

物理类专业系列教材

固体发光

许少鸿 编著

朱文清 校

物理类专业系列教材

固体发光

许少鸿 编著
朱文清 校

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是关于固体发光的专著,是物理类专业教材,为从事固体发光研究和教学工作 50 余年的许少鸿教授生前所著。

本书首先介绍发光现象和发光的应用,然后介绍发光材料及其特征。接着介绍了群论在发光中的应用、发光中心与发光光谱、晶格弛豫与无辐射跃迁,阐述了发光动力学、能量传递等发光的物理基础。本书重点讲述无机物的电致发光、有机薄膜的电致发光,这是目前国际上正在竞争发展的平面显示方案。附录中介绍了一些重要的发光材料、发光的重要特性测量方法以及亮度和色度的概念。

本书是从事固体发光研究人员的综合性参考书,又是物理类、材料类相关专业高年级大学生和研究生教材。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

固体发光/许少鸿编著. —北京:清华大学出版社,2011.7

(物理类专业系列教材)

ISBN 978-7-302-25192-7

I. ①固… II. ①许… III. ①固体—发光材料—高等学校—教材 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 060514 号

责任编辑:邹开颜

责任校对:赵丽敏

责任印制:何 芊

出版发行:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社 总 机:010-62770175

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

邮 购:010-62786544

印 装 者:北京国马印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:185×230 印 张:10.25 字 数:222 千字

版 次:2011 年 7 月第 1 版 印 次:2011 年 7 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:23.00 元

产品编号:039645-01

序

发光学是固体物理的一个重要分支,它不仅包含发光体的激发(光激发、电激发、阴极射线激发、高能粒子激发等),激发能量的传递,最终复合而产生光辐射的微观物理过程,成为重要的基础理论研究对象;而且还在光源、照明、显示以及显像方面有着广泛的应用。因此,发光学具有重要的应用研究价值。近年来,发光研究和应用领域与时俱进,进入一个快速发展的时期。它在尺度上不仅仅是微米级材料,还已扩展为薄膜、纳米、量子线和量子点,在维度上由3维发展为2维、1维等低维材料,产生了许多新现象、新理论。应用上也加入了更多的新理念。例如即使是照明这一古老的应用,人们已赋予节能、环保、平面的理念,摒弃耗能的白炽灯,使用日光灯、三基色节能灯来节约能源,近年来LED、OLED作为新型光源成为研究的热点。又如在显示领域,CRT已是明日黄花,平板显示将成为主流。因此可以说发光学无论从理论上还是在应用上都是一个充满了活力和创新的领域。

学科的发展需要人才,许先生的这本《固体发光》是他集多年科研和教学实践编写的关于发光的基本理论及其应用的基础教材,在实践中受到学生和同行们的欢迎和好评。

本书作者许少鸿先生是我国著名的老一辈发光物理学家,1943年毕业于西南联大物理系,1946年考取自费公助赴美留学。1950年9月,他为了新中国的建设,放弃了正在攻读的博士学位,从美国回到北京,在中国科学院北京物理研究所工作。此后的近60年里他一直投身于我国发光的研究和教学,为我国发光事业和人才培养作出了重大的贡献。

在研究方面,他是我国发光研究的开创者之一,1953年在北京物理所建立了第一个发光实验室,研制固体平板光源和红外探测器。在长春物理所时,他在荧光灯材料、阴极射线发光材料取得多项重要成果,荧光灯的研究获1985年中国科学院一等奖。1985年他调入上海科技大学(现上海大学)建立发光与光电研究室。他在研究岗位上不断开拓新领域,先后开展无机薄膜电致发光和有机薄膜电致发光的研究。

许少鸿先生还担任着硕士及博士研究生课程的教学工作和研究生培养工作。早在20世纪50年代他就翻译了《液体和固体发光》一书供发光研究者参考,这是我国发光界最早的一本参考书。1962年中国科大物理系成立发光专业时,许先生亲自编写教材并到中科大讲课。1985年他调入上海科技大学后,一直担任研究生的教学和培养工作,他所教的“固体发光学”课程没有教材,就亲自动手编写讲义。他不满足于教材的一成不变,每年都要进行修改,加入最新的内容。他所编的教材内容简明、新鲜和翔实。

