

固体发光

中国科学院

吉林物理所

吉林工业大学

编写组

固体发光

中国科学院

吉林物理所

吉林大学

编写组

前 言

为了适应我国固体发光事业发展的需要，为了适应教育革命实践的要求，中国科学院吉林物理研究所和中国科技大学物理系发光专业，在双方党委的领导下，组织了几十位同志，结合自己的工作 and 教学实践，在国内调研的基础上，本着“洋为中用”的原则，参考了一些国外资料，编写了这本《固体发光》（讨论稿）。供给科大革命师生和吉林物理所有关人员参考。同时也希望能对国内从事这方面工作的同志有所帮助。

在编写过程中，我们力求从典型的发光材料和器件入手，按照由特殊到一般，从感性认识上升到理性认识的原则，来组织本书的内容，也遴选了一些比较深入的材料，供读者在工作中和深入研究时参考，在书末附有资料索引，供读者查阅。

由于我们对马列主义、毛泽东思想学习得不够，实践经验又少，再加上时间仓促，因此，书中肯定会有不少缺点和错误。比如，由于我们取材只局限于自己的工作范围，而没有反映出国内工作的全貌；在叙述中前后不够连贯，也不够通俗易懂；还有一些重要的材料没有顾及到，等等。我们想借此机会广泛征求意见，恳切希望同志们指正，以便修改，使它更完善一些。

在编写过程中，我们得到了有关单位和不少同志的热情支持和帮助，仅在此致以谢意。

《固体发光》编写组

1976年3月

几点说明

本书所用的名词、单位及符号应尽量统一并注意到与生产部门的习惯用法一致。在统一这些名词、单位及符号的过程中，我们有几处较大的变动，说明于下：

(一) 把电能直接转化成光能的发光现象统称为电致发光(英文名 ElectroLuminescence)。过去习惯使用场致发光一词，我们认为含义不甚确切，现一律将“场致发光”一词改为“电致发光”。

(二) 随着测量技术的提高，磷光和荧光的区分已经不很明确，有关“荧光粉”“磷光体”、“红外磷光体”等一类名词，我们主张不再使用，分别改作“发光粉”、“发光体”、“红外释光材料”较为适宜。考虑到习惯及历史原因，在有些地方仍保留了“荧光粉”一词。

(三) 亮度单位比较混乱，我们认为采用公制单位是合理的。在西文文献资料中多数采用呎朗伯等英制单位，在选用这些资料时，我们也作了改动，将呎朗伯改为尼特，尚有一些不便改动之处，仍然作了保留。

以上变动是否妥当，请广大从事发光工作的工人、工农兵学员、教员和科技人员提出意见。

绪 论

发光是物体内部以某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程。发光学的内容包括物体发光的条件、过程和规律，发光材料和器件的设计原理、制备方法和应用，以及光和物质的相互作用等基本物理现象。发光体受外界作用而发光，发光学中称这种作用为激发。在技术应用上，通常根据激发的方式，区别发光的类型。以下列出几种常见的发光现象。

名 称	激 发 方 式
光致发光	光的照射
电致发光	气体放电或固体受电的作用
阴极射线发光	电子束的轰击
放射线发光	核辐射的照射
X射线发光	X射线的照射
摩擦发光	机械压力
化学发光	化学反应
生物发光	生物过程

可见，自然界很多物体（包括固体、液体和气体，有机物和无机物），都具有发光的性能。就固体发光材料而言，其中就包括有机材料和无机材料两大类。本书讨论的范围主要是无机的固体发光材料和器件，如光致发光，阴极射线发光，电致发光以及放射线发光等。

但是，并非一切光辐射都称为发光。发光只是光辐射中的一部分，是具有特定的物理意义的一部分。“**科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象。**”什么是发光学研究的对象呢？下面我们来分析一下。

光辐射有平衡辐射和非平衡辐射两大类。发光是一种非平衡辐射。平衡辐射是炽热物体的光辐射，所以又叫热辐射。它起因于物体的温度，只要物体具有一定的温度，这个物体就是处在该温度下的热平衡状态（严格地说应是准平衡态），它就有相应于这一温度的热辐射。热辐射体的光谱只决定于辐射体的温度及其发射本领。非平衡辐射是在某种外界作用的激发下，物体偏离原来的热平衡态，此时物体产生的辐射称为非平衡辐射，发光就是其中的一种。这种辐射是出现在热辐射的背景上，至于哪

一种辐射占主导地位，要看具体的条件。在一八八九年，有人就把发光看成是“超出物体热辐射的部分”。但是，非平衡辐射有许多种，除了发光以外，还有反射、散射和韧致辐射等。那么，发光和其他类型的非平衡辐射又有什么区别呢？上述定义没有回答这个问题。

