

Česká zemědělská univerzita v Praze
Technická fakulta
Katedra fyziky

Luminiscence

Bakalářská práce

Vedoucí práce: doc. RNDr. Světlá Vacková, CSc.

Autor: Petr Doubravský

Praha 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Světlý Vackové, CSc. Citované prameny jsou uvedeny v závěru bakalářské práce.

V Praze dne 23. 3. 2011

Petr Doubravský

Poděkování

Děkuji tímto doc. RNDr. Světle Vackové, CSc. za cenné rady, připomínky a poskytnutou literaturu potřebnou k vypracování této bakalářské práce.

Dále děkuji své rodině za podporu při studiu.

Abstrakt:

Luminiscence je rozsáhlý vědní obor. Je jednou z mnoha fyzikálních disciplín, které se významně podílejí na technickém rozvoji i zvyšování životní úrovně lidí. Předkládaná bakalářská práce je zaměřena tak, aby poskytla elementární ucelený pohled na problematiku luminiscence. Je pokusem o systematický, ale nepřiliš rozsáhlý výklad fyzikálních poznatků, výčet závažnějších druhů luminiscence a přehled nejdůležitějších luminiscenčních látek. Tomu odpovídá i členění práce: V první části jsou co nejpřístupnějším způsobem vyloženy hlavní fyzikální zákonitosti a teoretické představy o luminiscenčních pochodech v jednotlivých dějích. Druhá část obsahuje přehled luminiscenčních látek, seřazených v podstatě podle chemického složení.

Klíčová slova: luminiscence, luminofory, fluorescence, fosforescence

Summary:

Luminiscence is a vast field of science. It is one of the many physical disciplines, which contribute significantly to a technical development and raising living standards of people. The present work is aimed so as to provide a comprehensive view of the fundamental problems of luminiscence. It is a systematic attempt, but not very wide interpretation of physical evidence, a list of major types of luminiscence and luminescence overview of the main substances. This corresponds to the division of labor: The first part of what landed most accessible manner the main laws of physics and theoretical ideas on the workings of the various luminiscence processes. The second section provides an overview of luminescent substances, ranked in essence by chemical composition.

Keywords: luminiscence, luminophores, fluorescence, phosphorescence

OBSAH

1 ÚVOD	1
2 ZÁKLADY LUMINISCENCE	3
2.1 Základní pojmy	3
2.1.1 Definice luminiscence.....	3
2.1.2 Luminiscence organických a anorganických látek.....	5
2.1.3 Intrinsická a extrinsická luminiscence.....	6
2.2 Druhy luminiscence	7
2.2.1 Fotoluminiscence	9
2.2.1.1 <i>Fluorescence</i>	10
2.2.1.2 <i>Fosforescence</i>	12
2.2.2 Radioluminiscence	13
2.2.3 Katodoluminiscence	14
2.2.4 Termoluminiscence	16
2.2.5 Elektroluminiscence	16
2.2.6 Adsorboluminiscence	18
2.2.7 Mechanoluminiscence	19
2.2.7.1 <i>Triboluminiscence</i>	20
2.2.7.2 <i>Elastoluminiscence</i>	21
2.2.7.3 <i>Plastoluminiscence</i>	21
2.2.7.4 <i>Granuloluminiscence</i>	22
2.2.7.5 <i>Sonoluminiscence</i>	22
2.2.7.6 <i>Adhezoluminiscence</i>	23
2.2.8 Krystaloluminiscence.....	23
2.2.9 Lyoluminiscence.....	24
2.2.10 Chemiluminiscence	25
2.2.11 Kandoluminiscence	26
2.2.12 Bioluminiscence	26
3 DRUHY LUMINISCENČNÍCH LÁTEK	29
3.1 Plynné luminiscenční látky	29
3.2 Pevné luminofory	30
3.2.1 Anorganické luminofory	30
3.2.1.1 <i>Binární sloučeniny typu $A^{II}B^{VI}$</i>	30
3.2.1.2 <i>Binární sloučeniny typu $A^{III}B^V$</i>	30
3.2.1.3 <i>Ternární sloučeniny</i>	31
3.2.1.4 <i>Alkalické halogenidy</i>	31
3.2.1.5 <i>Kysličníkové luminofory</i>	31
3.2.1.6 <i>Halogenfosforečnany</i>	32
3.2.1.7 <i>Křemičitany a germaničitany</i>	32
3.2.1.8 <i>Ostatní látky</i>	32
3.2.1.9 <i>Skla</i>	32
3.2.2 Organické luminofory	33
3.3 Kapalně luminiscenční látky	33
3.3.1 Aromatické uhlovodíky	33

3.3.2	Organická barviva	34
3.3.3	Roztoky některých anorganických solí	34
4	ZÁVĚR	35
5	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	37
6	SEZNAM OBRÁZKŮ	39

1 ÚVOD

Patrně první zmínka o jevu zvaném luminiscence začíná již ve starém Římě, kde někteří vojáci používali při nočních výpravách značení cesty světélkujícím trouchnivým dřevem z určitých stromů. Před více než tisícem let znali Číňané a Japonci luminiscenční barvy. Ve středověku pak byly tyto jevy (dále např. hníjící blata, broučci čeledi Lampyridae – světluškovití) zdrojem všelijakých pověr a předsudků o nadpřirozených silách.

Průkaznější zprávy o prvních pokusech s uměle připravenými luminiscenčními látkami však pocházejí až z počátku 17. století. Byla to doba rozkvětu alchymie, věk velkých mudrců a šarlatánů. Tehdy se také boloňský švec Vincenzo Gasciarolo rozhodl vyrábět zlato a hledat elixír života. Usoudil, že zlato, které je lesklé, je možné vyrobit z jiných lesklých předmětů. Avšak, po různých pokusech (především s kameny), se mu to nedařilo. Jednou už vzteky mrštil nepodařenými výrobky do kouta své alchymistické kuchyně a odešel pryč. Když se po nějaké době vrátil, uviděl, jak z kouta jeho tajemné dílny vychází slabé nazelenalé světlo – jeho kameny svítily. Z dnešního pohledu bychom mohli říci, že pan Gasciarolo byl možná prvním člověkem, který uměle připravil světélkující látku - luminofor. Pozdější analýzy tzv. boloňských kamenů ukázaly, že jejich luminiscenci způsobuje síran barnatý s příměsemi mědi, vizmutu, manganu a stříbra.

Od těch dob uplynulo více než 350 let. Svítící luminiscenční látky byly dlouhou dobu pouhou atrakcí a trvalo mnoho let, než člověk odhalil podstatu luminiscence a zjistil, kde by bylo možné ji prakticky využít. Skutečně systematický fyzikální experimentální výzkum vlastností luminiscenčních látek začal teprve ve druhé polovině předminulého a na začátku minulého století. Počátky fyzikálního výzkumu luminiscence jsou spojeny se jmény význačných fyziků, jako byli např. Becquerel, Lenard, Crookes, Stokes aj. Luminiscenční látky byly užívány ke zviditelnění ultrafialového a později i rentgenového záření. V historii fyziky je výzkum luminiscence nepřímě spojen i s objevem radioaktivního záření, které H. Becquerel objevil náhodně, jako dosud neznámé záření v souvislosti se studiem luminiscence uranových solí. Novou vlnu zájmu o studium luminiscence přinesla čtyřicátá léta

minulého století, kdy začal nebývalý rozvoj fyziky pevných látek a jejich praktických aplikací, který v podstatě trvá dodnes.

Pravděpodobně prvním praktickým využitím luminiscence, které vešlo do širšího povědomí, bylo zavádění zářivkového osvětlení ve 30. letech minulého století. Význam luminiscenčních jevů výrazně stoupl během druhé světové války, kdy byly intenzivně hledány vhodné luminofory pro obrazovky radarů. Od té doby se chemická syntéza nových luminiscenčních látek a fyzikální výzkum luminiscenčních jevů celosvětově rozvíjí. Ve druhé polovině minulého století byly také detailně prostudovány a posléze nalezly řadu uplatnění luminiscenční děje v organických látkách (např. při studiu fotosyntézy, v molekulární biofyzice, medicíně, atd.). V současné době můžeme luminiscenční záření anorganických pevných látek – jako společného jmenovatele praxe a základního výzkumu – uvést například v případě barevných displejů, bezpečnostních nápisů a nátěrů, scintilačních čítačů, luminiscenční analýzy v geologii apod. Snad nejvíce jsou v aplikační sféře rozšířeny polovodičové světelné diody a injekční lasery. Ty se uplatňují v optoelektronickém přenosu informace, čtecích hlavách kompaktních disků a DVD, v barevných tiskárnách, v lékařství, při zaměřování a výhledově se s nimi počítá v širším rozsahu i pro dopravní signalizační světla atd.

2 ZÁKLADY LUMINISCENCE

2.1 Základní pojmy

2.1.1 Definice luminiscence

Vědeckou definici luminiscence, která s malými úpravami platí dodnes, formuloval již v roce 1889 E. Wiedemann a tuto definici zpřesnil v otázce doznívání luminiscence významný sovětský fyzik, akademik S. I. Vavilov [1]:

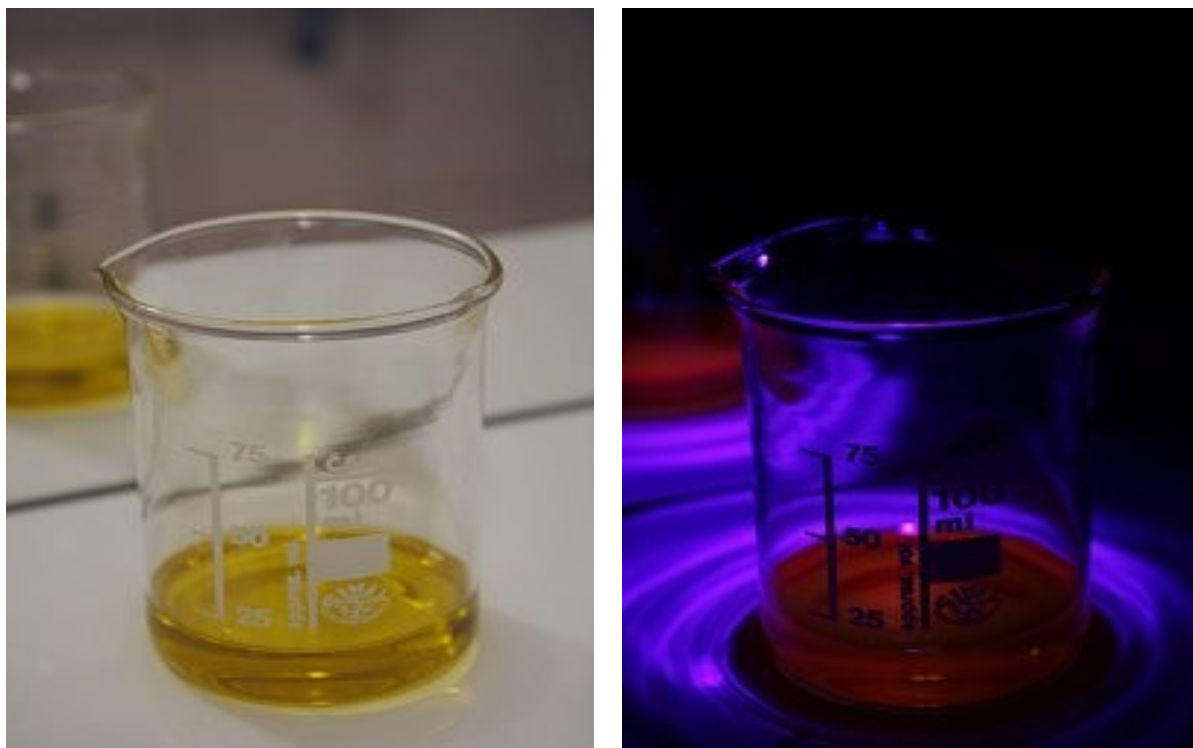
Luminiscence je definována jako přebytek záření tělesa nad úroveň jeho teplotního záření v dané spektrální oblasti při dané teplotě, jestliže přitom toto záření má určitou dobu doznívání, tj. trvá i po skončení budícího účinku.