本书主要论述发光的基本过程,包括激发,发光动力学,能量传递,光发射及相关理论。第1章概述发光现象,并按激发方式介绍了它的应用领域。第2章介绍发光材料及其表征。第3章讲述的是晶体场对发光光谱的影响所依赖的理论基础——群论。第4章讲述发光中心与发光光谱,讲述最重要的三种发光中心,即稀土发光中心、过渡金属离子发光中心和复合发光中心。这些发光中心涉及发光、激光和半导体发光等重要领域。第5章讨论晶格弛豫与无辐射跃迁,介绍晶格振动所产生的对光谱的影响,以及对无辐射跃迁的影响。第6章的发光动力学介绍复合发光的衰减、热致释光、光致释光等光存储现象。第7章为能量传递,讲述各种能量传递机制及其在发光中的利用。第8和9章分别介绍无机和有机薄膜电致发光这些新型领域的发展。书后还附有3个附录,给出发光性能表征及测量方法,以及亮度色度等知识。

这本书可以作为发光专业本科生和研究生的教科书,也适合从事发光研究的同行作为参考书。它是一本经过许少鸿先生多年讲授,精心修改的不可多得的教材,是我国发光界又一项宝贵的财富。

张志林

蒋雪茵

2010年11月

前 言

固体发光(luminescence)是一个由固体物理、光学、有机和无机材料、半导体等许多领域形成的交叉学科。固体发光的教科书虽然很多,但是每本书通常只侧重发光机制的某一方面。作者在上海科技大学和上海大学给研究生讲课时,感到没有一本适合于发光专业研究生学习的教科书。因为,在十多年的教学过程中,作者面对的学生来自不同的学校,有不同的专业背景,基础差异很大。要帮助他们对固体发光的基本物理概念有比较清楚而扎实的了解,以便将来他们从事不同领域的工作时,能够自己去解决问题。在这些年里,发光领域的发展很快,特别是在应用领域的进展相当惊人。在这样的形势下,作者必须一方面考虑让学生掌握好固体发光的基本物理概念,又要努力使学生能随时跟上相关的科技发展步伐。在阅读有关文献时,能够比较容易地掌握其主要内容。因此必须根据具体的发展情况,不断地对教科书进行修改和补充。

本书的特点是:适合于各种不同知识背景的学生学习;对固体发光理论有比较全面的讲述;包含固体发光领域中近年来的最新进展。在实践中,这本书受到研究生和同行们的普遍欢迎和好评。因此希望本书的出版,能更好地为与发光有关的各领域中工作的科技人员提供一本参考读物。

学习本书,希望读者应该具有如下的知识:

- (1) 对原子物理有较多的了解;
- (2) 对量子力学有初步的知识,例如知道氢原子薛定谔方程式是怎么解的,有些什么结论;什么是矩阵元、算符、量子数等;
- (3) 对原子光谱有一定的了解;
- (4) 对半导体的导电原理具有初步认识。

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 发光现象	1
1.2 激发方式	1
1.3 发光的应用	3
1.3.1 固体激光物质.....	3
1.3.2 半导体激光器.....	3
1.3.3 照明光源.....	4
1.3.4 显示和显像.....	4
1.3.5 核辐射线探测器.....	4
1.3.6 光子电子学.....	4
1.3.7 发光和物质的微观物理过程.....	5
参考文献.....	6
第 2 章 发光材料及其特征	7
2.1 发光材料	7
2.2 发射光谱	9
2.3 吸收光谱.....	11
2.4 光谱的宏观量与微观过程的联系.....	12
2.5 激发光谱.....	15
2.6 发光衰减.....	15
2.7 发光效率.....	17
参考文献	19
第 3 章 群论简介	20
3.1 群.....	20
3.2 群 的 表 示.....	22

