

ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
ТЕХНИКА

УДК 53.08; 54.08; 538.95; 535; 577.34

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ И КИНЕТИКИ ДЛИТЕЛЬНОЙ
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙСЯ ЕЕ
ИНТЕНСИВНЫМИ КРАТКОВРЕМЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

© 2026 г. Я. И. Григоров^{а,б,*}, Е. Ф. Мартынович^{а,б,**}

^а*Иркутский государственный университет*

Россия, 664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

^б*Иркутский филиал Института лазерной физики*

Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 130А

**E-mail: grigorov.ja.i@mail.ru*

***E-mail: femto@bk.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2026

После доработки 06.08.2026

Принята к публикации 04.09.2026

Разработан простой и недорогой в реализации метод измерения спектра и кинетики затухания длительной люминесценции различных сред, основанный на применении пространственно-временной селекции люминесценции. Реализация метода не требует применения источников импульсного возбуждающего излучения. Экспериментальная установка включает жесткую параллельную сборку наконечников двух световодов: выходного наконечника световода, используемого в канале возбуждения люминесценции, и входного наконечника световода, используемого в канале регистрации люминесценции. Исследуемый образец возбуждается в первом канале и затем быстро перемещается в канал регистрации, в котором записываются либо спектры, либо кинетика затухания длительной люминесценции. Кратковременные компоненты люминесценции затухают во время перемещения образца и не мешают регистрации длительного свечения. При исследовании громоздких образцов проводится перемещение не самого образца, а световодной сборки. Успешная апробация метода проведена при исследовании замедленной люминесценции кристаллов сапфира, облученных быстрыми нейтронами, кристаллов кальцита, а также материала обложки книги. Метод применим для исследования люминесценции во временном диапазоне примерно от 10 мс до часа и более.

Ключевые слова: замедленная люминесценция, послесвечение, лазер, световод, кинетика затухания, спектр.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для измерения времени затухания люминесценции широкое распространение получили методы счета фотонов. Вначале, например в работе [1], такой метод использовался просто для регистрации интенсивности слабой

люминесценции. Позже был развит вариант время-коррелированного счета фотонов, который применялся для исследования кинетики фотолюминесценции и измерения времени жизни возбужденных состояний центров люминесценции [2]. Ввиду своих особенностей этот метод справедлив в области пико- и наносекундных значений времени затухания, однако диапазон измеряемых величин времени затухания со стороны больших значений, как правило, ограничен единицами микросекунд. Более требовательный к аппаратному обеспечению метод многоканального счета фотонов начал развиваться несколько позже, однако сейчас существует оборудование для его реализации [3]. Такой метод позволяет измерять время затухания от пикосекунд до сотен миллисекунд [4, 5] и даже до единиц секунд [6, 7], однако подобное оборудование имеет высокую стоимость, что можно считать существенным недостатком.

Вместе с тем во временных диапазонах от микросекунд до секунд успешно применяется классический метод прямого осциллографирования при импульсном возбуждении люминесценции. Основной проблемой измерения люминесценции с большими значениями времени затухания является то, что, как правило, помимо изучаемой длительной компоненты люминесценции, в реальных средах одновременно присутствуют и высокоинтенсивные быстрозатухающие компоненты. Многие импульсные источники света, например лазеры с модулированной добротностью, параметрические генераторы света, синхротронные генераторы и др., генерируют лишь кратковременные импульсы. При большом времени затухания длительной компоненты ее интенсивность для таких источников будет очень малой по сравнению с интенсивностью малоинерционных компонент [8]. Для повышения интенсивности этой медленной компоненты можно было бы поднять интенсивность возбуждающего излучения. Однако тогда малоинерционные компоненты люминесценции будут очень интенсивными, что приведет к перегрузке фотоприемной схемы и искажению не только кратковременной, но и длительной компоненты. Таким образом, стоит задача измерения характеристик малоинтенсивного длительного свечения при наличии в общем свечении интенсивных кратковременных компонент люминесценции.

В книге [9] рассмотрены некоторые классические способы измерения характеристик послесвечения, в том числе, с помощью дисковых фосфороскопов. Суть метода заключается в том, что источник излучения возбуждает образец, находящийся на вращающемся диске; после возбуждения при дальнейшем вращении диска образец приближается к фотоприемнику, который регистрирует люминесценцию, а поскольку между возбуждением и измерением существует задержка, кратковременная компонента люминесценции успевает затухнуть, поэтому фотоприемник измеряет только

послесвечение. Недостатком данного способа является то, что измерение временных характеристик люминесценции ограничено сверху обычно единицами секунд, если мы максимально – практически на весь оборот диска – разнесем источник возбуждающего излучения и фотоприемник. Максимальное время составит чуть меньше, чем период оборота диска, а точнее $T_{\text{макс}} = \tau(1 - d/\pi D)$, где d – расстояние между источником и фотоприемником, D – диаметр диска. Также при измерении характеристик люминесценции данным способом теряется начало кривой затухания, как следствие, падает соотношение сигнал/шум, т. к. время задержки равно $T_{\text{мин}} = \tau d/\pi D$. Как следует из формул, чем быстрее вращается диск, тем меньше время задержки, но тем меньше и максимальное время, в течение которого можно проводить исследования. При одном обороте диска в секунду и 30-сантиметровом диске время задержки составляет 10 мс, а максимальное время – секунду. Таким образом, для того чтобы расширить одну из границ, но при этом не сужать другую, требуется увеличивать размер диска, что существенно увеличивает размеры устройства. Также помимо ограниченности диапазона измерения и размера устройства, недостатком является то, что данным способом невозможно измерять характеристики люминесценции больших образцов, таких как уникальные художественные произведения, без их разделения на фрагменты, что необходимо для размещения образцов на диске.