Dalo by se tedy říci, že luminiscencí rozumíme takovou vlastnost plyných a kondenzovaných látek, jejíž odezva na působící vnější energii se projevuje vyzářením, emisí, elektromagnetického, většinou světelného záření po vyloučení tepelného (planckovského) záření v době delší než 10^{-10} s. Zatímco záření tepelné je rovnovážným zářením, luminiscenci klasifikujeme jako záření nerovnovážné. Podmínka, aby k odezvě docházelo v době delší než 10^{-10} s, implicitně vyjadřuje, že při luminiscenci jde o přechody na hladinách atomů či molekul. Definice vylučuje takové interakce elektromagnetického záření s hmotou, jako je odraz a rozptyl na straně jedné a interakce rychlých nabitých částic s hmotou, jejíž projevem je Čerenkovovo záření, na straně druhé. Tyto interakce probíhají v čase 10^{-14} s po přerušení příslušného vnějšího působení, a dají se tedy od luminiscence časově odfiltrovat. Podobně je tomu i s tepelným zářením. Luminiscence je tedy definována exaktně i experimentálně.

Podle trvání luminiscence po excitaci doznívání dělíme luminiscenci na fluorescenci a fosforescenci. Při fluorescenci dochází po přerušení vnějšího působení k doznívání luminiscence podle exponenciálního zákona s časovou konstantou (dobou doznívání) nezávislou ani na intenzitě excitační energie, ani na teplotě, tj. na vnějších podmínkách, ale závislou na vnitřní struktuře energetických hladin systému. Na exponenciální složku doznívání se může překládat ještě dodatečná pomalejší složka, která doznívá s mnohem složitější kinetikou. Tato

složka tvoří fosforescenci. Někteří autoři, jako např. Garlick [11], definují fluorescenci (obr. 1) jako emisi záření při excitaci a fosforescenci jako emisi po excitaci.

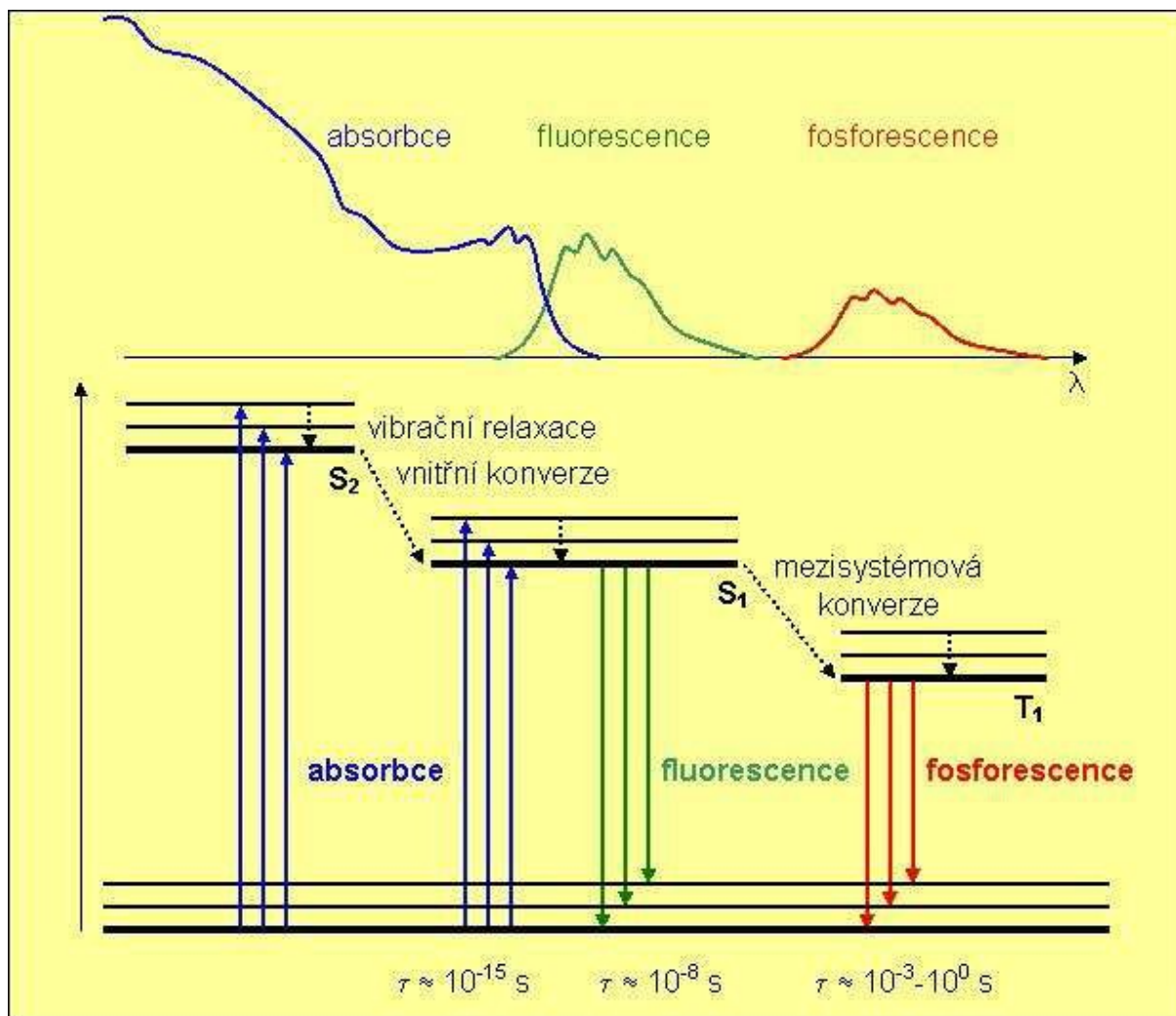
Obr. 1 Fluorescence panenského olivového oleje



Slabá červená fluorescence je způsobena zbytky chlorofilu.

Luminiscence je pozorovatelná ve všech skupenstvích: plynném, kapalném a tuhém, a to jak látek organických, tak látek anorganických. V pevných látkách, luminiforech, závisí luminiscence na nečistotách nebo poruchách struktury. Ty jsou zodpovědné za charakteristickou luminiscenční emisi a nazývají se aktivátory. Jiné poruchy, které jsou důležité pro určitý typ pevných látek, ale mají jen nepatrný vliv na spektrální emisi, se nazývají koaktivátory. Aktivátory a koaktivátory tvoří luminiscenční centra. Luminiscenční emise leží v té spektrální oblasti, kde jsou látky bez velké absorpce luminiscenčního záření, což je jedna z nejpodivuhodnějších vlastností luminiscence. Zatímco luminiscence je vytvářena zářivými přechody mezi elektronovými stavy (hladinami), nezářivými přechody je pak zhášena (obr. 2).

Obr. 2 Schéma zářivých a nezářivých přechodů



2.1.2 Luminiscence organických a anorganických látek

Luminiscenci vykazuje většina organických látek (aromatické uhlovodíky benzen, naftalen, antracén; organická barviva atd.) stejně tak jako množství látek anorganických (iontové krystaly, polovodiče). Její původ je však v obou případech zásadně odlišný. V organických látkách je nositelem charakteristického luminiscenčního záření molekula. To znamená, že luminiscenční záření má v zásadě velmi podobné rysy (spektrální složení, dobu dohasínání) jak v roztoku, tak i v krystalickém stavu. Je totiž známo, že krystaly organických látek jsou tvořeny molekulami, mezi nimiž zprostředkují vazbu jen slabé van der Waalsovy síly. Tedy molekuly si zachovávají do značné míry svou individualitu; slabé intermolekulární síly

ji modifikují jen nepatrně. Totéž platí tím spíše pro roztok, a proto se luminiscenční spektrum organických látek v pevné fázi a v roztoku příliš neliší.

Základní rysy luminiscence organických látek lze tedy odvodit z energetické struktury složitých organických molekul (tzv. Jablonskiho diagram). Jak známo, základním stavem takové molekuly je singlet S_0 , vyššími elektronovými stavy jsou především vzbuzené singletní stavy (S_1 , S_2 , S_3 , ...). Vyšší vzbuzené singlety S_2 , S_3 ... velmi rychle nezářivě relaxují do stavu S_1 , přechod $S_1 \rightarrow S_0$ vede k vyzáření luminiscenčního fotonu. Tento zářivý přechod je spinově dovolený a tedy rychlý (charakteristický čas je řádu 10^{-9} s) a nazývá se fluorescence. Existují však také vzbuzené tripletní stavy T_1 , T_2 , T_3 ... Přechod $T_1 \rightarrow S_0$ je doprovázen též vyzářením fotonu, je však spinově zakázán a tedy je pomalý (10^{-3} s). Nazývá se zde fosforescence.

U anorganických látek v pevném stavu, především u polovodičů, o molekule v podstatě nemá smysl hovořit (molekula křemíku?). Fyzikální vlastnosti především, především vytvoření zakázaného pásu energií apod., jsou zde podmíněny existencí minimálního souboru alespoň několika desítek atomů (často zvaného „klast“). Skutečných vlastností objemového materiálu čili teoreticky nekonečně velkého krystalu (bulk), a tedy i charakteristického luminiscenčního projevu, však dosahují až útvary o laterálním rozměru asi $1 \mu\text{m}$, které obsahují řádově 10^{10} atomů.

2.1.3 Intrinsická a extrinsická luminiscence

Luminiscenci pevných látek lze rozdělit na dva základní typy:

- *intrinsickou* (vlastní)
- *extrinsickou* (nevlastní či příměsovou).

Intrinsická luminiscence vzniká v ideálně čisté a neporušené krystalové mřížce, extrinsická v poruchách či příměsích mřížky. (Analogickou klasifikaci je možné aplikovat i na nekystalické látky, jestliže místo krystalové mřížky máme na mysli topologicky neuspořádanou amorfnní síť.) O atomu nebo molekule příměsi, které jsou luminiscenčně aktivní, hovoříme často jako o příměsovém luminiscenčním centru.