3.3	直积	25
3.4	对称群	26
3.5	连续群	27
3.6	能级分裂	30
3.7	Jahn-Teller 效应	33
	参考文献	33
第4章	发光中心与发光光谱	34
4.1	激活剂在发光材料中的作用	34
4.2	自由离子的电子结构和光谱项	36
4.3	具有 s^2 电子壳层离子的发光	41
4.4	d^n 电子的发光及晶格对它们的影响	42
4.4.1	晶体场的作用	43
4.4.2	$3d^1$ 电子在立方晶场中的矩阵元	46
4.4.3	群论的应用	51
4.5	稀土离子的能级间跃迁	52
4.6	复合发光	55
	参考文献	58
第5章	晶格弛豫与无辐射跃迁	59
5.1	晶格弛豫和多声子过程	59
5.1.1	电子-晶格系统的运动方程及各个状态的能量	59
5.1.2	黄昆参数与谱形函数	61
5.1.3	声子伴线及其强度	62
5.2	位形坐标	63
5.3	无辐射跃迁	65
5.3.1	高温强耦合	65
5.3.2	弱耦合	67
	参考文献	69
第6章	发光动力学	70
6.1	复合发光的衰减	70
6.2	热致释光	73
6.2.1	热释光剂量计	73
6.2.2	TL 曲线的分析	74

6.2.3 具体的 TLD 材料	79
6.3 光致释光	80
参考文献	82
第 7 章 能量传递	83
7.1 概述	83
7.2 Dexter 的能量传递理论	84
7.2.1 电多极子共振传递	84
7.2.2 交换作用传递理论	87
7.3 Inokuti-Hirayama 理论	89
7.4 其他有关的传递理论	90
7.5 上转换发光	91
参考文献	92
第 8 章 无机物的电致发光	94
8.1 概述	94
8.2 粉末电致发光器件	95
8.2.1 器件的结构和发光强度与电压的关系	96
8.2.2 粉末电致发光的机理	96
8.3 无机薄膜电致发光器件	97
8.4 发光二极管	98
8.5 超晶格和量子阱	105
参考文献	107
第 9 章 有机薄膜电致发光	108
9.1 有机分子的光致发光	108
9.1.1 有机分子的能级	108
9.1.2 分子结构与发光特性的关系	109
9.1.3 发光的猝灭	111
9.1.4 有机固体的发光	112
9.2 有机固体薄膜的电致发光	112
9.2.1 早期的有机 EL 器件	114
9.2.2 有机 EL 器件性能进展	116
9.3 有机 EL 器件的结构及其和性能的关系	117
9.4 激子的形成、发光中心的激发和发光	121

9.5	发光强度、电流、电压之间的关系	123
9.6	影响器件性能的一些因素	126
9.6.1	电极的选择	126
9.6.2	有机原材料	127
9.6.3	器件的寿命	127
9.7	高分子发光薄膜简况	128
	参考文献	129
附录 A	一些重要发光材料	131
A.1	激光材料	131
A.2	灯用材料	131
A.3	长余辉材料	132
A.4	显示显像材料(Shionoya 1999)	132
A.5	闪烁晶体	134
	参考文献	134
附录 B	发光的几个重要特性的测量方法	135
B.1	发射光谱的测量	135
B.2	吸收光谱的测量	137
B.3	漫反射光谱	137
B.4	激发光谱	139
B.5	发光衰减	140
B.6	发光效率的测量	142
	参考文献	146
附录 C	亮度和色度简介	147
C.1	亮度单位	147
C.2	色度坐标	148
	参考文献	153
	后记	154

1.1 发光现象

“发光”(luminescence)一词作为一个技术名词是专指一种特殊的光发射现象,它与热辐射有根本的区别。温度在绝对零度以上的任何物体都有热辐射。不过温度不够高时辐射的波长大多在红外区,人眼看不见。物体的温度达到 500°C 以上时,辐射的可见部分就够强了,例如烧红了的铁,电灯泡中的灯丝等。发光则是叠加在热辐射之上的一种光发射。发光材料能够发出明亮的光(例如日光灯内荧光粉的发光),而它的温度却比室温高不了多少。因此发光有时也被称为“冷光”。热辐射是一种平衡辐射,它基本上只与温度有关而与物质的种类无关。发光则是一种非平衡辐射,反映着发光物质的特征。

