

四川省 2011 年度重点图书项目

太阳能光伏与照明应用技术系列教材

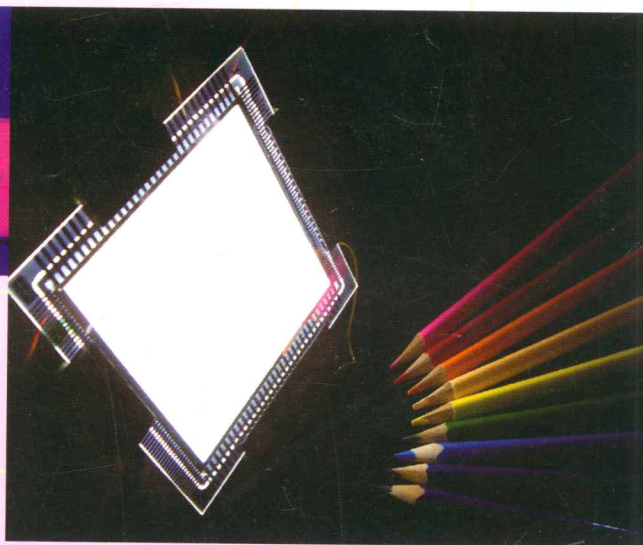
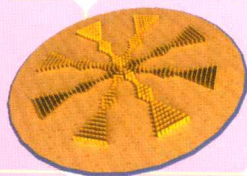
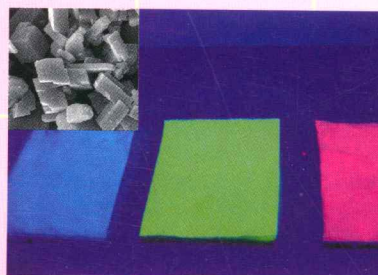
# 发光原理