Zde je na místě přirozená otázka: Jestliže v případě extrinsické luminiscence vzniká luminiscenční záření v jistém mikroskopickém příměsovém centru, jaká je

vlastně role samotné hostitelské pevné látky – krystalické nebo amorfni matrice? Tato matrice má více funkcí: (a) Především představuje nosné prostředí, v němž jsou statisticky náhodně rozptýlena a zafixována luminiscenční centra. To však zdaleka není vše; kdybychom si totiž představili tatáž centra stejným způsobem rozmístěna ve vakuu, luminiscenční záření by velmi pravděpodobně vůbec nevysílala, popř. by byla tato luminiscence nesrovnatelně slabší a s jiným spektrálním složením. To znamená, že (b) matrice slouží též jako „anténa“ zachycující excitační energii a předávající ji velmi účinným způsobem luminiscenčním centrům. Dále (c) vlivem interakce elektronového obalu příměsového centra s matricí a jejími kmity dochází k podstatným změnám ve struktuře elektronových energetických hladin centra a tudíž k modifikacím jeho optických spekter. A konečně (d) – ve speciálním případě elektroluminiscence – musí matrice zajistit vhodnou elektrickou vodivost k vybuzení center.

V současné době víme, že v počátcích éry moderního kvantitativního studia luminiscenčních jevů v pevných látkách, kterou můžeme datovat zhruba od poslední třetiny 19. století až po padesátá léta 20. století, se fyzikové a chemici setkávali pouze s příměsovou luminiscencí. Technologie tehdy nebyla schopna připravit dostatečně čisté materiály a přitom, jak dneska víme, většinou i zanedbatelně malá koncentrace zbytkové příměsi (1 ppm i méně) se dokáže luminiscenčně projevit s tak ohromující intenzitou, že zcela zamezí vzniku intrinsické luminiscence. Tato skutečnost je mimo jiné základem citlivé kvalitativní i kvantitativní fotoluminiscenční analýzy příměsí v polovodičích. Typickým příkladem extrinsické emise je luminiscence iontů Cu^+ či Mn^{++} v krystalech ZnS, nejcharakterističtějším příkladem intrinsické emise je luminiscence vznikající zářivým rozpadem volných excitonů.

2.2 Druhy luminiscence

Luminiscenci můžeme dělit podle nejrůznějších hledisek. Jedno z nich, které jsme již uvedli v předchozím odstavci, je dělení časové. Kritériem pro toto dělení je doba doznívání luminoforu. Časové dělení, které umožnilo rozlišovat luminiscenci na fluorescenci a fosfoescenci, je však poněkud neúplné. Proto provedeme časové dělení z hlediska atomárního, které souvisí s kinetikou luminiscence kvantitativně.

Tab. 1 Rozdělení luminiscence

Druh luminiscence	Způsob buzení
Fotoluminiscence	ultrafialové nebo viditelné záření
Radioluminiscence	krátkovlnná část elektromagnetického spektra (rentgenové záření, gama záření), částice vysokých energií
Katodoluminiscence	urychlené elektrony
Termoluminiscence	tepelná energie po předchozím vybuzení
Elektroluminiscence	elektrické pole
Galvanoluminiscence	elektrický proud nebo elektrochemická reakce
Mechanoluminiscence	mechanické působení, tlak, drcení, mletí, lom
a) triboluminiscence	při kontaktu dvou těles, třením
b) elastoluminiscence	elastická deformace
c) plastoluminiscence	plastická deformace
d) granuloluminiscence	lom, štípání, rytí
e) sonoluminiscence	akustické či ultraakustické pole, mechanické kmity nejrůznějších frekvencí
f) adhezoluminiscence	oddělování dvou různých povrchů
Krystaloluminiscence	růst krystalů
Lyoluminiscence	rozpouštění krystalů
Kryoluminiscence	působení nízkých teplot
Kando (pyro) luminiscence	působení vysokých teplot
Chemiluminiscence	chemické reakce
Akvoluminiscence	za přítomnosti vody nebo ve vodě
Bioluminiscence	v biologických objektech

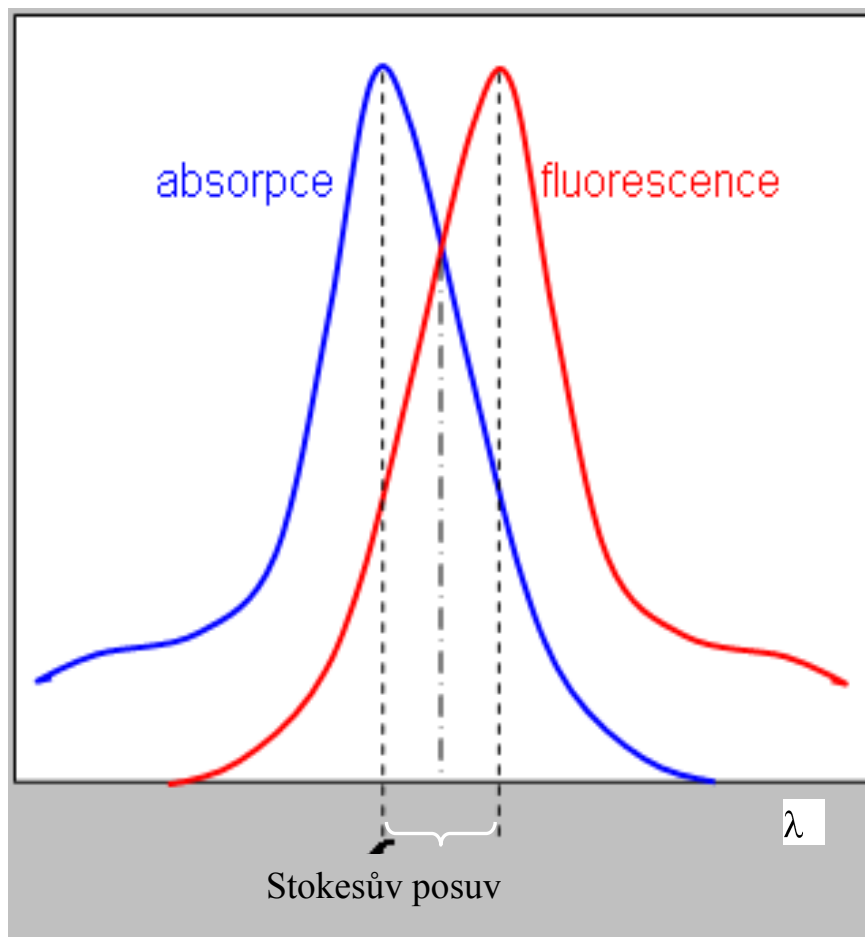
2.2.1 Fotoluminiscence

Po více než třisetleté historii luminiscence se ukázalo, že luminiscence je kvantově-mechanický projev luminoforů. Jde o složitou interakci elektronů v atomech, molekulách a jejich agregátech, interakci kvantověmechanického systému s nejrůznějšími energetickými poli, z nichž nejsnadněji pochopitelnou a vysvětlitelnou je interakce s elektromagnetickým polem viditelných a vyšších frekvencí. Tento typ luminiscence patří mezi nejlépe probádané luminiscence. Kvantověmechanickou energetickou bilanci lze vyjádřit jednoduchým vztahem

$$hv = hv' \pm nkT, \quad hc/\lambda = hc/\lambda' \pm nkT, \quad (1)$$

v němž $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js je Planckova konstanta, v , v' jsou frekvence budícího, resp. buzeného záření, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota, λ a λ' jsou příslušné vlnové délky záření, c je rychlost světla a n celé číslo. Znaménko + se vztahuje na stokesovský a znaménko – na antistokesovský posuv. Ze vztahu (1) je vidět, že frekvence (vlnová délka) fotoluminiscence může být menší (delší) i větší (kratší) než frekvence (vlnová délka) budícího záření. Častější je první případ (stokesovský). Vztah (1) je možné snadno vyložit nepružnou srážkou fotonu s elektronem vázaným v kvantověmechanickém systému. Jestliže se část energie fotonu předá kvantověmechanickému systému, jde o stokesovský posuv (obr. 3) a vyzářená energie má nižší frekvenci (delší vlnovou délku). Jestliže se naproti tomu část energie z kvantověmechanické systému přidá k energii fotonu, vyzáří se fotoluminiscenční foton o frekvenci vyšší (vlnové délce kratší), než je energie budícího fotonu. K celkové účinnosti fotoluminiscence přispívají jak zářivé, tak i nezářivé přechody, které luminiscenci snižují. K emisi fotonu dochází při luminiscenci přechodem elektronu z vyšší na nižší energetickou hladinu. Těmito hladinami mohou být jednak vlastní hladiny energetických pásů, nebo diskrétní hladiny nečistot nebo jiných poruch.

Obr. 3 Stokesův posuv

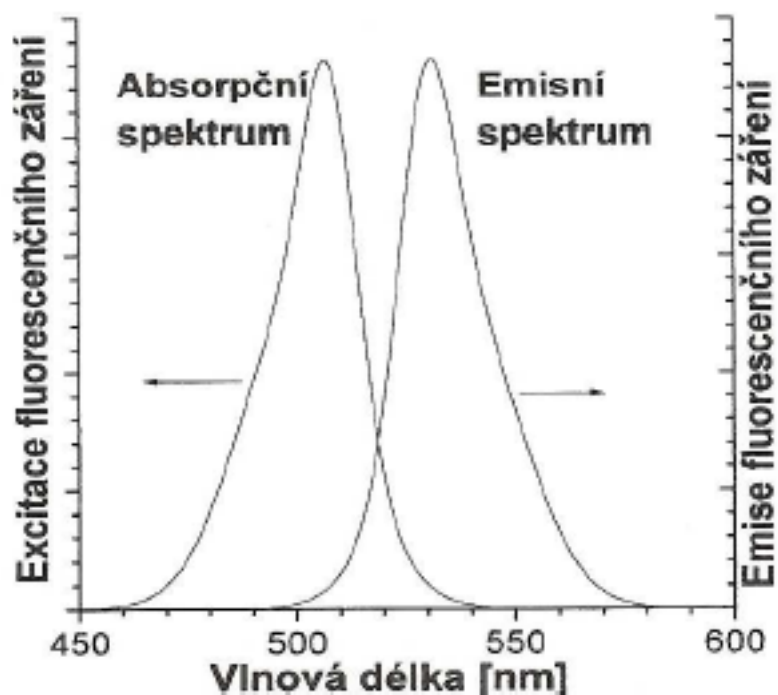


Svislá osa představuje intenzitu fluorescence.

2.2.1.1 Fluorescence

Fluorescence je jev, kdy jisté látky absorbují světlo úzké spektrální oblasti (např. modré světlo) a okamžitě emitují světlo v jiné spektrální oblasti (např. žluté světlo), přičemž tato emise zaniká okamžitě (řádově za dobu 10^{-8}) po ukončení ozařování. Název fluorescence byl zaveden r. 1852 a je odvozen od minerálu fluorspar, který při ozáření ultrafialovým světlem fialově světélkuje.