2. ОПИСАНИЕ МЕТОДА

В настоящей работе предлагается простой способ измерения характеристик люминесцентного послесвечения, основанный на принципе пространственно-временной селекции люминесценции, как и в описанном выше способе. Этот принцип заключается в том, что возбуждаемая люминесценция образца регистрируется с некоторой задержкой во времени, которая обеспечивает устранение кратковременных компонент люминесцентного излучения.

Схема экспериментальной установки для реализации данного способа представлена на рис. 1, где 1 – источник излучения, возбуждающего люминесценцию (обычно это лазерный диод или иной лазер, сопряженный со световодом), 2 – светофильтр, 3 – образец, 4 – направляющая, 5 – устройство регистрации, анализа и отображения сигнала фотолюминесценции, 6 – световод, собирающий излучение, возбуждающее люминесценцию и транспортирующий его к исследуемому образцу, 7 – световод, собирающий люминесцентное излучение и транспортирующий его к устройству 5; 8 и 9 – фокусирующие наконечники световодов, 10 – блок регулировки

расстояния между световодами, 11 – механизм относительного перемещения образца или сборки световодов вдоль направляющей 4.

Рис. 1. Варианты комплектации экспериментальной установки ...

В экспериментах были использованы два различных сменяемых варианта устройства регистрации, анализа и отображения (5 на рис. 1). Один вариант, показанный на рис. 1а, был использован при измерении спектральных характеристик длительной люминесценции. Он включал миниатюрный профессиональный спектрофлуориметр QE65000 фирмы Ocean Optics, работающий под управлением программного пакета SpectraSuite, а также ноутбук, подключенный к этому спектрофлуориметру, необходимый для обработки и отображения спектральной информации и ее хранения. Все спектры, представленные в настоящей работе, были измерены данным спектрофлуориметром. Второй вариант устройства регистрации, анализа и отображения, обозначенный номером 5-1 на рис.1б, был предназначен для исследования кинетики длительной фотолюминесценции. Его схема показана на рис. 1в. Он включал фотоумножитель H9305-03 фирмы Hamamatsu 12 в едином миниатюрном корпусе с высоковольтным блоком питания; совмещенный блок 13, используемый для переключения входного напряжения, подаваемого от низковольтного источника питания 14 на высоковольтный блок фотоумножителя и, соответственно, для переключения коэффициента усиления сигнала в фотоумножителе, а также для переключения величины разрешающего времени регистрирующей цепи; цифровой осциллограф Velleman PCSU1000 15, работающий под управлением программного пакета PCLAB2000SE v.4.07; ноутбук 16 для обработки, отображения и хранения осциллограмм, характеризующих кинетику фотолюминесценции.

Наконечники световодов 8 и 9 объединялись в жесткую оптическую сборку на некотором расстоянии один от другого, как показано на рис. 1а, а также на рис. 2. В тех вариантах эксперимента, при которых можно было использовать для возбуждения люминесценции миниатюрный лазерно-диодный модуль, этот модуль 8-1 размещался в сборке на месте наконечника 8, а сам световод 6 исключался из схемы. Вместо световода к лазерно-диодному модулю в оптической сборке подводилась пара питающих проводов 6-1 от блока питания лазерного модуля. Это показано на рис. 1б.

Рис. 2. Относительное положение исследуемого образца 3 и оптической сборки ...

Предложенный метод исследования кинетики и спектров длительной люминесценции реализуется следующим образом. Вначале исследуемый образец фиксируется под возбуждающим лучом в канале 8 оптической сборки, как показано на

рис. 2а. В это время возбуждаются все присущие исследуемому образцу временные компоненты люминесценции. Затем образец быстро перемещается на вход канала регистрации 9. Это положение показано на рис. 2б. За время перемещения кратковременные компоненты успевают затухнуть, и в тракт регистрации проходят только оставшиеся длительные компоненты, для которых можно записать либо спектры люминесценции, либо кинетику затухания люминесценции, используя две разных комплектации экспериментальной установки, показанные на рис. 1.

Перемещение образца относительно оптической сборки может осуществляться по любой траектории, но наиболее просто сделать это по прямой линии с помощью направляющей. Время, в течение которого обеспечивается затухание кратковременных компонент люминесцентного излучения, можно регулировать двумя путями: изменением скорости движения образца относительно оптической сборки, или изменением расстояния между ее частями 8 и 9. Как показали эксперименты, данный способ позволяет измерять характеристики люминесцентного послесвечения с величиной времени затухания от нескольких миллисекунд до часов и более. Нижний предел определяется величиной времени, в течение которого образец перемещается от источника возбуждающего излучения к точке сбора люминесцентного послесвечения. Для расширения диапазона измеряемых значений времени можно максимально близко сдвинуть компоненты, а также дополнительно снабдить устройство пружиной с большим коэффициентом жесткости для перемещения образца и демпфером, гасящим колебания этой пружины. При использовании образца с малой массой задержку можно сократить примерно до 10 мс (для определенности: если коэффициент жесткости пружины взять равным 800 Н/м, массу образца 5 мг, то период колебаний $\tau = 2\pi\sqrt{m/k}$ будет равен 17 мс, а половина периода – примерно 9 мс. Верхний предел измеряемого времени может быть ограничен свойствами фотоприемного тракта, например, максимальной продолжительностью развертки осциллографа. Используемый в настоящей работе цифровой осциллограф Velleman PCSU1000 имел максимальную длительность развертки 10 с.

