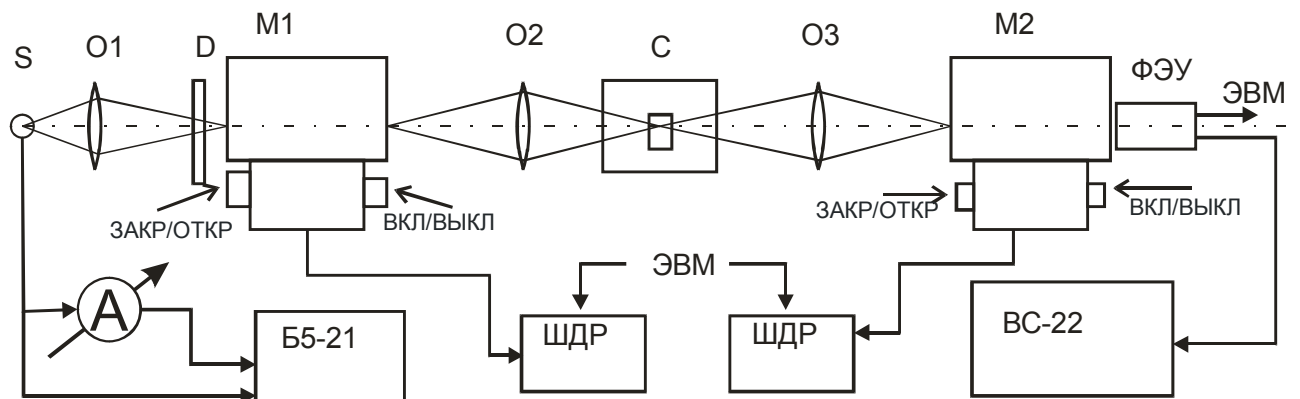


Рис. 4. Схема установки для определения стоксова сдвига.

Установка для определения стоксова сдвига состоит из двух монохроматоров для регистрации спектра возбуждения люминесценции и спектра люминесценции. Схема установки показана на рис. 4. Люминесценция возбуждается светом лампы накаливания S, прошедшим через объектив O1 и монохроматор M1 (в монохроматоре предусмотрено как ручной режим установления длины волны, так и управление с помощью шагового двигателя ШДР). Питание лампы осуществляется блоком Б5-21. Излучение лампы модулируется вращающимся диском-прерывателем D. Прошедший через монохроматор свет фокусируется объективом O2 на образец C, помещенный в затемненную камеру. Излучение образца фокусируется объективом O2 на входную щель монохроматора M2 и регистрируется ФЭУ. Питание ФЭУ осуществляется блоком ВС-22. Сигнал от ФЭУ детектируется синхронным детектором и измеряется цифровым вольтметром, данные которого регистрируются на ЭВМ.

ПОРЯДОК РАБОТЫ

Подготовка к выполнению работы

1. Включить питание источника света с помощью блока Б5-21. С помощью амперметра, имеющегося в этом блоке, убедиться, что через лампу протекает ток накаливания нити. Переключая ручку дискретной регулировки напряжения, установить ток 5 А. Ручкой плавной регулировки напряжения довести ток до значения 6 А.
2. Включить блоки питания шагового двигателя монохроматора M2, блок питания диска-прерывателя, мотор вращения диска-прерывателя, блок питания синхронного детектора, цифровой вольтметр.

3. Включить блок питания ФЭУ ВС-22 и установить рабочее напряжение 1050 вольт. После прогрева блока в течение 3 минут включить кнопкой высокое напряжение.
4. Включить ЭВМ и загрузить программу измерений «MDR-23».
5. Убедиться, что начальное положение длины волны монохроматора МДР-4 (М1) на шкале длин волн установлено на значении 600 нм, ширина входной и выходной щелей составляет 2 мм, ручка «ЗАКР/ОТКР» под входной щелью находится в положении «ОТКР», ручка «ВКЛ/ВЫКЛ» под выходной щелью находится в положении «ВКЛ».
6. Снять крышку камеры с образцом и убедиться, что образец освещен красным светом от монохроматора МДР-4. Закрывать крышку.
7. Проверить исходное состояние монохроматора МДР-23 (М2), для чего убедиться, что ширина входной и выходной щелей составляет 2 мм, ручка «ЗАКР/ОТКР» под входной щелью находится в положении «ОТКР», ручка «ВКЛ/ВЫКЛ» под выходной щелью находится в положении «ВКЛ».
8. По шкале длин волн определить, на какую длину волны установлен монохроматор МДР-23. В пункт меню «ТЕКУЩАЯ ДЛИНА ВОЛНЫ» программы «MDR-23» вписать эту длину волны.

Выполнение работы

1. Запустить пункт меню «СКАН» программы «MDR-23». После окончания сканирования с помощью пункта «ДИСК» записать полученные данные в файл. На этом измерение спектра люминесценции заканчивается.
2. Установить на монохроматоре МДР-4 длины волны 560 нм и 640 нм и измерить спектры люминесценции в соответствии с пунктом 1. С помощью пункта «EXIT» выйти из программы «MDR-23».
3. С помощью программы рисования графиков построить спектры люминесценции, соответствующие всем трем длинам волн возбуждения и убедиться в том, что они имеют одинаковую спектральную зависимость.
4. Перевести блок питания монохроматора МДР-23 в ручной режим кнопкой «РУЧН» и установить длину волны по шкале на максимум длины волны люминесценции (760 нм).
5. Выключить блок питания монохроматора МДР-23 и включить блок питания монохроматора МДР-4.
6. Запустить программу «MDR-4» По шкале длин волн определить, на какую длину волны установлен монохроматор МДР-4. В пункт меню «ТЕКУЩАЯ ДЛИНА ВОЛНЫ» программы «MDR-4» вписать эту длину волны.
7. Запустить пункт меню «СКАН» программы «MDR-4». После окончания сканирования с помощью пункта «ДИСК» записать

полученные данные в файл. На этом измерение спектра возбуждения люминесценции заканчивается.

8. Построить спектры люминесценции и возбуждения люминесценции и убедиться в их соответствии рис. 4 из Введения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем суть адиабатического приближения?
2. В чем заключается классический принцип Франка-Кондона?
3. В чем отличие полуклассического принципа Франка-Кондона от классического принципа?
4. Что такое стоксов сдвиг и в чем его причина?

ЛИТЕРАТУРА

1. К.К. Ребане, *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов* (Наука, Москва, 1968).
2. Э.И. Адирович, *Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов* (Гостехиздат, Москва 1951).
3. Даниэль Кюри, *Люминесценция кристаллов* (Издательство иностранной литературы, Москва, 1951).