Obr. 4 Excitační a emisní spektrum fluorescenčního záření



Obr. 5 Fluorescence roztoku obsahující riboflavin



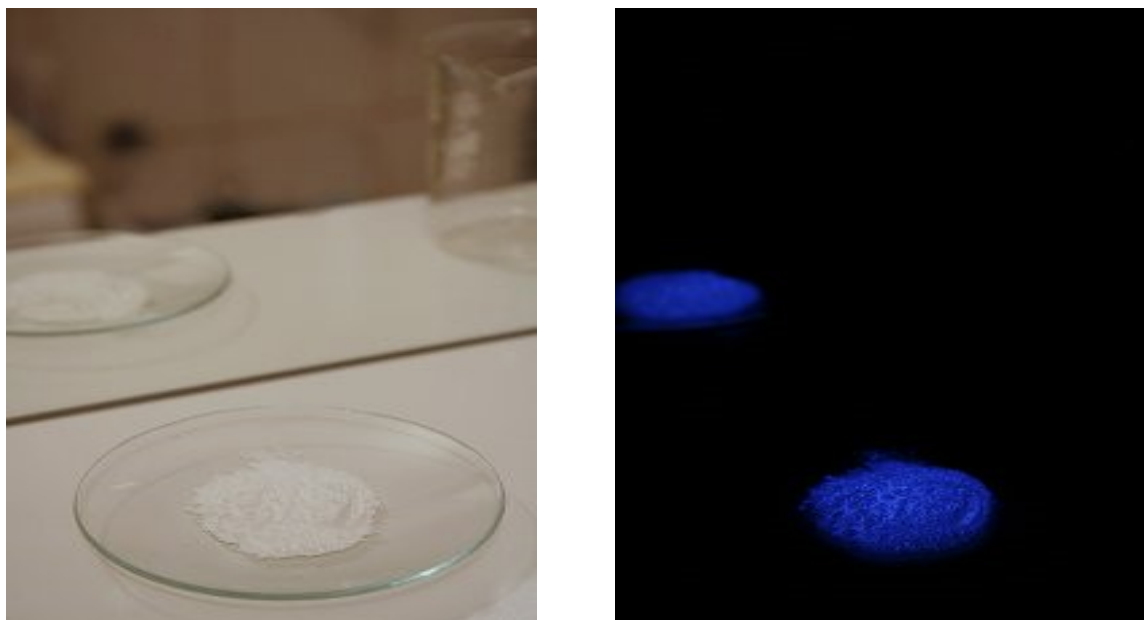
Riboflavin – látka ze skupiny vitamínů B vykazuje při ozáření dlouhovlnným UV světlem charakteristickou zelenou fluorescenci. Roztok byl připraven rozpuštěním tablety přípravku B-komplex Forte ve vodě.

2.2.1.2 Fosforescence

Fosforescence je jev, kdy se pozoruje několik sekund, ale také i několik hodin trvající luminiscence určité látky po jejím předchozím intenzivním ozáření. První látkou vykazující fosforescenci byl fosfor, odtud název fosforescence. Ve spektroskopii organických molekul se definuje fosforescence jako světelná emise vyvolaná přechodem elektronu mezi hladinami s různou hodnotou multiplicity a fluorescence jako emise při přechodu elektronu mezi hladinami stejné multiplicity.

Přizobenými fluorofory jsou např. polyaromatické uhlovodíky, vitaminy A a E, karoteny, chinin, steroidy, aromatické aminokyseliny, nukleotidy, fluoreskující proteiny – GFP (green fluorescent protein).

Obr. 6 Fosforescence ZnS:Ag



Ukázka fosforescence po vypnutí UV lampy u sulfidu zinečnatého aktivovaného stříbrem, který je využíván jako oscilátor.

2.2.2 Radioluminiscence

Z radioluminiscence se nejvíce blíží fotoluminiscenci luminiscence buzená rentgenovým zářením, rentgenoluminiscence, a luminiscence buzená zářením gama. Oba typy fotonů ztrácejí energii srážkami s elektrony luminoforu, ionizací jeho atomů, Comptonovým nebo Augurovým jevem. K excitaci luminiscenčních center dochází rovněž i srážkami rychlých elektronů s elektrony ve valenčním pásu nebo na rekombinačních hladinách, čímž se radioluminiscence podobá katodoluminiscenci. Právě katodoluminiscence je z radioluminiscence způsobené proudem rychlých nabitých částic nejdůležitější a nejrozšířenější. Elektrony urychlené napětím bombardují povrch katodoluminoforu a srážkami s jeho elektrony způsobují jejich excitaci nebo ionizaci.

Přibližné hodnoty energie budících částic a fotonů jsou tyto:

Rentgenové záření: 100 eV až 100 keV

Záření γ : 50 keV až 10 MeV

Záření β : větší než 50 keV

Záření α : řádově MeV.

Horní hranice energií jsou ovšem pouze orientační, zásadní omezení neexistuje. V moderních urychlovačích částic i v kosmickém záření se setkáváme s částicemi o mnohem vyšších energiích.

Velmi speciálním luminiscenčním zdrojem světla jsou radioluminiscenční lampy, v nichž je luminofor excitován radioaktivním zářením, a to převážně zářením β . Jejich rozvoj souvisí s rostoucím množstvím radioaktivního odpadu jaderných reaktorů, kterého je možno takto použít. Jedna z možných konstrukcí využívá radioaktivního isotopu kryptonu Kr 85 s poločasem 11 let. Tímto plynem je ve směsi s obyčejným kryptonem naplněna skleněná baňka, na jejíž vnitřní ploše je vlastní radioluminoфор. Jak plyne z poločasu kryptonu, klesne jas této lampy na polovinu za 11 let, ovšem za předpokladu dostatečné životnosti luminoforu. Této životnosti je možno dosáhnout pouze při poměrně nízkém jasu a světelném toku. Jako luminoforů lze použít sirníků zinečnatých aktivovaných stříbrem nebo mědí. Protože cena radioaktivního odpadu je vysoká a výkon tohoto zdroje světla je nízký, používá se ho pro velmi speciální aplikace, a to jako nouzového osvětlení (ostatně velmi spolehlivého) v místech, kde

není dodávka elektrického proudu nebo kde může být tato dodávka přerušena; jako „věčného“ signálního světla v místech, kde není elektrická energie nebo na těžko dostupných místech, kde náklady na udržování jiných druhů světla by byly příliš vysoké.

2.2.3 Katodoluminiscence

Je velmi dobře známé, že dosáhneme-li při studiu výbojů v plynech vysokého stupně zředění plynu, mizí z výbojového prostoru světelné úkazy provázející tyto děje. Místo toho se objeví jev nový – světélkování skla výbojových trubic, které je zvláště dobře patrné na stěně protilehlé katody. Uvedený úkaz není nic jiného než luminiscence skla vyvolaná dopadajícími elektrony – „katodovým zářením“. Tak vlastně patří katodoluminiscence k jednomu z vůbec prvních uměle vyvolaných luminiscenčních jevů.

Katodoluminiscencí tedy rozumíme luminiscenci buzenou elektrony urychlenými ve vakuu na energii řádově 10^4 eV. Z toho je zřejmé, že energie budících elektronů podstatně převyšuje energii buzení nebo ionizace luminiscenčních center. Proto se budící energie dopadajících primárních elektronů pohlcuje v luminiscenční látce jako celku (např. v krystalické mřížce luminoforu), způsobuje vznik několika generací tzv. sekundárních elektronů o stále menší energii až postupně dojde k vybuzení luminiscenčních center.

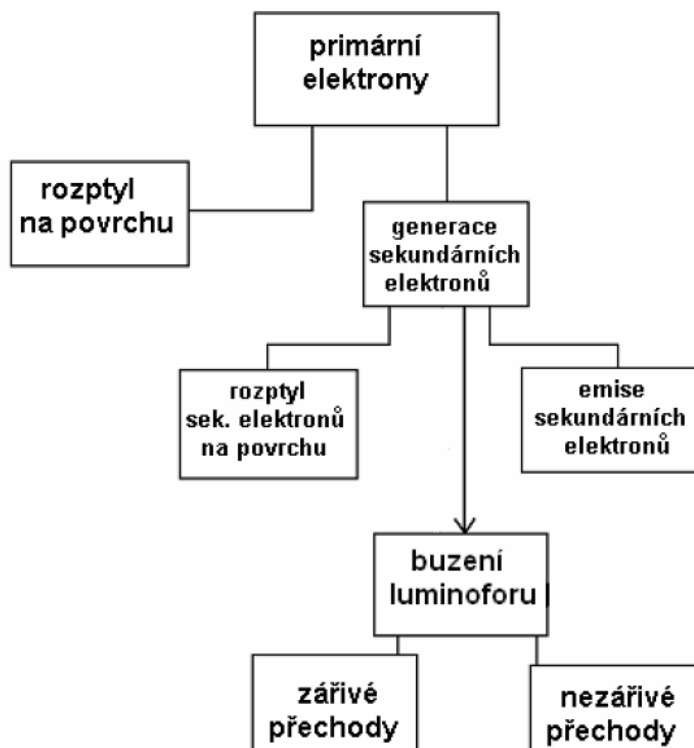
Elektrony pronikají jen do malé hloubky luminoforu, maximálně okolo 5 μm . Proto je hustota buzení na povrchu luminoforu u katodoluminiscence velmi vysoká. Hloubka pronikání je závislá na urychlovacím napětí, a tím na energii dopadajících elektronů. V případě malých urychlovacích napětí je asi polovina dopadajících elektronů rozptýlena zpět do vakua. Tyto rozptýlené elektrony spolu s elektrony uvolněnými sekundární emisí z luminoforu vytvářejí ve vakuu prostorový elektrický náboj, který spolu se záporným nábojem luminoforu (je způsobený dopadajícími elektrony) ovlivňuje časový průběh buzení katodoluminiscence. Proto u většiny zařízení pracujících na principu katodoluminiscence se provádí opatření k odvádění tohoto záporného náboje.

Jas katodoluminiscence závisí na energii dopadajících elektronů a na hustotě proudu v elektronovém svazku. Obě závislosti jsou zpočátku přibližně lineární a při

vyšších hodnotách energie elektronů, resp. vyšších proudových hustotách, přecházejí do stavu nasycení.

Účinnost katodoluminiscence, definovaná jako podíl energie emitovaného světla a energie primárních elektronů, je obecně nižší než u fotoluminiscence. Např. pro ZnS-Ag byla naměřena účinnost katodoluminiscence asi 25 %, zatímco účinnost fotoluminiscence se pohybuje mezi 40 až 50 %. Je to způsobeno velkými ztrátami rozptylem primárních a části sekundárních elektronů na povrchu luminoforu, nezářivými přechody sekundárních elektronů termálních rychlostí a sekundární emisí elektronů z luminoforu do vakua. Zájem o tento druh luminiscence je především motivován možnostmi jejího praktického využití.