В некоторых случаях, например, при исследовании люминесценции громоздких образцов, таких как уникальные художественные произведения прошлых лет, образцы редких драгоценных или полудрагоценных минералов или изделия из них, археологические находки, удобнее перемещать не сам образец, а оптическую сборку относительно образца. Отметим здесь, что представленные в данной работе спектры и кинетические кривые для длительной люминесценции получены при ручном перемещении исследуемых образцов или оптической сборки.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АПРОБАЦИЯ

Для выяснения применимости данного способа были измерены характеристики люминесцентного послесвечения нескольких различных образцов. В частности, исследовался образец монокристалла сапфира в виде пластины, облученной в атомном реакторе ИР-8 (Курчатовский институт) быстрыми нейтронами с флюенсом около $5 \cdot 10^{16}$ нейтрон/см². Вначале для сравнения известным способом с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime-200, укомплектованного спектрофлуориметром Ocean Optics QE65000, были измерены спектры стационарной люминесценции при непрерывном возбуждении и кинетика люминесценции этого образца при возбуждении пикосекундным лазерным излучением с длинами волн 405 и 470 нм. Зарегистрированные спектры и кинетические кривые показаны на рис. 3. Кинетические кривые нарастания и затухания люминесценции, показанные на вставке на рис. 3, были получены методом время-коррелированного счета одиночных фотонов. Данная техника обеспечивала регистрацию лишь кратковременной люминесценции. Как показали результаты анализа кинетики люминесценции программными средствами микроскопа MicroTime-200, эта люминесценция при спаде ее интенсивности на четыре десятичных порядка, содержала несколько наносекундных временных компонент с величинами постоянных затухания τ , указанными на рис. 3.

Рис. 3. Спектры стационарной люминесценции, возбуждаемой непрерывным ...

Более длительные компоненты люминесценции, если они есть в общем свечении, не могли быть зарегистрированы данным методом из-за исчезающе малой их интенсивности при использованной длительности возбуждения [8]. О том, что такие компоненты фактически имеются, свидетельствует, в частности, наличие в спектрах 1 и 2 на рис. 3 характерной спектральной линии примеси хрома с длиной волны 694 нм, собственное время затухания которой хорошо известно (3.6 мс в работе [8] или 3.4 мс в работе [10]). Кроме того, ранее уже регистрировалась длительная люминесценция центров окраски в сапфире [11].

Результаты исследования длительной люминесценции этого кристалла с применением описанного выше метода пространственно-временной селекции представлены на рис. 4.

Рис. 4. Спектр (а, кривая 1) и кинетика затухания (б) ...

В послесвечении видна характерная линия примесной люминесценции трехвалентного иона хрома 694 нм и ее спутники, а также две широкие полосы, одна из

которых имеет максимум при длине волны 770 нм, а другая находится в области выше 900 нм. Спектр послесвечения 1 на рис. 4а существенно отличается от спектра стационарного свечения 2, регистрируемого во время возбуждения. Очевидно, что интенсивность послесвечения всегда ниже, иногда многократно (на несколько десятичных порядков), чем интенсивность свечения во время возбуждения. Отметим здесь, что при записи спектров 1 и 2 на рис. 4а условия возбуждения и регистрации люминесценции подбирались таким образом, чтобы обе кривые можно было представить в одном масштабе для удобства их сравнения. Таким же образом приготовлены спектры, представленные на рис. 5 и 6.

Кинетическая кривая затухания интенсивности люминесценции на рис. 4а показывает, что свечение, включающее спектральную линию 694 нм, продолжается в течение длительного промежутка времени (вплоть до примерно 1 с). Это значительно превышает величину времени жизни ионов хрома в возбужденном состоянии (3.4–3.6 мс) [8, 10].

Анализ экспериментальной зависимости интенсивности люминесценции от времени показал, что она является не экспоненциальной, а гиперболической функцией и соответствует закону Э. Беккереля. Это указывает на рекомбинационный характер возбуждения центров свечения, включая промежуточный захват носителей на мелких ловушках до рекомбинации. Люминесценция с подобным механизмом называется замедленной (Delayed luminescence) по классификации Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) [12].

Также предложенный способ регистрации длительного послесвечения был успешно апробирован при исследовании люминесценции материала сувенира, изготовленного из жеоды кальцита. Линейный размер этого сувенира достигал примерно 22 см. При этих измерениях сам образец оставался неподвижным. Оптическая сборка располагалась перпендикулярно к поверхности образца и находилась в прямом контакте с нею. Лазерное излучение, падающее на поверхность, возбуждало люминесценцию в пятне с размером порядка диаметра сечения лазерного луча. Затем оптическая сборка по направляющей перемещалась по поверхности образца таким образом, чтобы люминесцирующее пятно попадало в область входного канала сборки. Здесь регистрировалась кинетика затухания люминесценции при использовании варианта, представленного на рис.1б экспериментальной установки, или спектр люминесценции при использовании варианта на рис 1а. Полученные результаты, описывающие спектрально-кинетические характеристики медленно затухающей

компоненты люминесценции для выбранной точки на поверхности сувенира, представлены на рис. 5.