光辐射的特征一般可用五个宏观光学参量来描述。即亮度、光谱、相干性、偏振度和辐射期间。在这些参量中，哪一个是主要的、起着决定作用的呢？让我们来找出其中的主要因素。

亮度的高低，并不能区分各种类型的非平衡辐射；光谱的改变及非相干性不仅在发光现象中存在，在联合散射和康普顿—吴有训效应中也有。而且，作为在特定条件下的发光，如激光（受激发射）及超辐射（特殊条件下的自发发射），具有相干性。至于偏振度，在发光现象中并没有带普遍性的特点。因此，也不能用光谱、相干性和偏振度来作为发光的判据。是否能用辐射期间的长短来区分发光和其它非平衡辐射呢？一九三三年瓦维洛夫在这方面做了成功的尝试，提出“如果超出物体热辐射的部分具有显著超过光振动周期的一定期间，这部分辐射就叫做发光。”辐射期间是指去掉激发后，辐射还可延续的时间。象反射、散射、韧致辐射等都是几乎无惯性的，辐射期间在光波振动周期的量级，即 10^{-14} 秒以下。而发光的辐射期间在 10^{-11} 秒以上。因此，用辐射期间作为判据，很容易把发光与反射、散射这一类非平衡辐射区分开来。辐射期间是一个宏观参量，不但可以直接测量，而且可以藉助猝灭作用等加以改变，是一个实际而方便的物理判据。我们将看到，用辐射期间作判据，反映了发光过程的本质。

近代物理告诉我们，光的吸收和发射是原子（分子或离子）体系在不同能量状态间跃迁的结果。这一过程可以分为三种。在没有外界作用的情况下，处在基态的原子的数目总是占绝大多数。当原子受到能量为 $h\nu_{21}(=E_2-E_1)$ 的光子照射时，处于低能态 E_1 的原子会吸收这部分能量而跃迁到高能态 E_2 ，这个过程称为受激吸收（简称吸收）。处于激发态 E_2 的原子，由于原子本身的内部矛盾，跃迁到低能态 E_1 ，放出相应的能量，这个过程称为自发发射。而处于高能态 E_2 的原子，在外来光子的带动下，也会跃迁到低能态 E_1 ，并放出一个光子，它与外来光子有着共同的特性：频率相同、位相相同，传播方向相同，偏振方向相同。这叫做受激发射（又称感生发射）。我们所讨论的发光现象，大多都是自发发射现象，原子处于激发状态有一定的时间，称为原子在该激发态的平均寿命，根据近代测量的结果，原子的平均寿命 $>10^{-11}$ 秒。我们看到，辐射期间就是原子处于激发态的平均寿命。因此，用辐射期间作为发光的判据，把发光的宏观参量和微观机构联系起来，反映了发光过程的本质。

按照辩证唯物主义的观点，绝对分明和固定不变的界限是不存在的。随着研究领域的开扩，测量技术的提高，对发光过程的了解还将进一步深化，对上述判据的适用范围也将更加清楚。例如，过去认为偶极子的发光期间最短，大约为 10^{-16} — 10^{-8} 秒的范围，现在测到的发光期间，有的短到 10^{-11} 秒。又如，汞蒸汽的2537 Å共振线，

一般具有一定的发光期间，也可以被猝灭，有发光的特征，但当汞蒸汽的压力提高后，共振辐射转变为镜面反射（这可用它和入射光的相干性得到证明），因而又不是发光。这就是它的辩证关系。

关于各种类型辐射的特征，可以简明地概括在表1中。

表1 各类辐射的特征

辐射类型	发光	热辐射	散射、反射
平衡性	非	是	非
反映辐射体本身性质的程度	强	弱	弱
辐射体有否稳定的激发态	有	有	没有
ϵ_1/ϵ_1^*	>1	≤ 1	>1
发光期间(秒)	$>10^{-11}$	∞	$\sim 10^{-14}$
能否以第二类碰撞产生猝灭**	能	不能	不能
有否相干性	非	非	是