Obr. 7 Mechanismus katodoluminiscence



2.2.4 Termoluminiscence

Existenci záchytných hladin prokazuje tepelně stimulovaná luminiscence nebo zkráceně termoluminiscence. Má-li dojít k termoluminiscenci, musí být nejprve elektrony excitovány do hlubokých záchytných hladin dodáním vnější energie, a to nejčastěji zářivé od ultrafialového záření po záření gama. I když je v principu možné uvolnit elektrony ze záchytných hladin dodáním i jiných druhů energie (dokonce i mechanické), uvedeme takový mechanismus vzniku luminiscence uvolněním elektronů ze záchytných hladin, který je nejčastěji užíván pro termoluminiscenci. Ve druhém stadiu termoluminiscence dochází k reexcitaci elektronů do vodivostního pásu, takže při tepelné excitaci pozorujeme i vodivost s maximem při stejné teplotě, jako má termoluminiscenční křivka. Kromě toho byl pozorován i výron elektronů z povrchu termoluminiscenčních látek do vakua, tzv. exoelektrony s maximem četnosti shodným s maximem termoluminiscence a vodivosti.

Termoluminiscence je dlouho známým jevem. První zmínky najdeme již v 17. století. V moderním pojetí byla termoluminiscenční měření provedena v roce 1930. Využití našla např. v dozimetrech, což jsou zařízení sloužící k měření dávek ionizujícího záření, nebo v archeologii při určování stáří nálezů. Podobně jako fotoluminiscenci je možné považovat i termoluminiscenci za elementární luminiscenci a jejím užitím vyložit i složitější druhy luminiscence.

2.2.5 Elektroluminiscence

Elektroluminiscenční záření vzniká v důsledku přiložení elektrického pole k luminiscenčnímu materiálu. Půjdeme-li se historického dělení, rozlišíme dvě kategorie elektroluminiscence: takzvaný *Destriauův jev* a *injekční elektroluminiscenci* v polovodičích. Destriauův jev, zvaný nyní též *elektroluminiscence ve vysokých polích*, spočívá v excitaci jistých luminiscenčních center volnými (majoritními) nosiči náboje urychlenými v silném elektrickém poli (řádu až MeV/cm); může jít o střídavá i stejnosměrná pole. Tento jev pozoroval poprvé Destriau v 30. letech minulého století při aplikaci elektrického pole na suspenzi luminiscenčních částic sirníku zinečnatého ZnS v izolátoru. Tyto látky, zejména ZnS:Mn spolu s chalkogenidy vzácných zemin (SrS, SrSe, CaS), zůstávají předmětem výzkumu elektroluminiscence ve vysokých

polích až do současné doby. Aplikačním stimulem jsou zde nové materiály pro speciální typy plochých obrazovek, komerčně vyráběných již asi 20 let.

Druhý typ elektroluminiscence – injekční – je charakterizován zářivou rekombinací majoritních a minoritních nosičů přes zakázaný pás injektovaných (vstříkovaných) v P-N přechodu polovodiče. Ačkoliv první pozorování obdobného jevu se nyní datuje již do r. 1907 (Schottkyho usměrňující přechod na karbidu křemíku SiC), má se většinou za to, že seriózní prozkoumání a správné vysvětlení jevu muselo počkat až na zrození P-N přechodu a tranzistoru v letech 1947-1948 a uskutečnilo se asi o čtyři roky později, počátkem padesátých let v USA. Do té doby bylo vyzařování světla z usměrňujícího kontaktu kov-polovodič chápáno spíše jako bezvýznamná kuriozita a širší vědecké komunitě nebylo příliš známo. Za zmínku zde ovšem stojí pozoruhodný příspěvek téměř zapomenutého sovětského fyzika Loseva.

Ačkoliv nikdy formálně nedokončil vysokoškolské vzdělání, publikoval Losev (zcela sám, bez spoluautorů) ve 20. a 30. letech minulého století sérii článků o pozorování světelné emise v usměrňujících diodách ze ZnO a SiC používaných tehdy v radiopřijímačích. Navíc správně vysvětlil podstatu jevu jako „inverzní fotoelektrický jev“. V jeho pracích lze snad i vysledovat náznaky stimulované emise. Losev umírá hladem jako technik v Leningradském lékařském institutu v r. 1942 při blokádě Leningradu a jev injekční elektroluminiscence musí čekat na své „znovuobjevení“ dalších deset let.

Fyzikální jev, který prostřednictvím vynálezů LED diod (obr. 8) a injekčních laserů zásadním způsobem přispěl k revoluční přeměně nejen telekomunikací (zavedl optoelektronické zdroje záření pro optické komunikace), ale i mnoha stránek našeho denního života (od snímačů CD disků přes čtečky čárových kódů až po signální dopravní světla), tak musel vyčkat na plné uplatnění svých možností ještě další desetiletí. Jako důležitý mezník se zde často uvádí pozorování vysokého kvantového výtěžku elektroluminiscence vystupující z p-n přechodu v GaAs po injekci minoritních nosičů proudu (r. 1962).

Obr. 8 LED diody



2.2.6 Adsorboluminiscence

Adsorboluminiscence je luminiscence pozorovaná při adsorpci plynů nebo par na povrch pevných látek. Pozorován a popsán byl v roce 1966. Dochází-li k adsorpci molekul plynů nebo par na povrchu pevných látek, uvolňuje se energie. Ta je na počátku soustředěna v molekule nebo v komplexu, který s povrchem vytváří. Chemisorpce molekul na povrchu pevných látek představuje na druhé straně dvojrozměrný chemický proces, který má mnoho společného s heterogenními fázovými chemickými reakcemi pevných látek, doprovázenými velmi často luminiscencí. Poněvadž luminiscence ve viditelné a blízké infračervené oblasti je podmíněna přechody elektronů, bylo třeba uskutečnit pokusy, kdy by byly tyto přechody velmi pravděpodobné i při adsorpci molekul. Ukázalo se, že silný jev adsorboluminiscence je pozorovatelný, užijí-li se za adsorbovaný plyn kyslík nebo oxid uhelnatý (CO) či siřičitý (SO₂) a za adsorbanty oxidy nikelnatý (NiO), chromitý (Cr₂O₃), železitý (Fe₂O₃) a zinečnatý (ZnO).

Vznik adsorboluminiscence lze přisoudit energiím vznikajícím při chemisorpci; je možné jej vyložit řadou mechanismů, z nichž jako příklady lze uvést:

1. zářivý přechod adsorbované molekuly do jejího základního stavu,
2. excitace pevné látky pohlcením energie uvolněné chemisorpcí molekuly,
3. záření komplexu vytvořeného z adsorbované molekuly a aktivního centra na povrchu pevné látky,
4. excitace a rekombinace elektronů na povrchových stavech vzorku při adsorpci molekuly.

2.2.7 Mechanoluminiscence

Mechanoluminiscencí rozumíme v nejširším slova smyslu luminiscenci vybuzenou vnějším mechanickým působením. Příkladem sekundárního mechanického působení může být ohřev látky umístěné mezi dvěma čelistmi. Tepelnou roztažností vzniká v látce mechanické napětí, které může způsobit mechanoluminiscenci. O existenci mechanoluminiscence se může každý přesvědčit jednoduchým experimentem v temné místnosti, kdy např. při drcení cukru pozorujeme modravé svícení tohoto materiálu.

Přestože mechanoluminiscence patří mezi nejstarší druhy luminiscence, je třeba si uvědomit, že jde o velmi složitý jev, neboť při mechanickém působení na kondenzované látky dochází obvykle ke složitým mechanickým projevům, jako je elastická, plastická deformace, případně rozrušení látek, které jdou jen velmi těžko separovat. Při rozrušování se tvoří nové lomové plochy. Vznikají elektrické potenciály, a to jak při elastické a plastické deformaci při pohybu nabitých dislokací, nebo Helmholtzovou dvojrstvou při lomu. Při opakovaném mechanickém působení vznikají v látkách vysoké tlaky, koncentrované do malých oblastí, i vysoké teploty. Proto je možné při výkladu mechanoluminiscence užít mechanismů jiných luminiscencí, jako je fotoluminiscence, kdy výboj v okolním prostředí a vznik ultrafialového záření vyvolá fotoluminiscenci. Silná elektrická pole vznikající v Helmholtzově dvojrstvě na lomových plochách způsobují urychlení volných elektronů a ty bombardováním opačně nabitého povrchu katodoluminiscenci materiálu. Mechanoluminiscenci je možné vyložit nejrůznějšími způsoby za použití

některého mechanismu elektroluminiscence. Nelze vyloučit ani přímý způsob excitace mechanoluminiscence rezonančním mechanismem.

Vedle mechanoluminiscence, která vzniká za přítomnosti jediné látky, počítáme do mechanoluminiscence i jevy vznikající při odtrhávání jedné látky z povrchu látky druhé; tyto jevy nazýváme adhezoluminiscencí. Při tomto způsobu buzení mechanoluminiscence pak pozorujeme luminiscenci jednoho nebo obou participujících materiálů.

Velmi významnými způsoby buzení jsou rázová namáhání a proměnná akustická a ultraakustická pole.

Většina jevů mechanoluminiscence je doprovázena i dalšími jevy, jako jsou jevy elektrické povahy, emise elektronů apod.

K výkladu mechanoluminiscence je třeba vzít v úvahu ty části z fyziky pevných látek, které se zabývají atomárními výklady elastické, plastické deformace a výklady rozrušování pevných látek, založenými na teorii dislokací. Je třeba využít zvláště takových jevů provázejících vznik a pohyb dislokací, které vedou k vytvoření nehomogenit v mechanickém a elektrickém napětí, k uvolňování a hromadění dislokací, vzniku P-N přechodů, tunelování dislokací a dalším jevům v pevných látkách.

Z četných experimentálních měření bylo odhadnuto, že téměř polovina všech látek jeví mechanoluminiscence. Avšak jednotná teorie mechanoluminiscence dosud neexistuje.

2.2.7.1 Triboluminiscence

Triboluminiscencí označujeme vznik záření (světla) např. při pohybu dvou materiálů v kontaktu, při drcení krystalů nebo také při odvíjení lepicí pásky. První písemná zmínka o triboluminiscenci pochází již ze 17. století od fyzika Francise Bacona, který zjistil, že při drcení krystalů cukru vznikají záblesky světla. Jedním z možných vysvětlení je, že při drcení absorbuje krystalická látka část dodané mechanické energie, čímž přejde do stavu o vyšší energii (tzv. excitovaný stav). Při návratu zpět do základního stavu je přebytek energie (prakticky ihned) vyzářen

v podobě světla. Ne každá látka je vhodným adeptem pro triboluminiscenci – nutností jsou vhodně uspořádané energetické stavy, které dovolují příslušné přechody. Dalším mechanismem vzniku záření mohou být mikroskopické elektrické výboje, které vzniknou v důsledku oddělení nábojů při dělení asymetrických vazeb v krystalech. Např. v případě lepicí pásky odvíjené při nízkém tlaku lze právě oddělením nábojů vysvětlit vznik silných elektrických polí, ve kterých jsou elektrony urychlovány. Po jejich dopadu na opačně nabitou stranu pásky pak vzniká pozorované brzdné (rentgenové) záření.

2.2.7.2 Elastoluminiscence

Poněvadž mechanoluminiscence vzniká mechanickým působením na pevné látky, lze naopak z výsledků pokusů mechanoluminiscence usuzovat na mechanické vlastnosti pevných látek a jak ukázaly četné práce, využít mechanoluminiscence k určování v tomto případě elastických modulů.