但是发光又有别于其他的非平衡辐射,如反射、散射等。根据俄罗斯学派的意见,发光有一个比较长的延续时间(duration),那就是在激发(excitation)后即外界作用停止后发光不是马上消失而是逐渐变弱,这个过程称为余辉(afterglow)。这个延续时间长的可达几十小时,短的也有 0.1 ns ($1\text{ ns}=10^{-9}\text{ s}$)左右,总之都比反射、散射的持续时间长很多。一般认为,反射和散射的持续时间和光的振动周期差不多,约为 10 fs ($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$)。不过, 0.1 ns 这个数量的确定在当时可以说是有点任意性,是根据当时技术测量上的极限而估计的。随着技术的发展,现在能够测量的时间,已经突破一个飞秒(fs),而测到的发光弛豫时间短到皮秒($1\text{ ps}=10^{-12}\text{ s}$)的例子已不在少数。

过去,人们常把在激发时的发光叫做荧光(fluorescence),把激发停止后的发光叫做磷光(phosphorescence)。现在在无机物发光的领域对这两个词没有严格的区分,甚至有些混淆,例如将发光粉叫做荧光粉。但在有机物的发光中,分子从单(重)态(singlet state)跃迁到基态(也是单态)的发光叫荧光,从三重态(triplet state)跃迁到基态的发光叫磷光,这是不容混淆的。

1.2 激发方式

光致发光(photoluminescence, PL)是通过光激发产生的发光。它的最广泛而又重要的两种应用是固体激光器和日光灯,也就是作为光源。20世纪90年代初,日本和我国分别独

立研制成一种新的长余辉发光材料—— $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ (“:”后面的符号代表掺杂的元素),余辉可以长达几十小时。在白昼光的作用下,借助它整夜都能很容易地看清周围物体。而过去几十年,普遍使用的长余辉材料则都是 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 型或碱土金属硫化物之类的物质。因此,上述铝酸盐的长余辉发光材料的研制成功可以说是一项重大的突破。

在物理上,使用紫外直至红外这一宽广光频范围内的各种波长来激发,可以研究物质的结构和它接受光能量后内部发生的各种变化过程,包括固体中的杂质和缺陷以及它们的结构、能量状态的变化,激发能量的转移和传递,以及化学反应中的激发态过程,光生物过程等。如果激发光是相干的,即是激光,则还能够研究物质的微区中有关基元受激发后的相位变化等。总之,发光的应用是极其广泛的,并且在不断地发展。

阴极射线发光(cathodoluminescence, CL)是电子束激发的发光。最常见的应用是电视显像屏,当然还包括计算机、电子显微镜和各式各样电子仪器的显示屏。这种应用所使用的电子能量通常在几千甚至上万电子伏(eV)。高能量电子束进入发光体后撞击晶格,产生数量增多的电子,这就是次级电子(secondary electron)。次级电子又会产生电子。次级电子的能量自然不断减小,但数量倍增。最后大量的、能量只有几个 eV 的电子激发发光材料的效率达到最大,材料因此发出强光。次级电子的能量分布很宽,能够激发各种能态,所以大多数物质都有 CL。它和 PL 类似,也可以用来研究和分析物质的结构、杂质、缺陷等。不过由于产生的激发态有许许多多,如果杂质不只一种,就更加复杂,所以只能用它解决比较简单的问题。

20 世纪 70 年代还发现了一种低到几伏至几十伏的电子激发的发光,叫做**低能电子发光**,资料中也常称为**真空荧光**(vacuum fluorescence)。在那个年代我国的计算器用的数码管就是利用这种发光。不过能产生这种荧光的物质极其有限,迄今为止,能广泛实际应用的只有 ZnO 一种。但从事显示研究的科技人员仍对之很感兴趣,因为它们的亮度极高。目前市场上上仍然有此类产品。