* ϵ_1 表示辐射体在波长为 λ 处的辐射强度， ϵ_1^* 为黑体在同一波长处的辐射强度。

**第二类碰撞是已被激发的粒子，通过和另一类粒子的相互作用，把能量交给后者，然后又转变为热的过程。

其次，简单介绍一下发光材料及其应用。

要区别某一材料是否发光并没有明显的界线。一般条件下不发光的材料在非常强的激发下也可有微弱的发光。有的材料需要将纯度提高，发光才能变好。有的材料纯度高也还不够，要掺进一些杂质才能有好的发光。把只有在极强激发下才能发光的材料排除在外，自然界中的天然或合成的发光体仍然数量很大。有机物中很多已知组成的材料和大量成分复杂的材料，如人体的牙齿、指甲，动物的脂肪、卵、奶、皮肤，植物的浆液、油、果实，又如蚕丝、树脂、纸张等，有不同程度的发光本领。经过萃取的植物的叶绿体就有鲜艳的发光，成为研究光合作用的重要线索之一。关于有机物发光的研究，帮助人们了解分子及分子晶体的结构、分子的结合及分子间的能量传递，分子的环境对发光的影响等，它提供了各种发光染料、塑料及晶体。并为发光分析提供了依据。本书主要讨论无机的固体发光材料，这些材料大致可分为两类：纯材料和掺杂材料。

纯发光材料是指那些基质本身就可发光的材料。这类材料的数目不是很多，最典型的是稀土元素的化合物。也正是因为这样，阴极射线发光曾经在稀土元素的发现和分离的过程中，起过重要的作用。在这14个稀土元素中，只有Gd及其前后邻的Sm、

Eu、Tb、Dy等5个元素化合物（如硫酸盐等）是本身可以发光的，而其他稀土元素的化合物则只有在溶液、固溶体中或作为杂质时才能发光。大部分稀土元素的发光是线谱，而且是锐谱。这些线谱起源于它们的三价离子。稀土离子的特点在于，它们的外层电子组成惰性气体的满壳层（ $5s^25p^6$ ），在外界的激发下， $4f$ 电子就可吸收能量，跃迁到激发态。所有 $4f$ 电子的轨道角动量 l 的向量和给出总的轨道角动量 $L=1,2,3,\dots$ ，和它相应的电子能级以S、P、D、F等表示。由于电子还有自旋，相应于不同的自旋，能量有差别，引起能级分裂。如果电子的自旋之和是 s ，能级就将分裂为 $2s+1$ ，7个电子最大自旋为 $s=7/2$ ，所以能级最多分裂为8。这样，能级的分裂可包括从1到8的几种情况。我们注意到，对于比Gd轻的元素而言，多重态是正常的，总角动量较小的能级低。比Gd重的元素的多重态是反常的，总角动量较小的能级反而高。这类离子的发光是 $4f$ 电子的各能级之间的跃迁，它受到壳层电子的屏蔽，所以很少受到外界的影响。离开这一条件，发光就不同了。例如Ce就没有线谱的发光。

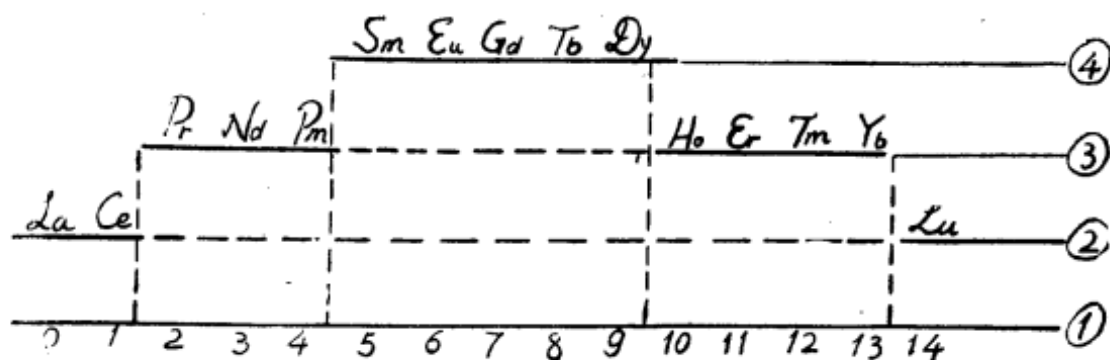


图1 稀土元素的发光

- ① $4f$ 电子的数目
- ② 发光不是线谱的元素
- ③ 只在作为掺杂时才发光的元素
- ④ 固态、液态或作为掺杂时都可发光的元素

在低温下，阴极射线激发纯 ZnO 、 CaO 、 SrO 等，它的发光和中性原子 Zn 、 Ca 、 Sr 的电子跃迁频率之间有明显的关系，是后者和晶格振动相结合的结果。这是一类由组成化合物基质的元素发光的材料。还有另一类化合物，它们的发光产生于组成化合物的原子团，如 $Pt(CN)_4^{2-}$ 、 UO_2^{2+} 、 WO_4^{2-} 及 MoO_4^{2-} 等。