# 与发光材料

faguang yuanli yu faguang cailiao

祁康成 主 编

曹贵川 副主编



电子科技大学出版社

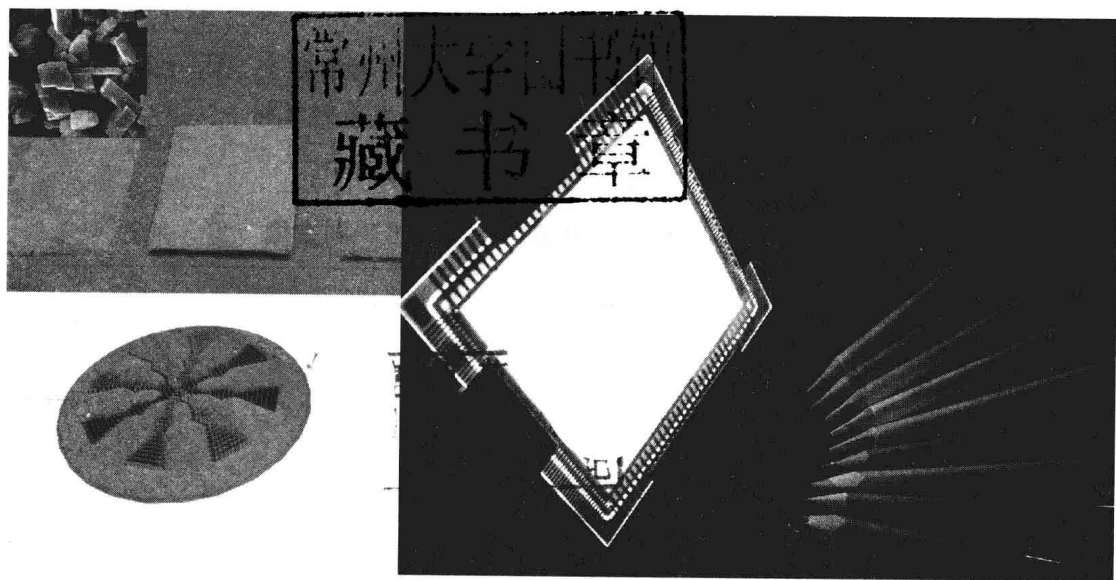


四川省 2011 年度重点图书项目  
太阳能光伏与照明应用技术系列教材

# 发光原理 与发光材料

faguang yuanli yu faguang caiwu

祁康成 主 编  
曹贵川 副主编



nqz/711



电子科技大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

发光原理与发光材料 / 祁康成主编. —成都: 电子科技大学出版社, 2012.2

太阳能光伏与照明应用技术系列教材

ISBN 978-7-5647-1094-1

I. ①发... II. ①祁... III. ①发光理论—教材②发光材料—教材 IV. ①O482.31②TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 008186 号

四川省 2011 年度重点图书项目  
太阳能光伏与照明应用技术系列教材  
发光原理与发光材料

祁康成 主编 曹贵川 副主编

---

出 版: 电子科技大学出版社 (成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦 邮编: 610051)  
策划编辑: 郭蜀燕 辜守义  
责任编辑: 辜守义  
主 页: [www.uestcp.com.cn](http://www.uestcp.com.cn)  
电子邮箱: [uestcp@uestcp.com.cn](mailto:uestcp@uestcp.com.cn)  
发 行: 新华书店经销  
印 刷: 四川嘉华印业有限公司  
成品尺寸: 185mm×260mm 印张 13 字数 310 千字  
版 次: 2012 年 2 月第一版  
印 次: 2012 年 2 月第一次印刷  
书 号: ISBN 978-7-5647-1094-1  
定 价: 36.80 元

---

■ 版权所有 侵权必究 ■

- ◆ 邮购本书请与本社发行部联系。电话: (028) 83202323, 83256027。
- ◆ 本书如有缺页、破损、装订错误, 请寄回印刷厂调换。

四川省 2011 年度重点图书项目  
太阳能光伏与照明应用技术系列教材

## 丛书编委会人员名单

主 审：吴援明

主 编：于军胜 饶海波 李 伟 李绍荣 祁康成 严高师

参编人员（按姓名笔画排序）：

丁 坤 于军胜 万远涛 万贤龙 王文丽

王 军 王 玮 龙剑平 祁康成 杨昕梅

李 伟 李绍荣 宋继荣 林 慧 周琳淞

钟 建 胡 玥 饶海波 高 原 高寒松

唐普英 顾德恩 黄宇红 曹贵川 曾红娟

谢立坤 廖骏源

# 序

人类社会发展到现阶段，自然资源与生存环境面临着非常严峻的挑战。当前世界各国致力于资源节约型与环境友好型社会的建设，因此，作为“开源节流”型的太阳能光伏技术和高效固态照明技术，符合社会发展的历史潮流和国家节能减排的大政方针。但是，当前我国在太阳能光伏和新型照明领域的人才非常缺乏，相关的教材和图书配套很不完善，本系列教材所涉及的八本系列性的图书正是在这个背景下规划、出版的，可以满足理工科院校的新专业的需求、高校院所人才培养和科学研究的要求。编委会由多名教授、博导以及博士青年教师组成，在材料的制备、表征、性能优化、器件工艺及应用技术等方面，具备丰富的教学与科研经验。我们相信，该系列教材可以为国家“卓越工程师计划”在相关光电材料与器件领域提供参考与帮助。

吴援明

2011年8月

## 目 录

第 1 章 绪 论 .....	1
第 2 章 发光的定义及特点 .....	2
2.1 发光的概念 .....	2
2.2 发光物质的分类 .....	3
2.2.1 化学发光 .....	4
2.2.2 生物发光 .....	5
2.2.3 物理发光 .....	6
2.3 材料发光所经历的主要过程 .....	11
2.4 表征发光的主要性能指标 .....	13
2.4.1 吸收光谱与激发光谱 .....	13
2.4.2 发射光谱 .....	15
2.4.3 发光效率 .....	16
2.4.4 发光期间(余辉) .....	17
2.5 发光材料的应用 .....	18
第 3 章 光谱项与光学跃迁 .....	20
3.1 氢原子的光谱 .....	20
3.2 量子力学的基本概念 .....	24
3.2.1 光的波粒二相性 .....	24
3.2.2 薛定谔方程 .....	25
3.2.3 氢原子的定态薛定谔方程 .....	26
3.2.4 几率密度 .....	29
3.2.4 量子数的物理解释 .....	31
3.2.5 原子波函数的宇称 .....	33
3.3 跃迁几率和选择定则 .....	33
3.4 塞曼效应 .....	36
3.5 电子自旋和轨道的相互作用 .....	38
第 4 章 多电子原子的光谱项 .....	41
4.1 核外电子的排布规律 .....	41
4.2 满支壳层电子组态 .....	43
4.3 多电子原子的光谱项 .....	43