电致发光(electroluminescence, EL)是通过电场或电流产生的发光,最初译成**场致发光**,现在仍有很多人使用这个名词。发光二极管(LED light emitting diode)发射的光就是半导体的电致发光,它利用电流通过 PN 结而发光。这已是家用电器上不可或缺的元件,因而也已成为家喻户晓的元件。LED 也用于大屏幕显示。另一种还不大常见的但在某些场合已有所应用的电致发光,是夹在两个平行板电极之间的薄层材料所产生的发光。这类材料可以是蒸发的薄膜,也可以是和绝缘材料混合涂敷的发光粉末,所加电压可以是交流或直流。交流电致发光粉末屏已可用于计算机液晶显示屏的背照明。现在有的薄膜虽能直接用作计算机平板显示屏,但因为还没有能够发出亮度较高、寿命较长、颜色又较好的白光器件,并未能大量生产。不过还是有一些实验室仍在为实现全色而努力。

过去,高亮度的电致发光主要都是由无机材料产生的。20 世纪 80 年代后期,美国柯达公司的科学家邓青云(C. W. Tang)等发现在有机材料中也能得到明亮的 PN 结发光以后,对有机材料的 EL 的研究就蓬勃地开展起来了。英国剑桥大学紧接着发现了高分子薄膜的

直流 EL, 又为有机电致发光开辟了另一个新方向。有机发光屏不但可以用直流电驱动, 而且所需电压只有几伏, 比较容易和现有的半导体器件匹配。这是无机交流薄膜电致发光所不能比拟的。它又极容易得到全色, 因此可能成为液晶显示器潜在的竞争对手; 目前, 已可用于手机的显示和汽车仪表显示, 包括单色和多色的, 2001 年就有产品进入市场。日本的 Sony 公司并已制成 13" 的全色矩阵显示屏样品, 在 2001 年的 SID 会议上展示。2003 年, 市场上已经有美国柯达公司出产的装备有机彩色显示屏的数码相机出售。

放射线发光(radioluminescence, RL)是由各种射线如 α 、 β 、 γ 等核辐射以及 X 射线激发的发光。X 射线发光的众所周知的应用就是医用的 X 光透视屏和摄像增感屏。利用某些发光材料的 RL, 还可以做成辐射剂量计。另一个在核物理领域的重要应用是闪烁计数器用的发光晶体。由于上述射线都是高能量的, 所以它们主要都是通过产生的次级电子激发发光的。

化学发光(chemiluminescence)是通过化学反应激发的发光。市场上已有一种产品, 是一种含有两种隔离开的化合物的透明容器(例如一个透明封闭的装有所需液体的塑料管, 里面另有一个玻璃管装着另一种液体), 在需要时消除隔离(弄破玻璃管)使它们混合, 产生化学反应而发光。这种产品能持续发光半小时以上, 并有足够的亮度, 可用于紧急照明。

此外, 还有**生物发光**(bioluminescence)、**摩擦发光**(triboluminescence)、**声致发光**(sonoluminescence)等。这里不详加叙述了。

1.3 发光的应用

发光材料和器件有各种各样的用途, 下面仅简介其中的一部分。

1.3.1 固体激光物质

所有的激光物质首先必须是能够发光的物质。红宝石($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$)就是最早发现的激光晶体。掺杂钕(Nd^{3+})的钇铝石榴石(YAG)是从许许多多种稀土发光材料中筛选出来的最佳激光材料。其他许多激光物质的探索也从它们的发光性能的研究入手。今后仍将如此。

1.3.2 半导体激光器

半导体激光器是一种微型的、利用电致发光原理制成的激光器件。电流通过 PN 结, 从 P 型侧向 N 型侧注入空穴, 从 N 型侧向 P 型侧注入电子, 造成了粒子反转, 从而产生激光。激光的波长和半导体的禁带宽度密切相关。改变材料才能显著改变激光的波长, 从而适应各种应用要求。例如激光录放音和录放像装置, 目前普遍使用的是 $1.04 \mu\text{m}$ 的波长。20 世纪末, 一个日本公司研制成寿命在 10 000 h 以上 GaN 类型的激光器, 波长在 500 nm 以下。