含 $Pt(CN)_4^{2-}$ 的材料一般取 $MxPt(CN)_4 \cdot yH_2O$ 的形式，其中 M 代表 K 、 Na 、 Ca 、 Sr 、 Ba 等。它们在短波紫外光、核辐射及 X 光激发下都可发光。 $BaPt(CN)_4$ 在 X 光激发下有较强的发光，长期被用来制作 X 光荧光屏。

含 UO_2^{2+} 的化合物，如 $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 等，很容易形成复合物，如 $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 等，它们在紫外光激发下即可发光。

含 WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 的材料在各种激发下都可发光，它们和铀氧化物及铂氢化合物

一样，可在纯化合物状态下发光。一般取 MWO_4 形式。M通常是碱土金属。用于阴极射线发光。

在技术应用中广泛采用的材料是掺杂的材料。杂质的含量极少，一般约占 10^{-3} 。绝大多数的情况下材料内含有两种以上的杂质。通过杂质可以改变发光材料的性能，包括效率、余辉、光谱等。而在电致发光中，杂质又可用来改变导电类型及电阻率等参量。本书中主要介绍这种掺杂发光体的制备、性能及应用。这类发光材料的种类很多，一般按其基质分类。比较重要的有：Ⅰ—Ⅵ族和Ⅲ—Ⅴ族化合物；碱土金属的硫化物；氧化物及硫氧化物；硅酸盐；磷酸盐；钨酸盐；碱金属的卤化物；氟化物；锗酸盐；铝酸盐等。基质及杂质所涉及元素几乎遍及周期表，除去惰性气体外，绝大部分元素都可在发光材料的组成中有一定作用。

各种发光材料，按一定的技术要求，做成不同的发光器件，在外界激发下就发光。我们在使用发光材料和器件时，应该先了解它们的性能，然后根据具体需要决定实施方案。实际应用对发光材料和器件的要求，主要是发光效率、亮度、余辉及光谱等基本特征，发光的技术应用就是以这些主要特征为依据而发展的。

发光效率主要有三种表示方法。即亮度效率（又叫流明效率），功率效率（又叫能量效率）和量子效率。通常日光灯的效率一般在每瓦65流明以上，（白炽灯的效率一般在每瓦15流明附近），以粉末电致发光材料所做的发光屏，最高效率也在每瓦15流明左右，发光二极管的效率大约每瓦4流明，电视显象管的发光屏约有每瓦几十流明的效率。

随着光强的变化，视觉有正常视觉（亮度大于3烛光/米²，约为3尼特）及黄昏视觉（亮度低于 3×10^{-5} 烛光/米²，约为 3×10^{-5} 尼特）两种情况。在技术中，一般都要求发光亮度处于正常视觉范围，即大于3尼特。这种亮度下的发光屏可以用于显示。有30个尼特的亮度就可以用于指示。亮度再高一个量级则可用于远距离指示。以粉末材料混以介质的电致发光屏，在一般使用条件下（220V，50—400周），可有几十至上百尼特的亮度。发光二极管的亮度大约有几千尼特，黑白电视屏的亮度可达200尼特，彩色电视屏的亮度可达上百尼特，而投影电视屏的亮度则可达上万尼特。在特殊条件下或在不均匀发光的局部区域中，亮度可以很高。例如GaP发黄色光的亮度有达 10^8 尼特的报导。在粉末电致发光材料中，发光区域约占整体的千分之一。在这些局部区域的亮度也能达到 10^5 尼特。

发光的余辉就是前面提到的发光期间。即去掉激发以后，发光的延续时间。在不同应用中的发光材料，其余辉可以有非常大的悬殊。例如GaAsP发光二极管的余辉约为毫微秒，以Ce激活的硅酸盐、磷酸盐等短余辉阴极射线发光材料的衰减时间则可短到几十毫微秒，ZnO短余辉阴极射线发光材料的衰减时间约为几千毫微秒，阴极射线发光最长的余辉达几十秒。至于光致发光，它的余辉长短的分布就更宽广，短的有几十毫微秒，长的可达几小时。有时虽然已看不见发光，但材料中仍有存储的激发能量，用加热或长波光（如红外光）照射的方法还可把它释放出来，表现为发光。

象SrS储存光能的本领就**很强**，可以存储一年以上。在考古中常用加热发光的方法判断标本的年代。

发光光谱决定发光的颜色，在整个可见区都可找到不同光色的发光材料，但在不同波长的发光效率还可有很大差别。例如：彩色电视所需三基色：蓝、绿、红的色度必须合适，亮度也要高，彼此才可匹配，以重现自然界中各种景物的色彩。五十年代里着重寻找效率好的红色发光材料，到六十年代获得了突破，进一步的发展又对绿色发光材料提出了要求。光致发光中配合照明，为提高白光的效率，对红色光也有迫切需要，目前虽已得到了一定程度的解决，还有差距。电致发光的亮度需要大幅度地提高，蓝、红两端的发光效率尤其要改进。随着应用的推广，对紫外及红外区光源的要求也日益增长。