4.3.1	LS 偶合 .....	43
4.3.2	等价电子的原子光谱项 .....	45
4.3.3	<i>jj</i> 偶合 .....	48
4.4	选择定则 .....	48
<b>第 5 章</b>	<b>固体结构</b> .....	<b>52</b>
5.1	晶体结构 .....	52
5.2	晶体的对称性 .....	54
5.3	缺陷及其对发光的影响 .....	57
5.3.1	点缺陷 .....	57
5.3.2	线缺陷 (位错) .....	59
<b>第 6 章</b>	<b>分立发光中心</b> .....	<b>60</b>
6.1	晶格振动对电子跃迁的影响 .....	60
6.2	晶体场 .....	62
6.3	过渡金属离子 .....	63
6.4	稀土离子( $4f^n$ ) .....	66
6.5	稀土离子的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁和电荷迁移跃迁 .....	69
6.6	稀土离子的无辐射跃迁 .....	73
6.7	分立中心发光的衰减和增长 .....	75
<b>第 7 章</b>	<b>复合发光</b> .....	<b>77</b>
7.1	固体中电子的能量状态 .....	77
7.2	定域能级 .....	80
7.3	带间复合 .....	81
7.4	边缘发射 .....	84
7.5	激子的复合 .....	86
7.6	通过杂质中心的复合 .....	87
7.7	通过施主-受主对的复合 .....	88
7.8	复合发光的衰减 .....	90
<b>第 8 章</b>	<b>发光材料内部的能量传输</b> .....	<b>92</b>
8.1	发光材料内部能量传输的方式 .....	93
8.2	共振能量传递 .....	94
8.3	借助载流子的能量输运 .....	100
8.4	借助激子的能量传输 .....	102
<b>第 9 章</b>	<b>长余辉发光</b> .....	<b>104</b>
9.1	长余辉发光材料简介 .....	104
9.2	长余辉发光机理 .....	104
9.3	光能的存贮和释放 .....	107

9.3.1	热释光 .....	107
9.3.2	光致释光 .....	109
<b>第 10 章</b>	<b>低维材料发光 .....</b>	<b>111</b>
<b>第 11 章</b>	<b>荧光粉的制备 .....</b>	<b>119</b>
11.1	高温固相反应法 .....	119
11.1.1	原材料纯度要求 .....	120
11.1.2	制备发光材料常使用的化学原料 .....	120
11.1.3	发光材料粉体的配比 .....	123
11.1.4	高温固相反应过程 .....	124
11.1.5	助熔剂 ( Fluxes ) 及其作用 .....	125
11.1.6	坩埚与反应气氛控制 .....	127
11.1.7	加热制度 .....	127
11.1.8	荧光粉的粒度 .....	128
11.1.9	荧光粉表面处理 .....	129
11.2	其它高温制备发光材料粉体的方法 .....	130
11.3	溶液法制备方法 .....	132
11.3.1	沉淀法 .....	132
11.3.2	水热法 .....	134
11.3.3	溶胶—凝胶法 .....	135
<b>第 12 章</b>	<b>荧光屏制造技术 .....</b>	<b>137</b>
12.1	沉淀法 .....	137
12.1.1	沉淀法工艺原理 .....	137
12.1.2	沉淀法参数选择 .....	138
12.2	粉浆法 .....	139
12.2.1	粉浆法的工艺过程 .....	139
12.2.2	预涂覆及其作用 .....	141
12.3	粉浆法荧光屏涂覆用材料 .....	142
12.4	PVA-ADC 系统的感光机理 .....	144
12.5	三基色荧光粉点的制作 .....	147
12.6	荧光粉浆中的表面活性剂 .....	152
12.6.1	表面活性剂分子结构特点 .....	152
12.6.2	表面活性剂的分类 .....	153
12.6.3	表面活性剂溶液的基本性质 .....	153
12.6.4	表面活性剂的功能与作用 .....	158
12.6.5	常用的表面活性剂 .....	161
12.7	荧光屏的焙烧 .....	165
12.7.1	高聚物的热降解原理 .....	165