1.3.3 照明光源

发光材料广泛应用于各种荧光灯,这是规模最大的应用。全世界照明用荧光粉的产量以 KT 计。过去钟表及仪器上所用的放射线发光材料和现在可以替代它的长余辉发光材料、电致发光屏等,都是很好的低照明光源。经过三四十年的不断研究和提高,发光二极管的效率到本世纪初已经达到 $20\sim 30\text{ lm/W}$ (红光)的水平,也就是白炽灯效率两倍左右的水平。同时还攻克了蓝色发光的难关。以至有人提出,在不久的将来,用发光二极管代替白炽灯作为通用的照明光源的可能。而用作管制交通的指示灯,则已在多处实现(Bergh et al. 2001)。另外,还有化学发光可以作为应急光源,已如前述。

1.3.4 显示和显像

电视显像管、计算机监视器和示波器等的荧光屏都是利用 CL,这方面的应用也是大量和广泛的。为了代替笨重的真空显像管和显示管,自 20 世纪 70 年代起就开展了固体平板显示器的研究。虽然液晶显示屏已用于各种计算机,并已成为手提计算机不可或缺的部件,但有机 EL 薄膜显示屏不久后也将会有产品。它是主动发光,有宽阔的视角,受外界温度影响小,反应快(微秒级,而液晶为毫秒级),这都是液晶所不及的。不过要真正进入市场,还需要一段时间。无机的高亮度集成化发光二极管则已广泛地应用于室外大屏幕显示。在纽约,矗立于时代广场的 NASDAQ 商业大厦有一个面积 $1\ 000\text{ m}^2$ 以上的大彩色显示屏,是用 1 800 多万个发光二极管做成的。这是目前世界上最大的显示屏(Craaford 2001)。至于用于交通指挥的红绿灯之类的指示标志,从总的价格来看,即包括灯价及其运行时消耗的电费,已经达到和通用的(即白炽灯加滤光片)交通指示灯可以竞争的地步。而目前许多仪表及电器上都采用 LED 作为指示,这个应用现在看来虽显得不起眼,但却是大量的、无处不在的,甚至是不可代替的。显然,X 光屏也是发光在人体的透视和摄像方面的一种极其重要的应用。

1.3.5 核辐射线探测器

测核辐射用的闪烁计数器利用放射线发光,所用的材料有无机和有机的。目前不断建造的巨大高能粒子加速器测量上对闪烁计数器的要求越来越多、越来越高,有关的发光晶体正在不断地开发。测辐照量的剂量器件中,有一类很重要的是发光剂量计,利用加热发光来进行测量。总之,由于基本粒子的研究、射线的应用和原子能的广泛利用,发光的射线探测器也在不断地发展。

1.3.6 光子电子学

光子电子学(optoelectronics),很多人简称它为光电子学,是现在极受重视的一门高新

技术,但它并没有确切的定义。狭义地说,它通过光电相互作用来进行信息的处理,包括光学信息的传递、接收,也包括传递材料(光纤)和光源(激光)的研制,还包括信息的显示。例如用光电器件把光信号转变为电信号,进行控制、调制或放大,再将处理后的电信息变为光,传送出去。有些过程可以在空气中进行,也可以在固体中进行。后一种情况如果是复杂多功能的,就属集成光学领域。也有人把光子电子学的范围扩大很多,把各种发光(PL、EL、CL)材料和器件的研制,光电转换器,光导纤维的研制和光在其中的传导以及集成光学等,都包括在里面。

1.3.7 发光和物质的微观物理过程

发光及其展示物质的微观物理过程是和物质的激发态紧密地联系着的,反映物质的微观的静态和动态过程,因此是研究凝聚态物理、化学以至生物化学的有力工具,也是一种很灵敏而又简便的分析手段。下面举一些例子,这些例子并不完全,其中有的并不属于固体发光范畴。