Рис. 5. Спектр (а, кривая 1) и кинетика затухания (б) длительной

Еще один эксперимент был проведен при исследовании задержанной люминесценции материала обложки книги. Результаты представлены на рис. 6. Мелкомасштабные осцилляции на кривой 2 не следует принимать во внимание, так как они обусловлены особенностями спектральной характеристики светофильтра с границей пропускания 430 нм, использованного для блокировки рассеянного на образце возбуждающего излучения. При измерении спектра задержанной люминесценции 2 в применении светофильтра необходимости не возникло. Поэтому в спектре фиксируется спектральная линия рассеянного возбуждающего излучения с длиной волны 405 нм. Видно, что в этом случае ее интенсивность невелика, и рассеянное излучение не искажает спектр люминесценции. Заметим, что в экспериментах при реализации описанного метода следует обращать внимание на ограничение рассеянного возбуждающего излучения.

Рис. 6. Спектр (а, кривая 1) и кинетика нарастания и затухания (б) длительной

Время нарастания интенсивности сигнала на рис. 6б обусловлено не вероятностями квантовых переходов при взаимодействии возбуждающего излучения с веществом, а временем приближения люминесцирующей области образца к точке светосбора. Поэтому по графику, представленному на этом рисунке, можно оценить время задержки регистрации люминесценции при относительном перемещении исследуемого образца и оптической сборки. В данном эксперименте задержка составила около 15 мс.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе решалась задача разработки малозатратного метода исследования спектрально-кинетических характеристик малоинтенсивной длительно затухающей люминесценции различных объектов, сопровождаемой интенсивными кратковременными компонентами. Уверенная регистрация малоинтенсивной люминесценции требует применения высокочувствительной фотоприемной техники, обладающей высоким усилением. При этом интенсивные кратковременные компоненты люминесценции вызывают нелинейные искажения сигналов в фотоприемном тракте, в результате чего искажаются не только кратковременные компоненты, но также и длительные. Разработан простой и недорогой в реализации вариант метода измерения

спектров и кинетики затухания длительной люминесценции различных сред, основанный на применении пространственно-временной селекции люминесценции. В основе метода лежит доставка возбуждающего излучения к образцу и сбор люминесцентного сигнала с использованием волоконных световодов. При этом выходной наконечник световода, используемого в канале возбуждения люминесценции, и входной наконечник световода, используемого в канале регистрации, фиксируются в жесткую параллельную оптическую сборку. Исследуемый образец возбуждается в первом канале и затем быстро перемещается в канал регистрации, в котором записываются либо спектры, либо кинетика затухания длительной люминесценции. Скорость перемещения образца подбирается таким образом, чтобы за время перемещения успели затухнуть кратковременные компоненты. При исследовании громоздких образцов перемещается не сам образец, а оптическая сборка. Вместо выходного наконечника световода в канале возбуждения может быть размещен миниатюрный лазерный модуль. Тогда этот световод исключается из схемы, а к лазерному модулю подключаются питающие провода. Метод успешно апробирован при исследовании замедленной люминесценции кристаллов сапфира, облученных быстрыми нейтронами, природных кристаллов кальцита, а также материала обложки книги. При ручном перемещении образца метод применим для исследования люминесценции во временном диапазоне примерно от 10 мс до часа и более. Описанный метод может быть применен для исследования различных люминесцирующих сред, веществ, материалов и минералов, способных люминесцировать, включая биологические и медицинские пробы. Данная техника для своего временного диапазона является дешевой альтернативой специализированным промышленным флуоресцентным спектрометрам с многоканальным счетом фотонов, например, таким как FLS1000 фирмы Edinburgh Instruments [3].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проекта FWGU-2026-0003 Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Владимиров Ю.А., Литвин Ф.Ф.* Биофизика. 1959. № 4. С. 601.
2. *Becker W.* Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques. Springer Series in Chemical Physics. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005 <https://doi.org/10.1007/3-540-28882-1>

3. FLS1000 Photoluminescence Spectrometer. <https://www.edinst.com/product/fls1000-photoluminescence-spectrometer/>
What is Multichannel Scaling, 2023. <https://www.edinst.com/blog/what-is-multichannel-scaling-mcs/>
4. *Онищук Д.А., Парфенов П.С.* Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. №. 1. С. 141. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.07.46281.61-18>
5. FLS1000 Specifications. https://edin.becdn.net/wp-content/uploads/2024/07/FLS1000_Data-Sheet_2023.pdf
6. *Marchioro A., Whitham P.J., Knowles K.E., Kilburn T.B., Reid P.J., Gamelin D.R.* J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 27040. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08336>
7. *Glazunov D.S., Martynovich E. F.* Sens. Actuators A Phys. 2025. V. 395. С. 117081. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.117081>
8. *Левшин В.Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Москва-Ленинград: Гостехиздат, 1951.
9. Phosphor Handbook. Ed. by William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. P. 1056.
10. *Мартынович Е.Ф.* Центры окраски в лазерных кристаллах. Иркутск: Изд. Иркут. ГУ 2004.
11. Delayed Luminescence. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006. Online version 3.0.1, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook.D01580> .