12.7.2 屏焙烧中各种有机物的热降解.....	167
<b>第 13 章 电致发光原理</b> .....	<b>173</b>
13.1 电致发光中的激发过程 .....	174
13.1.1 高场效应及体内发光 .....	174
13.1.2 少数载流子的注入效应及结区发光.....	175
13.2 电致发光器件结构 .....	175
13.2.1 利用多数载流子碰撞离化(或主要利用碰撞离化) .....	175
13.2.2 利用少数载流子注入的设计.....	177
13.3 粉末交流电致发光的基本原理 .....	179
13.3.1 粉末交流电致发光现象和规律.....	179
13.3.2 粉末交流电致发光原理 .....	181
13.4 粉末交流电致发光材料及薄膜电致发光 .....	185
13.4.1 ZnS 型粉末交流电致发光材料的工艺过程概述.....	185
13.4.2 薄膜电致发光 .....	187
<b>第 14 章 发光材料的性能表征</b> .....	<b>189</b>
14.1 发光材料光学参数的测量 .....	189
14.1.1 激发光谱和发射光谱 .....	189
14.1.2 吸收光谱和反射光谱 .....	190
14.2 发光效率的测量 .....	191
14.3 荧光粉形貌测量 .....	191
14.3.1 粒径的表示方法 .....	192
14.3.2 平均粒径 .....	193
14.3.3 颗粒度的测量原理 .....	194
<b>参考文献</b> .....	<b>198</b>

# 第1章 绪 论

人类的生产及生活都离不开光，从远古开始，太阳光是唯一强大的自然光。但是太阳光出现的时间只是一昼夜的一小半，渐渐不能满足人类生产及生活的需要，于是人类就致力于创造光，模拟太阳光的行为。

最早的人造光是利用火来获得的，后来渐渐发展到靠加热，而不是靠燃烧来获得人造光，最成功的结果是白炽灯，到现在仍被广泛用作照明光源。对人造光源的第一个要求是它要和太阳光类似，包括光谱、强度、衰减、偏振及相干性。最易觉察，也是最重要的特征是光谱及强度，用热辐射的方法想得到和太阳光类似的光谱是很困难的，太阳表面的温度达到  $5800^{\circ}\text{C}$ ，在这么高的温度下，任何物体都早已熔化，白炽灯灯丝的温度一般只有  $2000^{\circ}\text{C}$  左右，辐射的光谱主要为红外光，因而它发射的效率不高。

与热辐射相比，日光灯中的荧光粉不需要加热即可发出所需要的可见光，因而，被称为“冷光”。在这种发光中，发射光的物体不必加热，只是在它的发光中心吸收能量，然后发出所需光谱范围内的光，而且能保持较高的效率。能够被荧光材料吸收的能量的种类，除去波长较可见光短的电磁波（如日光灯）之外，还有电子束、电场、高能粒子等，这样就使发光的应用有了很广阔的天地。发光材料在照明、信息显示、医疗设备、地质勘探、公共安全等领域得到了广泛的应用，在我们的日常生活中也随处可见。

通常，发光材料的发光的光谱常常只集中在一个窄的光谱范围，所以单靠一种材料模拟太阳光也是不可能的。从色度学的研究，任何自然色都可以三“基色”的叠加得到，所以，当前不论在照明或全色显像方面，都集中研究三基色的获得。

除发光的光谱外，发光的强度是同时要解决的问题，强度不够就不能起到良好的照明和显像作用，有的场合，可以不计较效率，只要发光强就行，但另有一些场合，则必须同时兼顾效率。有些应用中衰减也是重要的，例如，要显示动画就要衰减快，雷达显示屏就需要衰减慢。

在照明及信息显示领域，对发光材料也不断提出了越来越高的要求，尤其要求发光材料具有高的发光效率，以达到节能减排的目的。近年来出现的蓝色 LED、白光 LED、多孔硅发光、有机电致发光二极管、纳米硅的发光等都是想从不同途径满足新技术的需求。另一方面，发光在很多研究中都作为判别性的指标，大量用于材料的成分、晶格结构分析等方面。

接下来的章节内容，我们将对发光的基本原理、发光材料的合成及应用、常用的发光材料以及发光材料的性能表征方法等进行详细的阐述，以期读者对发光现象及发光器件的基本工作原理有更深入的了解。