(1) 研究固体的激发,退激发(deexcitation)。这里包括固体作为一个整体以及分散在固体中的杂质离子这两种实体的激发和退激发,涉及能量在固体中的传递和转化,电子和晶格的相互作用,辐射和无辐射(nonradiative)过程等。

(2) 研究分子的能级和结构、中心原子和周围原子的相互作用、电子态和振动态的耦合。

(3) 研究固体中的杂质和缺陷的结构与能级,元激发态(elementary excitation)如激子(exciton)、极化激元(polariton)、极化子(polaron)、声子(phonon)等的运动,集约激发(collective excitation)的产生和演变,例如两个激发的粒子同时跃迁回基态而产生倍频的发光过程。

(4) 研究光学弛豫(relaxation)、谱线窄化(line narrowing)、光子回波^①(photon echo)、

① 光子回波——光子回波最先是晶体(如红宝石)在 t_1 时受一激光脉冲激发后,在时间 t_2 (时间间隔 $=t_2-t_1$,为纳秒数量级)又接受了另一激发脉冲,则在 $t_3=2(t_2-t_1)$ 时,样品自己将出现一个相似的脉冲。这个在 t_3 出现的脉冲(亦即第三个脉冲)称为光子回波,就像回声一样。后来在许多化合物中也发现有光子回波现象,并且回波出现的时间 T 可以长于 $2(t_2-t_1)$ 很多,而如果在 $t_3 < T$ 的时间再加一个脉冲,则在 $T+2(t_2-t_1)$ 将出现第四个脉冲,其形状和第二个脉冲完全一样。如图1-1所示。第一、三两个脉冲可分别看作是写入和读出的命令,而第二和第四个脉冲则可以被看成输入和输出的数据。这样,利用在同一地点但不同的时间,可以得到不同的信息,即从时间上扩大了信息存储量。

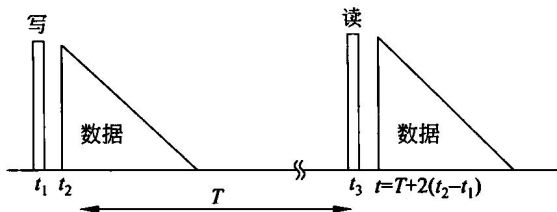


图 1-1 光子回波原理

灼孔(hole burning)效应^①、超辐射(superradiation)等。这里所说的光学弛豫不同于发光时的弛豫,而是特指在激光激发后纳秒甚至皮秒时间内电子自旋极化方向由于周围环境的影响而发生变化的情况(Macomber 1976)。

(5) 研究分子、离子在激发状态下的化学反应过程,光能转化为化学能的过程,光生物过程,特别是光合作用的原初过程。

(6) 发光作为一种化学分析手段,已经有了许多专著。它能无破坏地检出物质中的微量杂质,能分辨好的和变质的食品,正常的和变异的细胞(癌细胞),检验金属部件的微裂纹等。它也是检测半导体中痕量杂质不可缺少的手段,据2001年Appl. Phys. Lett.报道,利用硅中的束缚激子线,能检出少到千亿分之一(10^{-11})的微量铁(Broussell 2001)。荧光分子和某些蛋白质结合会发光,从而使人们能利用荧光检测到痕量的蛋白分子,这在医学和生物学研究中都是一种不可或缺的手段。

上面所列举的对微观物理过程的研究多是纯基础性的。但常常会有这种情况,即在研究基础性问题过程中,或在问题基本解决以后,可能引起某种技术的重大变革。就发光的领域而言,高分辨光谱和分时光谱(time resolved spectrum)的研究会涉及发光中心周围的细微差别对光发射过程的影响,而对光学弛豫过程的深入研究导致发现灼孔效应和光子回波现象。这两种现象有可能用来增大光存储器件的密度2~3个量级。根据当前的技术,光盘的存储密度的极限为 10^8 bit/cm²量级,而利用所谓的光时畴(光子回波)或光频畴(灼孔效应)的存储技术,有可能将此极限提高到 $10^{10} \sim 10^{11}$ bit/cm²。又如对激子的研究,发现了用光产生的电子和空穴能够调制材料中的电场,导致吸收系数与折射率的显著变化,产生光学非线性效应。这种效应是光学双稳态的必要条件。研究还表明,某些材料通过发光产生光学非线性效应所需的光功率可能相当低。这为光双稳态现象的应用提供了可能性。而光双稳态则是光计算机成为可能的基础。