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис. 1.** Варианты комплектации экспериментальной установки: **а** – для измерения спектров длительной люминесценции, **б** – для измерения ее кинетики затухания, **в** – детализация частей блока 5-1
- Рис. 2.** Относительное положение исследуемого образца 3 и оптической сборки 8 и 9 на этапах возбуждения люминесценции (**а**) и регистрации люминесценции (**б**). Красным цветом выделена возбужденная люминесцирующая область в центре исследуемого образца, 17 – поглотитель лазерного луча
- Рис. 3.** Спектры стационарной люминесценции, возбуждаемой непрерывным излучением с разными длинами волн, указанными на рисунке. На вставке – кинетические кривые при пикосекундном возбуждении и значения постоянных времени затухания люминесценции, зарегистрированные микроскопом MicroTime 200
- Рис. 4.** Спектр (**а**, кривая 1) и кинетика затухания (**б**) длительной люминесценции кристалла сапфира. Длина волны возбуждения составляет 405 нм. Измерения проведены при использовании комплектаций экспериментальной установки, показанных, соответственно, на рис. 1а и 1б. Кривая 2 – спектр стационарной люминесценции при непрерывном возбуждении, представленный для сравнения
- Рис. 5.** Спектр (**а**, кривая 1) и кинетика затухания (**б**) длительной люминесценции кальцита. Длина волны возбуждения составляет 405 нм. Кривая 2 – спектр стационарной люминесценции при непрерывном возбуждении, представленный для сравнения; 3 – исследуемый образец (сувенир жеода кальцита на подставке).
- Рис. 6.** Спектр (**а**, кривая 1) и кинетика нарастания и затухания (**б**) длительной люминесценции материала обложки книги. Длина волны возбуждения составляет 405 нм. Кривая 2 – спектр стационарной люминесценции при непрерывном возбуждении, представленный для сравнения; 3 – исследуемый образец (материал обложки книги).

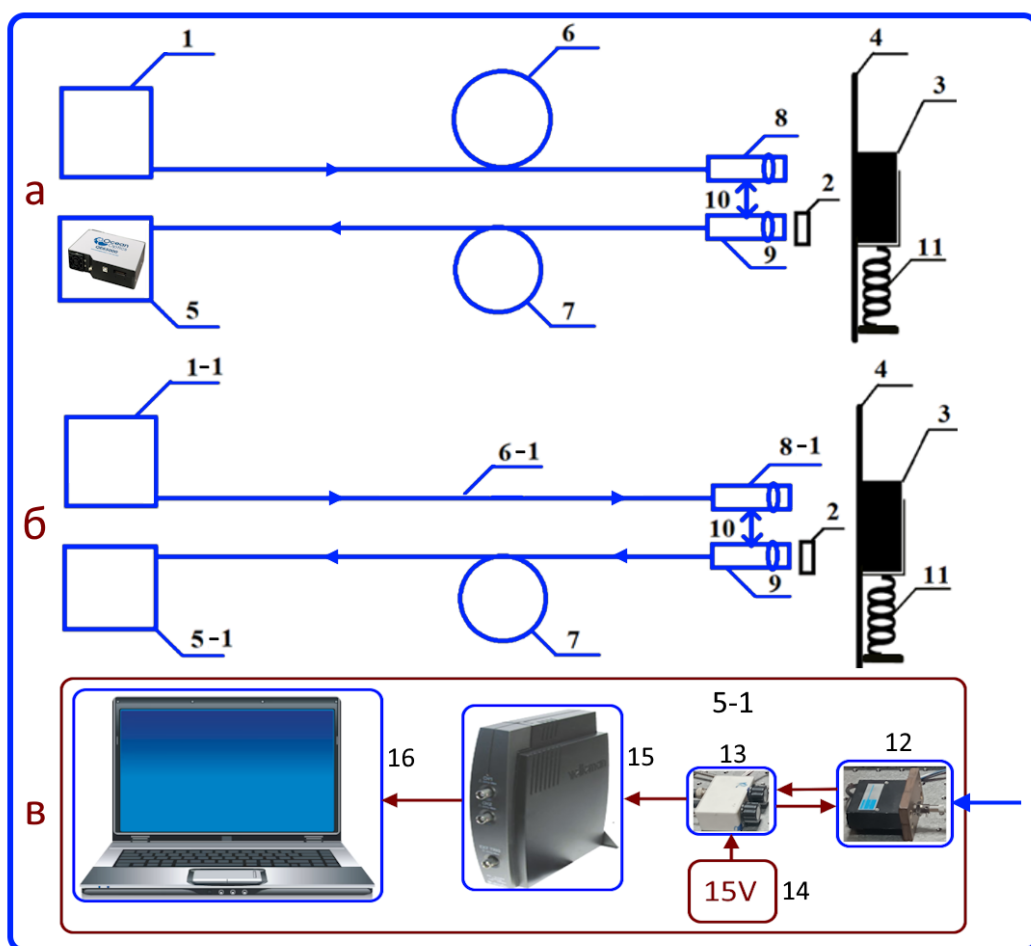


Рис. 1.