Jedním z důležitých kroků k ověření teoretických představ a vztahů mechanoluminiscence je zjistit a najít souvislosti s mechanickými vlastnostmi pevných látek. Významnou práci v tomto směru vykonal Das [12] se spolupracovníky. Daným postupem byly změřeny moduly E kyseliny vinné, Rochellovy soli, vinanu sodného, síranu měďnatého, šťavelanu amonného a cukru. Dobrá číselná shoda modulu E určeného z intenzity mechanoluminiscence svědčí o souvislosti parametrů mechanoluminiscence s mechanickými vlastnostmi pevných látek.

2.2.7.3 Plastoluminiscence

Pohybem dislokací v krystalech vysvětlujeme mechanismy plastické deformace. Proto je důležitým činitelem vedle znalosti hustoty dislokací i jejich rychlost šíření v pevných látkách, neboť ta určuje rychlost průběhu plastické deformace. Z pevných látek jsou to iontové krystaly, na kterých jsou dobře prostudovány mechanismy jak plastické deformace, tak i luminiscence. Jsou proto vhodné i pro studium mechanoluminiscence vznikající při plastické deformaci, což lze využít k určování

deformačních křivek při plastické deformaci, k určování mechanismu plastické deformace a její kinetiky. Studium je nejvýhodnější provádět na alkalických halogenidech, které jsou jednak dobře plastické a mechanismy plasticity byly na nich prostudovány jinými metodami.

2.2.7.4 Granuloluminiscence

K tomuto jevu dochází za předpokladu, že mechanoluminiscence vznikla na lomových plochách při rozrušování látek. V roce 1980 se objevila práce Chandry a Zinka, kde jsou podrobně řešeny otázky lomové mechaniky na některých látkách (kyselina vinná a její deriváty, cukr, kyselina citronová a fosforečnan lithný). Z výsledků experimentu i teoretických úvah autoři usoudili, že za pozorovanou mechanoluminiscenci výše uvedených látek je zodpovědné šíření trhlin v krystalech, a předurčují tuto techniku jako vhodnou pro studium lomové mechaniky.

2.2.7.5 Sonoluminiscence

Sonoluminiscence je druh luminiscence vznikající při působení zvukových nebo ultrazvukových polí na látky nejčastěji ve fázi kapalné. První pozorování sonoluminiscence uvedená v práci [13] z roku 1934 se přisuzují Frenzelovi a Schultesovi. Podrobněji se sonoluminiscencí zabývali Levšin a Rževkin [14], kteří byli později následováni řadou autorů. I když velká většina prací přisuzuje vznik sonoluminiscence vysokým teplotám vznikajícím při adiabatickém stlačení, jde o důkaz nepřímý, neboť úvahy jsou opřeny o spektrální měření sonoluminiscenčních spekter, která byla spojitá. Prokázat, že jde při tak slabých zářivostech o tepelné záření, není experimentálně jednoduché. Lze však konstatovat, že souvislost sonoluminiscence s rázovými vlnami byla již skutečně prokázána. Avšak pouhá existence spojitého spektra, které bylo pozorováno rovněž i při krystaloluminiscenci, není přesvědčivým důkazem o vzniku tak vysokých teplot v kavitacích bublinách, které je i tak možné vyložit svítícím mikroplazmatem. V oblasti sonoluminiscence v souvislosti se studiem kavitace a otázkami chemiluminiscence lze ještě řešit řadu nevyjasněných problémů, a to jak experimentálně, tak i teoreticky.

Zvláštním druhem luminiscence, která byla pozorována v nedávné době a je vyvolávána působením laserového záření na kapaliny je laserová sonoluminiscence. Vzhledem k tomu, že při působení intenzivního laserového záření na kapaliny vzniká v ohnisku tohoto záření pulsující plynová bublina, která je shodná s kavitačními bublinami sonoluminiscence, zařazujeme oprávněně tento druh záření do sonoluminiscence. Tento druh laserové sonoluminiscence pozorovali Golubnickij se spolupracovníky [15], když působili laserovým zářením na kapalný dusík. Beljajeva [16] se spolupracovníky vybudili laserové sonoluminiscence v kapalinách a roztocích. V pokusech zjistili vznik sonoluminiscence při zániku kavitační bubliny doprovázený vznikem pulsu vysokého napětí a jiskrového výboje.

2.2.7.6 Adhezoluminiscence

Zvláštní druh mechanoluminiscence vznikající při oddělování dvou různých vrstev materiálu (štípáním, odlupováním apod.) vzájemně spojených adhezními energiemi se nazývá adhezoluminiscence. Zájem o adhezoluminiscenci vyvstal při studiu adheze vrstev polymerů k podložkám, a to jak k anorganickým, tak i k organickým. I když mechanoluminiscence tohoto druhu byla poprvé pozorována při štípání slídy Obreimovem v roce 1930 [17] a šlo v tomto případě vlastně o rozrušení kohezních energií, stala se Obreimova práce jak experimentálně, tak i teoreticky podnětem pro studium spojů dvou různých materiálů vázaných adhezními energiemi. Je proto přirozené, že budeme světelné jevy spojené se štípáním vrstvených či vrstevnatých materiálů počítat do adhezoluminiscence.

2.2.8 Krystaloluminiscence

Krystaloluminiscence je luminiscence pozorovatelná při růstu krystalů zejména u víceatomových látek, zvláště pak u anorganických solí, při precipitaci nebo koagulaci určitých látek. Krystaloluminiscence je známa již z konce 18. století, pravděpodobně poslední významná práce v této oblasti byla zpracována v roce 1941. Od té doby zájem zkoumat tuto oblast luminiscence ochaboval a již se

neobnovil, přestože v dnešní době jsou již k dispozici dokonalé snímače slabých zářivostí v podobě fotonásobičů a vyspělá technologie pěstování krystalů alkalických halogenidů. Předmětem zájmu se totiž stal jev ke krystaloluminiscenci opačný – lyoluminiscence, tj. luminiscence pozorovaná při rozpouštění pevných látek.

2.2.9 Lyoluminiscence

Pokusy k pozorování luminiscence při rozpouštění krystalů, lyoluminiscence, byly prováděny v počátcích paralelně s pokusy pozorování krystaloluminiscence. První zmínky o této luminiscenci, kterou v současné době označujeme lyoluminiscence, najdeme v práci Lindenera [18]. Ten k tomuto objevu přišel při studiu krystaloluminiscence podvojně soli $\text{NaSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4$. Jestliže byla při prováděných pokusech přilita do roztoku voda teplejší, jevil roztok zesílenou luminiscenci. Největšího efektu bylo dosaženo tehdy, když byla přilita teplá voda v době, kdy pozorovaná krystaloluminiscence byla nejsilnější. Při nepřetržitém dolévání teplé vody se takto vznikající luminiscence, kterou můžeme přisoudit rozpouštění, postupně zeslabuje, až docela zanikne.

Akvoluminiscence, solvoluminiscence

Při akvoluminiscenci jde o luminiscenci látek rozpouštěných ve vodě po jejich předchozím ozáření rentgenovým zářením, zářením gama, neutronovým nebo i jiným zářením.

Chceme-li rozšířit studium lyoluminiscence na mnohem větší skupinu látek, které nejsou ve vodě rozpustné, je třeba užívat při rozpouštění ozářených látek i jiných rozpouštědel, než je voda. Vznikem luminiscence ozářených krystalů v jiných rozpouštědlech, než je voda, se zabývá solvoluminiscence. Za rozpouštědla byla ve výzkumech použita známá organická rozpouštědla jako např. ethylendiamin, dimethylformamid, methylformamid a methylcyanid.

2.2.10 Chemiluminiscence

Chemiluminiscence vzniká přenosem reakční chemické energie na luminiscenční centra, kde je tato energie vyzářena ve formě fotonů, charakteristických pro dané luminiscenční centrum.

Můžeme zhruba říci, že chemiluminiscenční reakce ovlivňují téměř všechny faktory, které mají vliv na normální chemické reakce – tj. rozpouštědlo, katalyzátory, koncentrace a teplota. Úhrnné množství světla vyzářeného při chemiluminiscenci je určeno množstvím reagujících látek a nedá se jiným způsobem ovlivnit. V rámci toho je ale možné měnit okamžitou intenzitu chemiluminiscence a dobu jejího trvání.

Chemiluminiscencí se vyznačuje celá řada reakcí vznikajících při vzájemném účinku aromatických aniontů s radikálovými kationty, při rozkladu hydroperoxidu tetralinu za přítomnosti porfyrinů nebo jiných organických barviv; vnitřní peroxidy aromatických uhlovodíků, např. rubren, uvolňující při zahřátí kyslík za emise světla; elektrolýza roztoků uhlovodíků, jako antracen, chrysen, pyren, naftacen, perylen a rubren je rovněž provázena chemiluminiscencí. Zvláštním případem chemiluminiscence je i světélkování různých biologických objektů, tedy bioluminiscence. K nejsilnějším chemiluminiscenčním reakcím však náleží luminiscence lofinu, lucigeninu a luminolu.

Jelikož při chemiluminiscenci nevzniká téměř vůbec žádné teplo, bývá světlo produkované některými chemickými reakcemi nazýváno také jako světlo studené. Chemiluminiscence je děj časově omezený a exponenciálně doznívá během asi třiceti minut. Chemiluminiscenci lze pozorovat při tzv. silně exotermních reakcích některých látek. Při těchto reakcích se uvolňuje právě takové množství energie, které je potřeba ke vzniku viditelného světla.

Obr. 9 Chemické pokusy s následnou luminiscencí



2.2.11 Kandoluminiscence

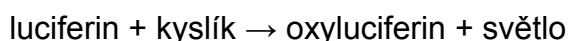
Tento druh luminiscence vzniká tepelnou excitací v rozžhavených látkách; projevuje se jako nadbytek světelné emise v některých spektrálních oborech proti normálnímu tepelnému záření. Selektivní tepelná emise se projevuje v tom, že látky jevící selektivní absorpci (na rozdíl od absolutně černého nebo šedého tělesa) jeví také selektivní tepelnou emisi odlišnou od spektrálního složení, jaké by mělo absolutně černé těleso.

2.2.12 Bioluminiscence

Bioluminiscence je vlastně chemoluminiscence využívaná živými organismy. Jedná se o emisi (vyzařování) světla některými skupinami organismů - existuje až 620 druhů živočichů, které jsou bioluminiscentní. Jsou zde zastoupeny rozmanité formy života jako jsou medúzy, kroužkovci, mořští hlavonožci, hmyz, mořské hvězdice, ryby. Ze čtyřnohých živočichů není zastoupen ani jeden.