固体发光的应用主要有：光源、显示、显象、光电子学器件、辐射场的探测以及辐射剂量的记录等。

利用固体发光作为光源，是照明技术的一次革命。人类依靠感官了解客观世界，90%的情况是依靠眼睛获得的。从古代的钻木取火到近代白炽灯照明，虽然技术途径有了飞跃的变革，但它们依据的原理是完全相同的，都是依靠热辐射。白炽灯在照明中起了巨大的作用，但它在依靠热辐射得到光的过程中，很大一部分能量变成热能而白白消耗掉了，其效率只有15流明/瓦。自从掌握了气体及固体发光以后，才获得了原则上完全不同的新型光源。日光灯是利用光致发光材料制成的照明光源，它不仅可模拟太阳的光色，使人们减轻眼睛的疲劳，提高工效，而且效率高达85流明/瓦，节约了大量的电力。据统计，全世界灯用荧光粉的年产量就有几千吨。利用荧光灯还可按照实际需要发出各种特定波长的光。例如，发射紫外光的光源可以用来杀菌、保健和诱捕害虫。我国广大农村人民公社在大力推广使用黑光灯诱捕害虫，为农业学大寨贡献力量。目前开始应用于新技术的电致发光灯则有可能提供更多新型光源。尽管目前电致发光灯的效率并不很高（15流明/瓦），但它消耗功率很小（因为通过的电流很小），例如ZnS粉末交流电致发光屏，消耗功率~1毫瓦/厘米²，这在一些特殊场合，像宇宙飞船、夜间飞行的飞机上，利用低功耗的特点做成特殊照明光源，是很合适的。

发光材料和器件重要的一项应用是显示显象技术。显示技术是指把客观世界获取的讯息用人的眼睛能觉察到的方式表示出来的技术。在生产、军事、科学实验和日常生活中，有许多重要讯息需要实时地显示出来，以便迅速决断，采取措施。因此，显示技术也随之迅速发展。种类很多，像雷达、红外夜视、微光夜视、X光透视，各种示波器以及电视等等。遵照毛主席“努力办好广播，为全中国人民和全世界人民服务”的指示，我国电视工业发展迅速，黑白电视的产量和质量不断提高，彩色电视试制成功，大屏幕投影电视的试制和在全国试用，受到广大工农兵的欢迎。目前，利用阴极射线发光材料制作的电子束显示器件，在显示技术中仍占首位。为了适应各种复杂情况对显示的要求，发展了多种显示的方案，利用电致发光实现的固体显示，就是

其中的一种。目前，固体显示在小讯息量显示方面，如作为各种状态指示、数码、字母显示等方面，已达到实用阶段，在大讯息量显示方面，最吸引人的仍然是平板电视屏，国内外已有不少样机研制出来，但离实用程度还有一段距离。总之，随着彩色电视的发展，仪表的数字化，模拟显示的采用，尤其是配合计算技术实时显示装置的固体化、小型化和集成化，以及大屏幕显示显象等，都对发光材料和器件提出了新的要求，固体发光在这些方面的应用在不断发展。

利用电致发光器件和适当的光电器件等配合，可以实现全固体化的丰富多彩的应用，如X光或红外光图象转换成可见光图象的象转换器，实现图象存储，光放大以及逻辑电路，振荡器、放大器、继电器等等功能的光电子学器件。

光电子学器件是把光学的耦合和电学的耦合综合在一起，既利用电子又利用光子作为讯息载体的基本元件。它之所以受到各方面的重视，是由于现代电子学的讯息载体为电子，因此在提高抗干扰能力和进一步小型化方面遇到一系列的困难。在光电子学中，依靠固体中的内光电转换及电致发光，用光子作为主要的讯息载体，用光学的耦合取代了传统的电子线路中的磁和电的耦合。这一改变可以增大耦合通道中的讯息量，提高处理速度和抗干扰本领，便于小型化。其特点如表3所示。

光学耦合的优越性只有当它的效率得到保证时才能体现出来。其中光学及电学讯息互相变换的过程也要有比较高的效率。这对光源和接收器都提出了要求。光源要简单而有效，它到接收器的传递中损失要小。接收器的吸收系数要大，灵敏度要高，反应速度要快。不难看出，在短波区光的吸收强、衰减快、使传递系数低到可用的阈值之下，而且没有合适的接收器。在远红外区，光接收器的噪音又高。这两个波段都不适于光学耦合。相反，在可见光及近红外区已有可控光源及有高灵敏度的光敏电阻等，所以，最有效的适于光学耦合的波段在400—1200nm。当前的主要问题是提高光电接收器的反应速度。在选用三元化合物后，这方面有一些新的进展。