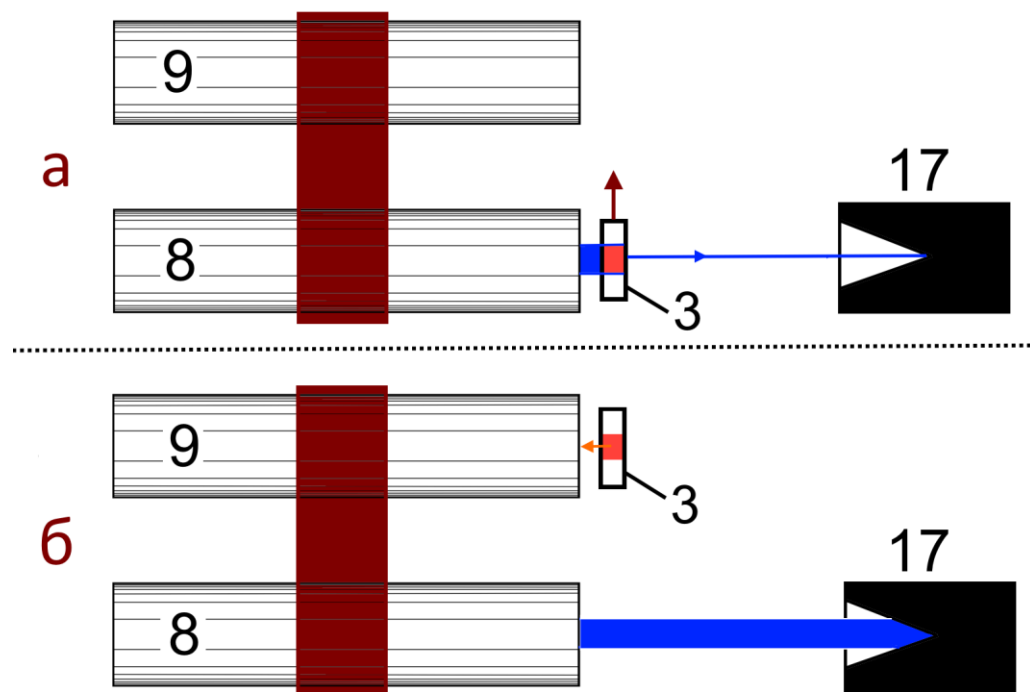


Рис. 2.