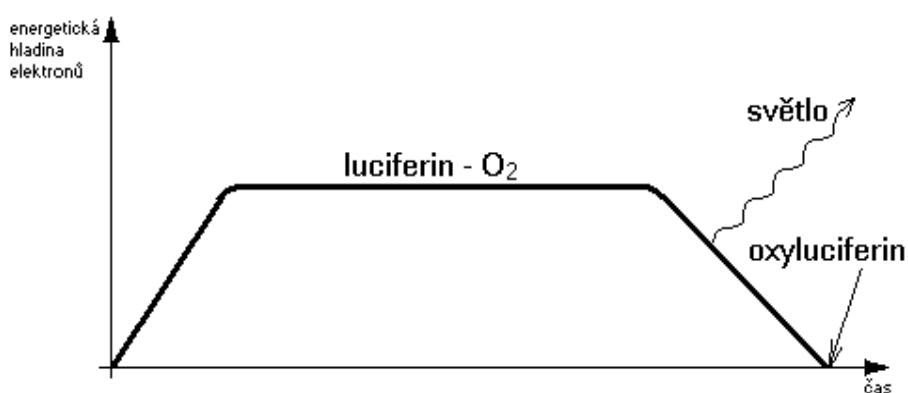
První studie o těchto jevech vznikly v 17. století. V roce 1697 anglický fyzik Robert Boyle zkoumal bioluminiscenci, která se vytváří na povrchu mrtvých ryb. Díky pokusům s uhlím analogií zjistil, že vzduch je k tomuto vyzařování světla nezbytný. Jiní vědci však viděli ve vyzařování světla mrtvými rybami jev rozdílný od vyzařování světla živými organismy. O století později byly tyto jevy již rozpoznány a světélkování mrtvých ryb bylo interpretováno jako výsledek činnosti světélkujících bakterií ve tkáních ryb. Stejně tak byl vymezen vztah mezi světélkujícími fenomény v moři a přítomností světélkujících mikroorganismů. Tato pozorování dala podnět ke studiu těchto velmi specifických živých organismů a biochemických procesů, které jsou přítomné při vyzařování světla.

Základní krok k pochopení těchto jevů učinil biolog Raphaél Dubois, který odhalil, že světlo vzniká během zvláštní biochemické reakce, kterou lze shrnout takto:



Luciferin reaguje s kyslíkem díky enzymu luciferáze, který hraje roli katalyzátoru chemické reakce. Tím vznikne oxyluciferin ve stavu energeticky excitovaném, což dovoluje vyzařování světla. Při této reakci se vyzařuje až 96 % světla a jen 4 % tepla, je tedy z hlediska daných organismů velmi efektivní.

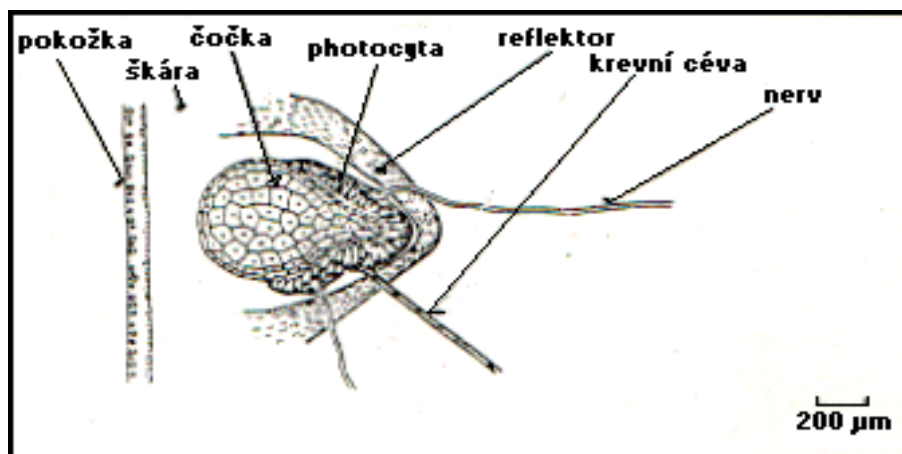
Obr. 10 Vývoj energetické hladiny elektronů



Elektrony jsou vybuzeny molekulami oxyluciferinu

Substance luciferin a luciferáza vznikají ve zvláštních buňkách nazývaných photocyta. Tyto buňky jsou buď různě rozmístěny ve tkáních organismu, nebo seskupené v jednom specializovaném orgánu, nazývaném photophora (obr. 11).

Obr. 11 Schéma photophory ryby *Porichthys*



Jestliže substance nutné k vyzařování vznikají uvnitř photocyt, neznámá to ještě, že jsou photocyta místem světélkující reakce. Řada druhů odvádí luciferin a luciferázu do okolního prostředí a reakce mezi těmito dvěma složkami vzniká vně photocyt. Např. korýš Vargula má dvě luminiscentní žlázy schopné rychle vstříknout světélkující materiál do mořské vody za účelem vylekání okolních predátorů.

Obr. 12 *Aequorea victoria* (mořská medúza)



GFP převádí světlo na 508 nm (zelené)

3 DRUHY LUMINISCENČNÍCH LÁTEK

3.1 Plynné luminiscenční látky

Prakticky všechny plyny a páry splňují podmínku nutnou pro vznik luminiscence – mají diskrétní energetický systém elektronů tvořících elektronový obal atomů nebo molekul. Proto také většina zředěných jednoatomových i víceatomových plynů a par (Na, He, Ne, Bi, CO₂ aj.) včetně par některých složitějších organických sloučenin, jako jsou některé aromatické uhlovodíky, porfyriny, heterocyklické sloučeniny aj., patří k luminiscenčním látkám. Tyto látky jsou zpravidla fotoluminiscenční, jiné druhy luminiscence se u nich vyskytují vzácněji. Zvláštním případem luminiscence jsou výboje v plynech, při nichž dochází k excitaci elektronů mechanismem nepružných srážek iontů, atomů a molekul tvořících plyn s elektrony a ionty urychlenými

elektrickým polem ve výbojovém prostoru. Výboje v plynech však dnes tvoří samostatný fyzikální obor a do luminiscence se nezařazují.

3.2 Pevné luminofory

Nejpočetnější a současně nejvýznamnější skupinu luminiscenčních látek tvoří pevné luminiscenční látky, jimž říkáme luminofory. Patří k nim četné anorganické i organické krystaly, z amorfních látek především skla. Největší množství luminoforů je připravováno ve formě prášků, jejichž výroba i další zpracování jsou nejjednodušší. Práškové luminofory mají ovšem některé nevhodné vlastnosti – velký rozptyl a reabsorpci světla, způsobenou existencí absorpčního pásu ve viditelné oblasti. Proto se často používají luminofory i ve formě napařovaných vrstev a monokrystalů. Monokrystaly jsou velmi významné i z teoretického hlediska, protože mají mnohem přesněji definované strukturní vlastnosti než práškové luminofory.

3.2.1 Anorganické luminofory

3.2.1.1 Binární sloučeniny typu $A^{II}B^{VI}$

Jsou zde zastoupeny tyto látky: ZnS, CdS, HgS, ZnSe, CdTe, ZnTe, CdSe; buď čisté, nebo aktivované různými příměsmi (Cu, Ag, Mn, Pb aj.). Z těchto luminoforů mají mimořádný význam především ZnS a CdS, jednak pro jejich široké praktické použití, jednak proto, že na ně bylo vynaloženo nejvíce výzkumné práce. Je to způsobeno tím, že siričky zinečnatý i kademnatý jsou schopné dávat luminiscenci prakticky při všech známých způsobech buzení a je možné na nich pozorovat téměř všechny známé luminiscenční jevy. Přestože těmto látkám je věnována velká výzkumná pozornost, nebyla dosud zcela jednoznačně odhalena stavba jejich luminiscenčních center.

3.2.1.2 Binární sloučeniny typu $A^{III}B^V$

Zde jsou zastoupeny tyto látky: GaP, GaAs, InP, GaSb, AlP, AlSb, AlN aj., které jsou významné především pro schopnost výrazné elektroluminiscence, vznikající na

přechodech P-N vytvářených v těchto látkách. Tzv. elektroluminiscenční diody jsou vyráběny především na bázi těchto luminoforů.

3.2.1.3 Ternární sloučeniny

Patří sem především $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$, $\text{GaSb}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$. Tyto materiály se v poslední době intenzivně studují rovněž s ohledem na jejich významné elektroluminiscenční vlastnosti.

3.2.1.4 Alkalické halogenidy

Jsou zde zastoupeny následující látky: KCl, NaCl, CsCl, LiBr, LiF, NaBr, NaJ, CsJ a další, aktivované různými příměsmi (Tl, Ag, Sn, In, Pb, Fe, Co, Ni aj.). Představují spolu se siričky „klasické“ luminofory, jimž bylo rovněž věnováno nemálo badatelského úsilí. Vedle praktického využití luminiscenčních vlastností má jejich studium i význam teoretický – z jejich luminiscenčních parametrů je možné usuzovat na elektronové procesy v heteropolárních krystalech, což umožnilo pochopit a vysvětlit mnohé jevy v polovodičích a dielektrikách.

3.2.1.5 Kysličníkové luminofory

Zde jsou zastoupeny následující látky: ZnO, Al_2O_3 , Cu_2O , MgO, BaO, Ga_2O_3 aj. Tyto sloučeniny jsou velmi různorodou skupinou luminoforů. Tak např. ZnO se svými vlastnostmi velmi podobá siričkovým luminoforům a našel i praktické uplatnění při výrobě oscilografických obrazovek. Al_2O_3 aktivovaný Cr je znám především ve své monokrystalické podobě jako rubín a našel své uplatnění při konstrukci laserů a molekulárních zesilovačů. Význam ostatních látek z této skupiny je již podstatně menší.

3.2.1.6 Halogenfosforečnany

Tyto látky představují skupinu ekonomicky velmi důležitých luminoforů. Lze je shrnout do obecného vzorce $3M_3(PO_4)_2.MX_2$, kde M je dvojmocný kov (např. Ca, Sr, Ba), X je halogen nebo směs halogenů. Tyto látky bývají nejčastěji aktivovány současně dvěma aktivátory (např. Sb, Mn). Podle způsobu aktivace, druhu a množství aktivátoru jsou schopné dávat luminiscenci prakticky v celé viditelné oblasti spektra.

3.2.1.7 Křemičitany a germaničitany

Tato skupina zahrnuje rovněž mnoho technicky důležitých luminoforů, od klasického Zn_2SiO_4 (willemitu) až po několik směsných křemičitanů důležitých pro osvětlovací techniku (např. $2ZnO.Li_2O.6SiO_2$, $CdO.Li_2O.2SiO_3$ aj.). I u těchto luminoforů výrazně ovlivňuje jejich luminiscenční vlastnosti aktivace různými příměsmi.

3.2.1.8 Ostatní látky

K anorganickým luminoforům patří i řada dalších látek: stříbrné halogenidy AgCl, AgBr (důležité navíc i pro své specifické fotochemické vlastnosti), vanadičitany (z nichž např. YVO_4 , aktivovaný Eu se používá pro barevnou televizi), uranylové soli aj.

3.2.1.9 Skla

Specifickou skupinu mezi anorganickými luminofory tvoří skla. Skla již nemají krystalickou strukturu, jsou amorfni, se strukturou blízkou struktuře kapalin. Lze říci, že většina druhů skel je alespoň slabě luminiscenční. Výraznější luminiscenci pak vykazují především křemičitá, fosfátová a manganofosfátová skla obsahující jako příměsi atomy nebo ionty kovů (Ag, Cu, Mn), ionty prvků vzácných zemin, organická barviva, popř. některé anorganické luminofory (CdS , $CdSe$ aj.). Luminofory na bázi

skel našly i své technické použití především v dozimetrii ionizujícího záření jako scintilační počítače, popř. jako vhodný materiál pro lasery.