发光在核辐射场的探测及辐射剂量的记录方面也获得广泛的应用。具有放射发光性能的闪烁体是构成闪烁计数器的主要部件。而闪烁计数器是辐射场探测的重要方法之一。利用放射发光和热释光的原理制作的剂量计，在辐射剂量学中一直受到重视。

此外，发光在农业上的选种，工业中的分析、染色、检疵，医学上的诊断，水利中的勘探，以及化学分析，分子生物学和考古学中，都有不同程度的应用。

最后，我们回顾一下固体发光学的发展历史，并对其发展趋势作一展望。

固体发光学是一门实验科学。它起始于光致发光的研究。发光现象早为人们所知，我国早在《后汉书》(公元450年)中，就有关于“夜光壁”的记载*。把发光现象作为实验科学的对象，是到十七世纪以后才开始的。1852年斯托克斯提出了关于光致发光的第一个规律：发光的波长大于激发光的波长。1878年有人报导了低气压下的真空放电引起玻璃管壁发光的现象，开始了对阴极射线发光的研究。此后有人发现具有荧光

* “夜光壁”很可能是萤石(氟化钙)。它有许多品种，经过加热或摩擦，就会在黑暗中看见发光。现在看来实际上是一种热释光现象。

表3 电耦合及光耦合的对比

耦合因素	电 耦 合	光 耦 合
讯息载体	自由电荷	光 子
控制手段	电场、磁场	电场、磁场、光学控制方法
电磁振动	一维波 10^8 — 10^9 赫茨	二维波 10^{13} — 10^{15} 赫茨
方向性	无	有
耦合通道中的相互影响	强烈、库仑力	无
隔 离	由于电磁场的相互作用，隔离不佳	理 想
抗干扰性	低	高
讯息通道	经过电流传导（电阻、电容、电感）	经过任何光学介质（真空、空气、光波导）
讯杂比	受通道的约翰逊噪声的限制	受光通量的起伏的限制
过载本领	受导线散射能量的本领的限制	无 限 制
耦合通道中的散射功率	受元件之间电学耦合阻抗的限制	无 限 制
结构的可靠性	中 等	上 等
设计的灵活性	中 等	上 等
功能的局限性	受三极管、二极管及其他逻辑线路的局限	受光电转换原理的限制
小型化	高 度	高 度
联接方式	固定的电接触	不需固定机械接触
多通道性	有 限	大
选择性	限于线路的质量因子	限于谱线的宽度 (10^{-7} — 10^{-8} 厘米)
频 宽	0— 10^9 赫茨	0— 10^9 赫茨

性能的材料中，除基质外还有痕量金属Cu、Bi、Mn等。而发光的光谱又主要决定于后者。随后，有人继续研究了制备发光体的工艺，发现引入助熔剂有利于掺杂。尽管这一时期作了一系列的观察，并且发现了某些带普遍性的规律，但这些工作大都仅仅限于个别现象的描述，而没有透过现象看本质。因为在那时发光缺乏广泛的的实际应用，也不可能建立起符合实际情况的发光理论，所以它的发展不能像同时期的力学、电磁学、热学及光学的某些分支那样，取得巨大的进展。

到十九世纪末，廿世纪初，在发光现象的研究中导致了物理学的两个重大发现。在不到半年的时间里，连续发现了X光和天然放射性。前者是在材料科学中革命性的转折点，而后者则揭开了原子核物理及原子能时代的第一页。伦琴在1895年研究真空放电时，发现即使以挡光黑纸包住放电管后，管外的发光材料BaPt(CN)₂仍可以发光，从而发现了X光。贝克勒尔的发光体是硫酸钾铀，发现了核辐射。由于这两个重大发现，发光现象也开始得到了实际应用。医学上的X光透视及永久性发光材料是它的最早的实际应用。

与此同时，出现了对认识发光而言非常关键的量子理论。1905年爱因斯坦以光子的概念揭示了斯托克斯规律的含义，1913年玻尔提出了原子结构的量子论，为发光物理奠定了基础。到廿世纪初，在发光领域同时出现了这两方面的条件，从而形成了发光学在它的发展进程中的一个转折点。

关于发光的应用，和这以前相比，得到了巨大的发展。荧光灯出现了，电子束激发下的发光在电视和雷达技术中也获得了很大的进展，各种近代的示波器都依靠发光材料。在军事上把发光材料作为隐蔽照明的主要手段。发光分析在医学、农业及科学研究中也获得了各种应用。