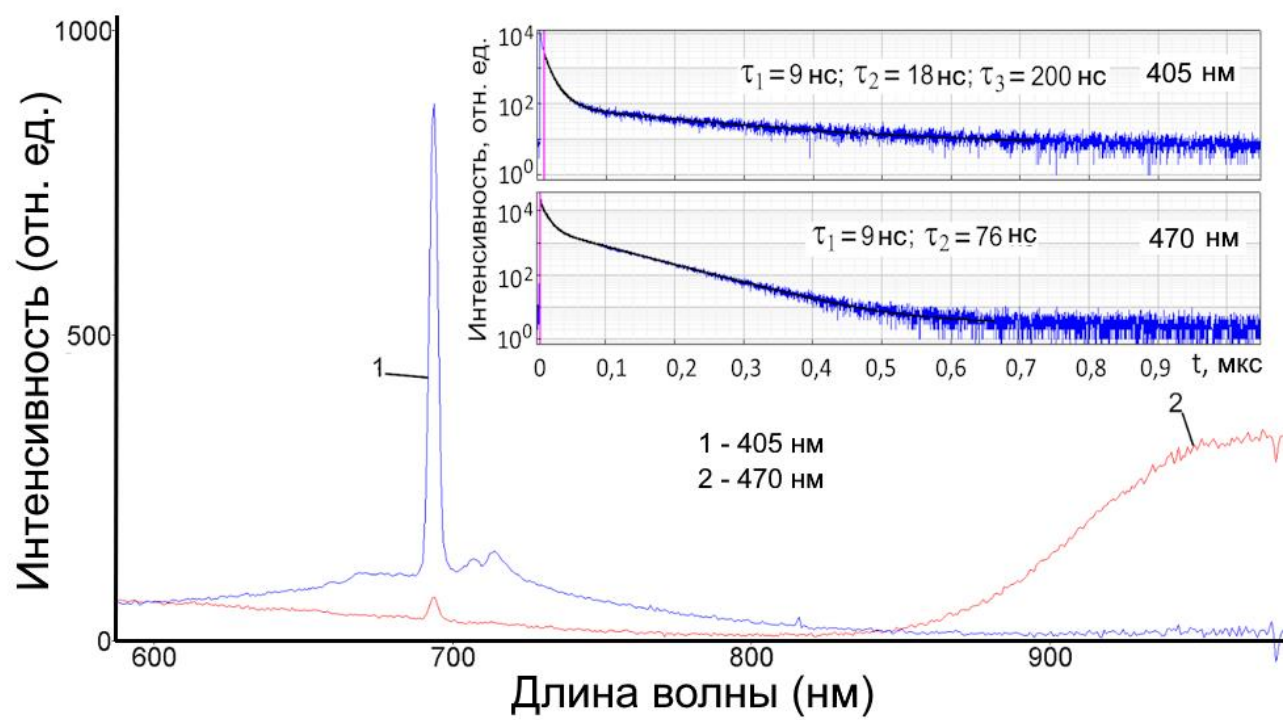


Рис. 3

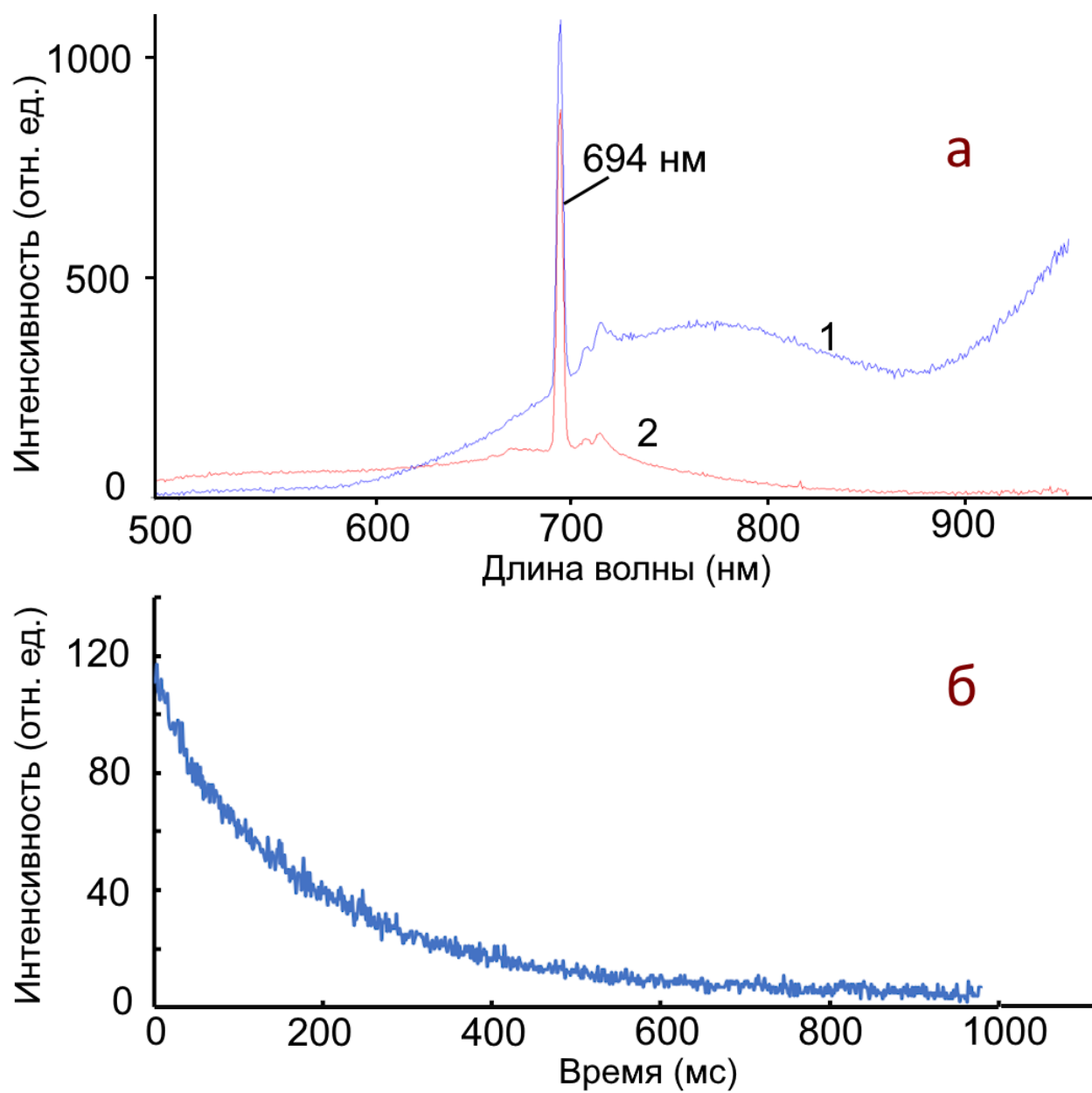


Рис. 4.