参考文献

1. Bergh A, et al. Dec 2001. Physics Today: 54
2. Broussell I, et al. 2001. Appl Phys Lett. 78(20):3070
3. Craaford M G, Holonyak Jr N, and Kish, F A. Feb. 2001. Scientific American: 63
4. Macomber J D. 1976. The Dynamics of Optical Transitions. John Wiley

^① 灼孔效应(也称为烧孔效应)——当激发光的波谱带非常窄而其强度又非常大,以至大多数同类离子都被激发了,则这一波长的吸收就会减弱。这时出现的现象称为灼孔效应。就是说,在吸收谱带的某一特定波长出现了凹陷,像被烧了一个洞似的。微调激发光的波长,可以在不同波长的位置上产生深浅不同的洞,而激光的光点则仍在晶体(确切地说,应是光盘的)同一位置上。这样就增加了在同一地点的信息存储量。关于发光的谱带宽度问题,4.1节还会论述。

2.1 发光材料

几乎所有的无机固体发光材料都是由两部分组成的。其一是材料的主要成分,也就是它的主体,在发光学术语中,称为基质(host)。其二是有意掺入的少量成分,称为激活剂(activator)。激活剂对发光的性能有重要的作用,能够影响甚至决定发光的亮度和颜色以及其他性能。不过它在材料中的浓度却很小,有时少到 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ g/g。在表示材料的符号中,激活剂常写在基质后面,例如 ZnS : Cu, ZnS 就是基质,Cu 是激活剂,也有人把激活剂写在基质前面。激活剂还可以不止一种。第二种掺质起改善或改变发光性能的作用,叫共激活剂(coactivator),那些能够明显增强发光强度的另加杂质叫敏化剂(sensitizer)。有些基质自己就可以发光,但极少实用的无机发光材料是不含激活剂的。至于有机材料,它们是通过分子而发光。分子相互之间的作用很弱,因此每个分子基本是孤立的。它们无论在什么状态下(在液态、固态或作为杂质掺入其他基质中)发光,其特征都不会有很大差别。无机固体则很少能够无须激活剂而独自发光。

发光材料一般有三种型态:粉末、单晶和薄膜。粉末状无机材料是研究和应用得最早、使用量又最大的一种。日光灯、电视机及计算机的显像管以及 X 光屏等日常生活随处可见的电气用品都要用它。因此在提起发光材料时,人们常常会认为指的就是这种材料,也就是通常所说的荧光粉。可是实际上并非如此。另外一种发光材料是单晶,除了发光二极管和光盘必需的半导体激光管已是众所周知的,还有射线探测用的器件等都是单晶,第 1 章里已经简单介绍过了,以后还会谈到。薄膜之类的材料已经研究许多年,已有一些应用。不过技术上还不够成熟,有待继续发展。

荧光粉是无机材料。一般需在高温下灼烧。温度在 $1\ 000 \sim 1\ 500^{\circ}\text{C}$ 的范围。生产上为了节约能源,降低温度是很重要的,所以通常都尽可能使用 $1\ 300^{\circ}\text{C}$ 以下的温度。在灼烧以前,先要设法将各种成分混匀。有时除基质和激活剂之外,还需加一种熔点较低的物质,叫做助熔剂(flux)。它可以降低灼烧的温度,使基质容易结晶并可以帮助激活剂进入基质的晶格中(基质和助熔剂多是非常纯的、叫做荧光纯的化工原料)。经过灼烧,虽然从外表看荧光粉仍是极细的粉末,在显微镜下则是一些微小的晶体,其尺寸在几微米到十几微米不等。