另一方面，发光学同物理学其他分支的相互渗透，使它成为关于原子、分子、液体及固体、尤其是晶体结构及光学特点研究的组成部分。关于发光光谱、衰减、偏振和效率的研究提供了关于物质结构的线索。

“社会一旦有技术上的需要，则这种需要就会比十所大学更能把科学推向前进。”近十几年来，发光学又得到了进一步的全面发展。这主要是因为社会生产及新兴技术对发光日益增长的需要。发现了一些新材料、新器件和新现象，其中最值得注意的是将红外光转变为可见光的上转换材料，发红光的稀土材料，以及利用半导体接触的结型发光器件等。关于近几年来发光的进展请参看表4。

分析这一时期固体发光的进展，可以看出有三个特点。

在制备材料上更多地注意到单晶生长的技术、各种杂质的特点及掺杂方法，获得了较大的单晶，改变了材料的导电性，得到了用于彩色电视的新材料。利用低温冷却，强光激发等条件，发现了一些原则上崭新的发光现象，并获得实际应用。例如，实现了能量积累的多光子过程，得到了从红外光直接转换为可见光的上转换材料；借助于近代计算技术，结合材料的发光光谱、调制反射或吸收光谱、光电发射谱和顺磁共振谱等一系列的实验分析，在关于电子能带结构，关于发光中心的来源和性质等方

面，都得到了一些比较系统的结果。以上几方面的工作，加深了对发光体及其中主要过程的了解，形成了一些理论，它们对实践起了一定的指导作用，使发光材料的制备开始摆脱了单纯靠经验方法的状态。这是十年来发光学进展的第一个特点。

发光学与邻近学科的逐步结合，丰富了发光现象，扩大了应用范围。发光同光电导，尤其是同电学性质的综合研究，获得了结型发光器件，出现了体效应的和可控的发光现象。而发光的深入研究又使它在邻近领域中逐渐成为有效的研究工具。例如，分析非晶态半导体的复合发光，可以对开关过程的机理增加新的认识。发光学同其他学科开始结合这一趋势，是十年来发光学进展的第二个特点。

最后，在低温、强电场、高激发密度下的发光现象受到愈来愈多的重视。关于激子的研究，早已从吸收扩展到发光，证实了在固体中有大量的发光现象正是起源于激子的复合，而在高激发密度下激子还可形成激子分子，也有发光。高激发密度下或强电下载流子的能量分布、能量输运等特点都给发光带来新的内容。这种研究极端条件下发光性质的动向，是十年来发光学进展的第三个特点。

上述三个特点反映了固体发光取得进展的主要途径或内容，而这些进展的根本动力又是生产的需要，新技术的需要。今后仍将沿着这些方面继续发展。理论联系实际，按照已知规律，结合技术要求，制备材料，设计器件，扩大应用。

关于杂质中心的研究，以及它们在不同基质中的性质是对所有材料都很重要的课题。而关于晶体的发光及电学性质的研究，尤其是少数和多数载流子的综合利用，将是电致发光进一步开拓的需要。以稀土激活的材料，具有不同导电类型的单晶、薄膜，以及各种界面的形成是近期颇受重视的领域。新型化合物及它们的复合材料的研制也很活跃。

全固体化显示和多功能发光器件是应用研究的重要方面。显象技术要求扩大屏幕的面积，提高质量，实现彩色化。照明光源则需要向提高效率、改进光色、按实际要求改变发光波段的方向努力。

在我国，固体发光的工作是根据国家需要逐步开展的。1958年大跃进中，破除迷信，解放思想，突破了某些关键，坚定了独立自主、自力更生的方向。经过无产阶级文化大革命及批林批孔和反击右倾翻案风的斗争，广大发光工作者经受了考验和锻炼，提高了阶级斗争和路线斗争觉悟，更自觉地坚持毛主席的革命科研路线。科研为无产阶级政治服务，与生产劳动相结合的正确方向；科研、生产、使用三结合的道路更加深入人心。几年来在上述发光的各个应用领域内，我们都已开展了工作，并且已经有了某些工业产品，例如彩色电视屏，各种电子束管发光屏，电致发光显示屏，发光二极管，低压荧光数码管等；还有些如大面积显示，上转换材料，紫外发光材料也都取得很大的进展。这都是毛主席革命路线的伟大胜利。在毛主席光辉思想指引下，我们必须把发光工作做得更好，为巩固我国的无产阶级专政贡献力量。