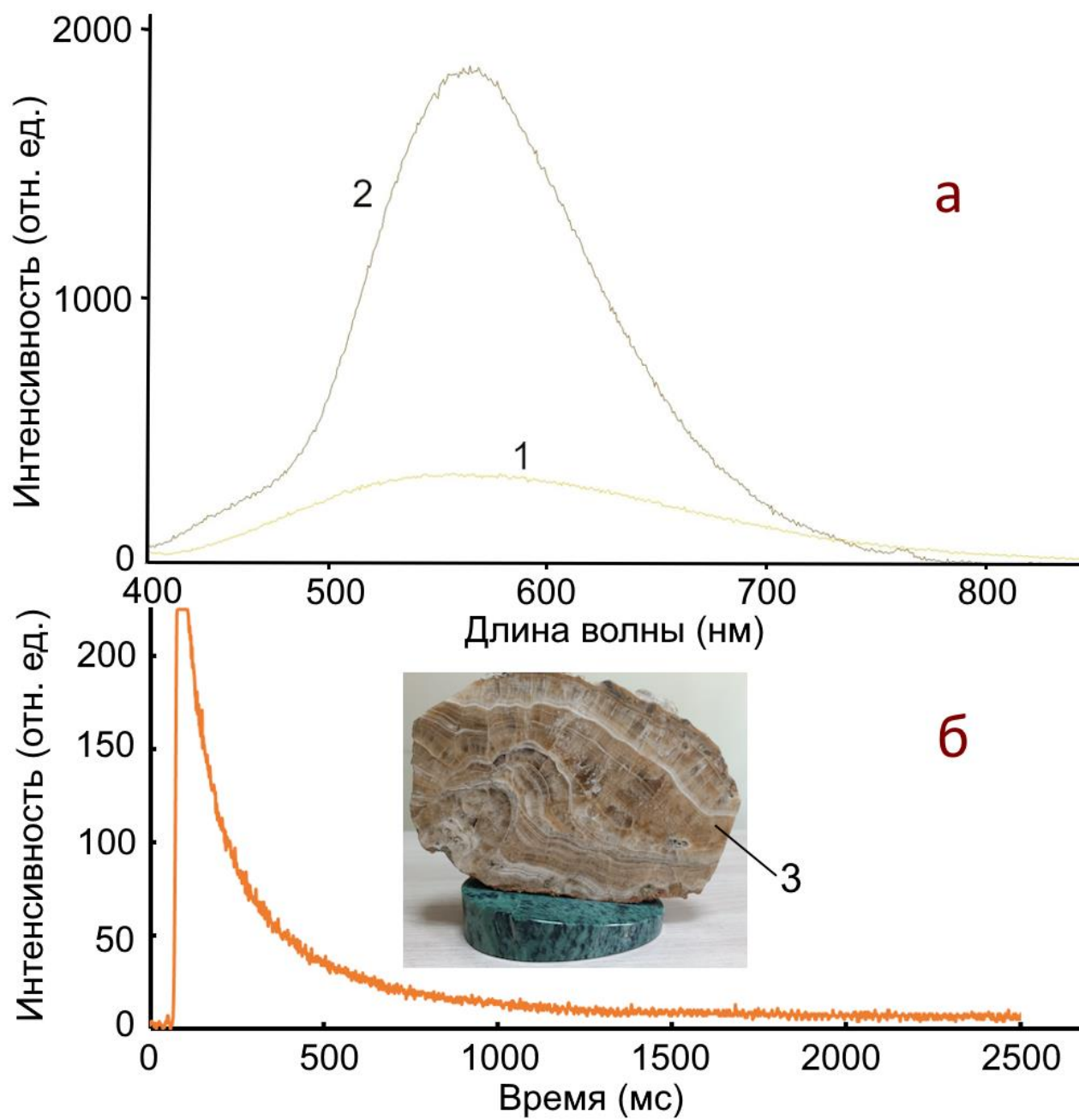


Рис. 5.

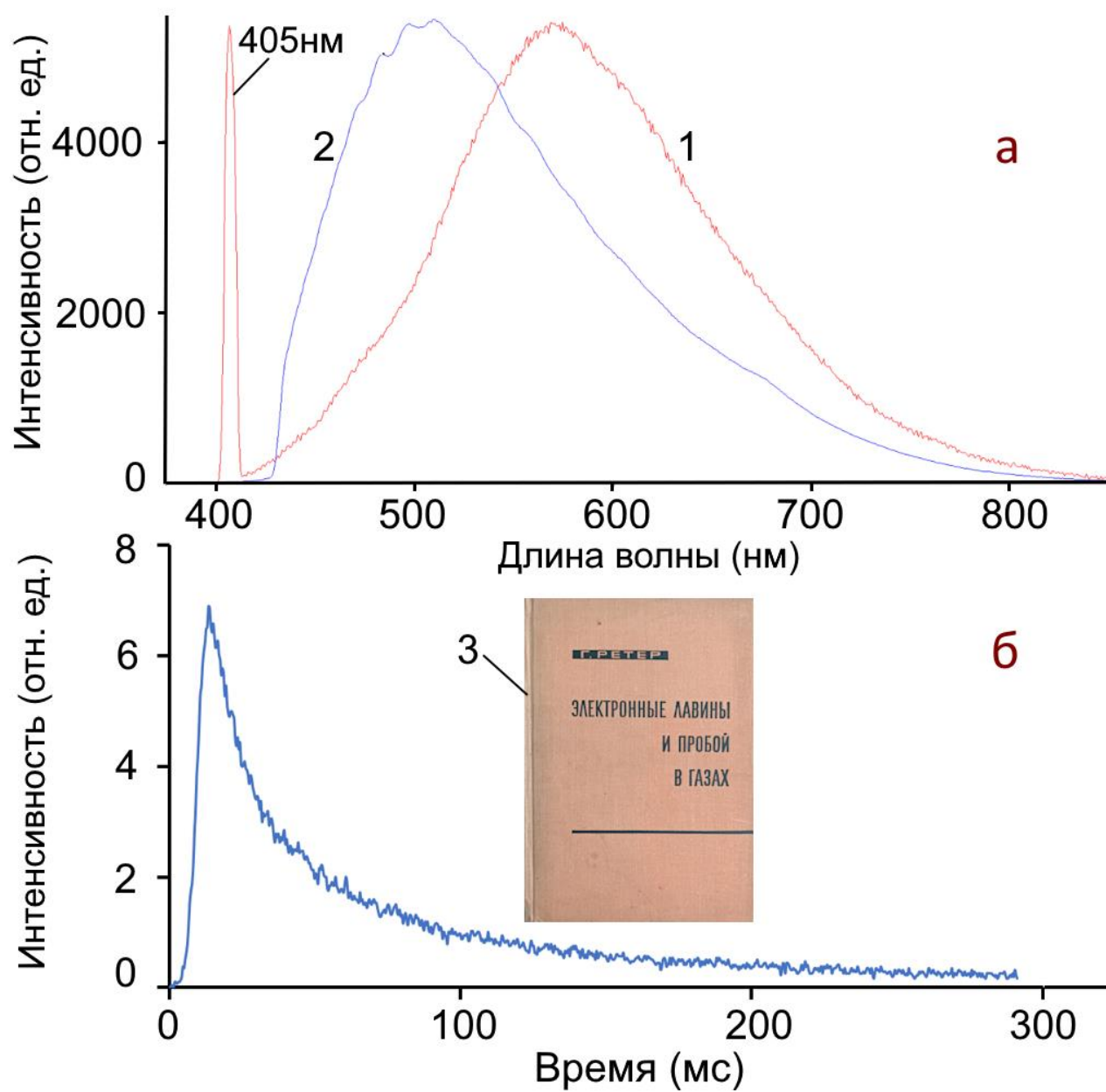


Рис. 6.