3.2.2 Organické luminofory

Organické látky jsou navíc schopné být luminiscenční i v kapalně a plynné fázi. Luminiscenční jsou z organických látek především aromatické uhlovodíky a organická barviva. Kromě toho luminiscenci jeví i řada organických látek majících významnou biologickou funkci: bílkoviny, hemoglobin, chlorofyl. Tyto látky jsou především chemiluminiscenční (popř. bioluminiscenční), a proto je mezi luminiscenční látky v pravém smyslu tohoto slova nezařazujeme. Protože luminiscence aromatických uhlovodíků je důležitá především v jejich kapalně fázi a bude na ni poukázáno v následující kapitole, omezíme se nyní na přehled luminiscenčních organických barviv.

Základním strukturním prvkem organických barviv je benzenové jádro, které se ve skeletu barviva opakuje několikrát společně s ostatními šestičlennými jádry, jako pyridinovým, azinovým, oxazinovým. V barvivech se vyskytují i kondenzovaná dvě jádra nebo i více jader jako naftalenové, chinolinové, akridinové. Často obsahují barviva i pětičlenné pyrrolové jádro a kondenzované benzen-pyrrolové jádro.

Tyto cyklické struktury se navzájem spojují buď přímo, či pomocí některého centrálního atomu (C, N, O, S) nebo řetězce atomů, jako azoskupiny -N=N- a dalších. Luminiscenční jsou především barviva na bázi xanthenů (fluorescin, eozin, rhodamin), izoaloxasinů (riboflavin, lumichrom, lumiflavin) a akridinů (akridinová oranž, proflavin, akriflavin).

3.3 Kapalně luminiscenční látky

3.3.1 Aromatické uhlovodíky

Základním stavebním prvkem aromatických uhlovodíků je benzen C_6H_6 . Benzenová jádra se mohou spojovat v lineární řetězce i kompaktnější rovinné útvary a vytvářet tak řadu látek s různými vlastnostmi. Spektrum luminiscence se posouvá

s růstem molekulové hmotnosti k větším vlnovým délkám u těch látek, v jejichž molekulách jsou benzenová jádra řazena lineárně. Jsou-li však při stejné molekulové hmotnosti tato jádra spojována do plošných útvarů, vlnová délka luminiscence klesá.

K látkám tohoto typu patří i difenyl-polyeny $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ používané jako kapalné scintilátory.

Některé z těchto látek jsou luminiscenční ve všech skupenstvích. Jako příklad si můžeme uvést benzen.

Specifickou skupinu těchto látek tvoří tzv. kvaziaromatické uhlovodíky rozpustné v dichlorethanu, dimethylformamidu, ethanolu, pyridinu a jiných rozpouštědlech. Tyto látky dávají výraznou luminiscenci v zelené, žluté a červené části spektra. Intenzita luminiscence je u nich vyšší v pevném stavu než v roztocích.

3.3.2 Organická barviva

Druhou význačnou skupinu kapalných luminiscenčních látek představují roztoky některých organických barviv na bázi xanthenů (fluorescein, rhodamin) a akridinů (akridinová oranž, proflavin) – viz. předchozí kapitola. Většina ostatních organických barviv je v roztocích jen slabě luminiscenční. Významnější jsou jejich vlastnosti v pevném stavu.

3.3.3 Roztoky některých anorganických solí

Poslední skupinu kapalných luminiscenčních látek tvoří roztoky solí prvků vzácných zemin a solí některých těžkých kovů (Pb, Sn aj.). Luminiscenci jeví i některé pravé a nepravé roztoky anorganických luminoforů ve vhodném rozpouštědle. V těchto případech ale zpravidla probíhají luminiscenční procesy uvnitř disociovaných částí původní anorganické látky (např. ve skupině UO_2 v roztoku uranium nitrátu) a nelze je tedy považovat za pravý projev luminiscence dané kapaliny. Luminiscence těchto roztoků je významná především z hlediska využití v analytické chemii.

4 ZÁVĚR

Nauka o luminiscenci je součástí fyzikálních věd, zejména jejich velmi moderní části, totiž fyziky pevných látek. Je to vědní obor starý i velmi mladý. Nejstarší empirické poznatky sahají do období renesance, ale největší rozvoj skutečně fyzikálního experimentálního výzkumu vlastností luminiscenčních látek nastal až na začátku minulého století. V teoretickém vysvětlení luminiscenčních pochodů zůstává mnohé neobjasněno. I když pro teorii luminiscence je (stejně jako pro jiný moderní obor fyziky pevných látek – polovodiče) rozhodující nástup kvantové mechaniky, zejména od 30. let minulého století, vývoj v luminiscenci nedošel k tak úplnému a hlubokému teoretickému popisu fyzikálních pochodů, jaký známe z teorie polovodičů. Oba zmíněné obory mají však mnoho styčných bodů a výzkum luminiscence čerpal hodně z poznatků odvozených původně pro polovodiče (krystalofory a pásmový model pevné látky atd.).

Práce ve studiu luminiscence se až dosud vyvíjela ve dvou dosti odlišných směrech: ve fyzikálním studiu „klasických“ fyzikálních luminoforů, jako jsou alkalické halogenidy nebo sirníky, které sice mají četné aplikace, ale zdaleka ne tak ekonomicky významné jako jiné látky (např. halogenfosforečnany); a v empirickém zlepšování některých prakticky významných látek, konkrétně zmíněných halogenfosforečnanů, tvořících v objemu výroby 90 % všech vyráběných luminoforů. Tyto látky byly často fyzikálním výzkumem opomíjeny pro svou složitou strukturu a nedefinované chemické složení. Výroba luminiscenčních látek má však v mnoha směrech dosud poloempirický charakter; v každém případě byla drtivá většina prakticky používaných látek nalezena zásluhou trpělivě empiricky pracujících chemiků spíše než zásluhou fyziků. Tento stav se ale postupem času začal měnit a podíl fyzikálního předvídání i na vývoji prakticky důležitých luminiscenčních látek roste.

Luminiscence se v průběhu posledních asi čtyřiceti let změnila z převážně empirického bádání na obor s velice solidním teoretickým fyzikálním základem. Nosným tématem luminiscenčního bádání v posledních zhruba dvaceti letech je fyzikální výklad otázek luminiscence polovodičů, a to především v nízkodimenzionálních strukturách s nanometrovými rozměry. To rychle vede k bezprostředním aplikacím v podobě masivního průniku optoelektronických

součástek (světelných diod, injekčních laserů, indikačních panelů) do spotřební elektroniky a osvětlovací techniky každodenního života.

Materiál vyložený v této práci, přestože jeho rozsah není příliš veliký, představuje základní ucelený pohled na interpretaci různých luminiscenčních pochodů tak, jak se postupně vyvíjel. Přestože jsou zde téměř shrnuty dostupné práce týkající se tohoto tématu, které byly publikovány, je výsledný text pokusem o doplnění poznatků, které byly již zpracovány v podobně zaměřených rešeršních pracích na této úrovni.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PÁTEK, Karel. *Luminiscence*. 1. vydání. Praha: SNTL, n. p., 1962. 162 s. ISBN 04-017-62
- [2] DVOŘÁK, Lubomír, - KUPKA, Zdeněk. *Fyzikální podstata a využití luminiscence*. 1. vydání. Praha: SPN, n. p., 1980. 214 s. ISBN 14-359-80
- [3] SODOMKA, Lubomír. *Mechanoluminiscence a její použití*. 1. vydání. Praha: Academia, 1985. 232 s. ISBN 21-119-84
- [4] PELANT, Ivan, - VALENTA, Jan. *Luminiscenční spektroskopie – I. Objemové krystalické polovodiče*. 1. vydání. Praha: Academia, 2006. 328 s. ISBN 80-200-1447-0
- [5] PELANT, Ivan, - VALENTA, Jan. *Luminiscenční spektroskopie – II. Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise*. 1. vydání. Praha: Academia, 2010. 348 s. ISBN 978-80-200-1846-5
- [6] MALÝ, Petr. *Optika*. 1. vydání. Praha: Nakladatelství Karolinum, 2008. 362 s. ISBN 978-80-246-1342-0
- [7] MECHLOVÁ, Erika, - KOŠŤÁL, Karel - kol. *Výkladový slovník fyziky pro základní vysokoškolský kurz fyziky*. 1. vydání. Praha: Prometheus, 1999. 589 s. ISBN 80-7196-151-5
- [8] SALEH, Bahaa E. A. – TEICH, M. C. *Základy fotoniky*. Praha: Matfyzpress, 1994.
- [9] HOVORKA, Karel. *Luminiscenční zdroje světla*. Praha, 2007. Bakalářská práce na Technické fakultě České zemědělské univerzity, katedra fyziky. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jan Petruš, CSc. – Mgr. Josef Zeman

[10] HALLIDAY, D. – RESNICK R. – WALKER, J. *Fundamentals of Physics*. New York: Wiley, 2001 (český překlad: Fyzika, Brno, VUTIUM 2000).

[11] GARLICK, G. F. J. *Luminescence – Handbuch der Physik*. Flüge. Springer Verlag BD. 26, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.

[12] DAS, J. N. – CHANDRA, B. – TUTAKNE, P. R. *Triboluminescence and Determination of Elastic Constants of Crystals*. Phys. Stat. Sol. A 11 (No 1, 1972) K 69.

[13] FRENZEL, H. – SCHULTES, H. Z. *Phys. Chem.* 27 (1934) 421.

[14] LEVŠIN, V. L. – RŽEVKIN, S. N. *DAN SSSR* 16 (1937) 407.

[15] GOLUBNICKIJ, P. I., et al. *Ž. Techn. Fiz.* 24 (1979) 1789.

[16] BELJAJEVA, T. V., et. al. *Pisma v Ž. Tech. Fiz.* 5 (1980) 860.

[17] OBREIMOV, J. V. *Proc. Roy. Soc.* 127(1930) 290.

[18] RACZ, C. *J. Chem. Phys.* 39 (1942) 175, C. R. Acad. Sci. (1941) 900.

[19] <http://www.aldebaran.cz>

[20] <http://www.vesmir.cz>

[21] <http://www.wikipedia.cz>

6 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Fluorescence panenského olivového oleje.....	4
Obr. 2 Schéma zářivých a nezářivých přechodů.....	5
Obr. 3 Stokesův posuv.....	10
Obr. 4 Excitační a emisní spektrum fluorescenčního záření.....	11
Obr. 5 Fluorescence roztoku obsahující riboflavin.....	11
Obr. 6 Fosforescence ZnS:Ag.....	12
Obr. 7 Mechanismus katodoluminiscence.....	15
Obr. 8 LED diody.....	18
Obr. 9 Chemické pokusy s následnou chemiluminiscencí.....	26
Obr. 10 Vývoj energetické hladiny elektronů.....	27
Obr. 11 Schéma photophory ryby <i>Porichthys</i>	28
Obr. 12 <i>Aequorea victoria</i> (mořská medúza).....	29