表4 固体发光的应用及进展

应用	进展	
光源	日光灯	发光效率提高到每瓦87.5流明。采用以铽、锰激活的卤磷酸钙盐，在亮度、光色及耐老化性能方面都有提高。
	高压汞灯	采用 $Y(PV)O_4 \cdot Eu$ 、 $YVO_4 \cdot Eu, Tb$ 等材料，耐温 $300^\circ C$ ，光色改善，流明输出提高10%。
	黑光灯	采用 $YPO_4 \cdot Ce, Tb$ 、 $MgSrBF_3 \cdot Eu$ 等材料，提高效率2.7倍。
显示	数字符号显示	低压荧光数码管，发光数码二极管，电致发光数字屏。
	平板图象显示	电致发光模拟显示、矩阵显示；发光二极管矩阵显示。
象	黑白电视	电致发光固体电视屏，象元素 224^2 ，亮度34尼特，对比度20:1。大面积投影电视，显象屏亮度可高达3万尼特以上。 $(Gd_2O_2S \cdot Tb)$ 。
	彩色电视	采用以稀土激活的发红光材料 $Y_2O_3 \cdot Eu$ 、 $Y_2O_2S \cdot Eu$ 等提高流明效率近1.6倍。
	飞点扫描	采用 $Y_3SiO_5 \cdot Ce$ ，使反应时间缩短到30毫微秒，效率提高到6%。
	微光夜视	探测阈值降到每平方厘米 10^{-11} 流明，放大系数10万。
	红外夜视	初步实现固体化，对0.7—1.9微米光敏感。 $0^\circ C$ 时对 0.7μ 的灵敏阈值是每平方厘米 2×10^{-10} 瓦，反应速度在 10^{-2} 秒至1秒的范围。
辐照、的记探录	X光转换器	固体转换器；灵敏阈值为每分钟30至80毫伦琴，亮度50—70尼特。分辨力每毫米2—4条线对。反应慢。
	闪烁晶体	采用了CsI, TlCl等
	高频电磁场的探测	可利用发光屏直接观察场分布，探测阈值达每平方厘米1毫瓦，分辨力为每毫米10条线对。
光电子学器件	剂量计	采用了 LiI' 、 $Li_2B_4O_7 \cdot Mn$ 、 $CaSO_4 \cdot Mn$ 及 CaF_2 。
	获得了光控电致发光元件，有可控存储效应的元件，光电双控的元件等。	

目 录

第一编 发光材料和器件

第一章 光致发光

§ 1.1 主要特征及一般规律	1
一、吸收光谱	1
二、反射光谱	2
三、激发光谱	2
四、能量传输	3
五、发光和猝灭	3
六、发光光谱	4
七、斯托克斯定律和反斯托克斯发光	4
八、发光效率	6
九、光子倍增	7
十、发光的衰减	7
十一、热致释光与红外释光	9
§ 1.2 制备材料的基本过程及其原理	10
一、对原料纯度的要求	10
二、配料	12
三、灼烧	12
四、后处理	13
§ 1.3 材料和应用	14
一、长余辉材料	14
二、灯用材料的发展	15
三、多光子材料概述	16
§ 1.4 灯用材料的制备及其特性	17
§ 1.4.1 低压荧光灯材料	17
一、照明用卤磷酸盐荧光粉	19
1. 铈、锰激活的卤磷酸钙荧光粉	19
2. 铈、锰激活的卤磷酸钙镉	22

二、紫外发射荧光粉	25
§ 1.4.2 高压荧光灯材料	28
一、 $YVO_4:Eu$ 的制备	30
二、 $YVO_4:Eu$ 荧光粉的某些特性	30
§ 1.5 多光子材料	34
§ 1.5.1 上转换发光材料	34
一、不同基质类型材料的制备	34
1. 稀土氟化物	35
2. 稀土卤氧化物	37
3. 稀土复合氧化物——钨酸盐	37
二、激发机理	37
三、材料的转换效率和发光颜色	38
1. 基质晶格的影响	39
2. 稀土离子浓度的影响	42
3. 上转换发光器件的效率	43
§ 1.5.2 光子倍增材料	44
§ 1.6 荧光灯的涂管工艺	45

第二章 阴极射线发光

§ 2.1 概述	47
一、电子和物质的相互作用	47
二、阴极射线发光的效率	49
三、发光亮度和加速电压及电流密度的关系	50
四、荧光屏	52
五、阴极射线发光的应用	53
§ 2.2 阴极射线发光材料	56
§ 2.2.1 彩色电视用的三基色荧光粉	56
一、彩色电视三基色荧光粉的选择	57
二、彩色电视三基色荧光粉的发展	57
三、三基色荧光粉的制备及其发光性能	57
1. 红粉	57
2. 绿粉	61
3. 兰粉	64
§ 2.2.2 黑白电视和投影电视发光材料	66
一、硫化锌荧光粉	66