## 第 2 章 发光的定义及特点

### 2.1 发光的概念

光是电磁波，但它不仅是信息的载体，而且还提供一种取之不尽、用之不竭的无污染的能源。它既有波动的性质，又有粒子的性质。

光的波动是由电学及磁学分量组成的，这两个分量互相垂直，即两者之间成  $90^\circ$ ，这两个分量都作简谐振动。光的波动性用光波的波长  $\lambda$  和频率  $\nu$  两个参量来表征，在真空中满足：

$$c = \lambda \nu$$

式中， $c$  为光在真空中的传播速度。

光还具有粒子属性。早在 1900 年普朗克就提出光的存在是以很多小部分光能量为单位组成的。对频率为  $\nu$  的光来说这个单位能量是  $h\nu$ ， $h$  称为普朗克常数，它的大小是  $6.62 \times 10^{-34}$  焦耳·秒，是很小的数值。这个能量射到物体时能激发出光电导、光电发射、发光及光化学等效应，称为光量子或光子。

我们日常见到的处于较高温度的物体都会明显地发出可见光来。例如，在炉火中煅烧铁条，一开始它温度不是很高，人眼看不见它发射光，但可感受到它辐射的热量；当温度升到  $500^\circ\text{C}$  左右时，它开始呈现出暗红色光辐射，随着温度的进一步升高，它的光辐射逐渐增强，颜色逐渐变为橙红。这种现象是热辐射的共同特征，即随着温度的升高，辐射的总功率增大，辐射的光谱分布向短波方向移动。实际上，任何温度的物体都有热辐射，只不过在较低温度下辐射不强，而且主要是人眼看不见的红外线。

要靠热辐射有效地产生可见光，物体的温度就必须足够高。

我们常用的电灯——白炽灯，是利用它的热辐射的典型代表，它的灯丝——钨丝，是靠通电来加热的。但由于灯丝材料的熔化问题，白炽灯丝的温度不能太高，通常只有 2000 多摄氏度，因而所发射的光与日光相比，颜色还是黄得多。

从远古时候单纯依靠天然光源——太阳，直到白炽灯的问世，人类利用的光源都是热辐射，光与热好像总是相伴而行，形影不离。热辐射发出的光，除了人眼能看见的可见光，还有人眼看不见的红外光和紫外光。

物体的温度与其辐射光之间有什么内在联系呢？

我们知道宏观物体是由大量原子、分子组成的，这些原子、分子都在不停的运动之中，这就是所谓的热运动。通常这种运动处在动态平衡之中，而温度是描述平衡状态下这种运动的激烈程度的一个物理量。物体内部运动越剧烈，温度就越高。在一定温度下，物体中的原子、分子或由它们构成的集团就有一定的处在不同激发态上的分布。温度升高了，这种分布移向较高能量的状态，也即处在较高能量状态的机会多了，或者说几率增大了。在一定温度下，处在较高能量状态的电子跃迁到较低的能量状态时就发射出光子。这样，随温度升高，辐射光的强度会增大，波长越短增强越多。由于体系在不同激发态上都有一定

的分布，它们跃迁所引起的热辐射就有很宽的光波长范围。热辐射不仅决定于辐射体的温度，还决定于辐射体的发射本领，不同材料的热辐射多少能够反映出材料固有的一些特征。

由于光的辐射是物体中电子从高能态往低能态的跃迁产生的，物体要能发光，首先就得使物体中的电子处于高能态。在热平衡时，电子处于高能态的几率是由温度决定的，如果温度不是很高，这种可能性就很小，这时热辐射主要由红外光组成，可见光的成分很少。此时，如果能使电子在不同高能态上的分布偏离热平衡分布，那么，从这些高能态的跃迁而来的光就会比相应温度下同样波长的发射强很多。这种以某种方式把能量交给物体使电子升到一定高能态的过程，称为激发过程。发光就是物体把这样吸收的激发能转化为光辐射的过程。发光只是在少数中心进行，不会影响物体的温度。显然用这种方式可以更有效地把外界提供的能量转化成我们所需要的可见光，不像热辐射的情形，在升高温度以得到我们所要的光辐射的同时，物体必定发射许多我们不需要的辐射。热辐射能量的90%落到了看不见的红外部分。

因此，发光就是物体不经过热阶段而将其内部以某种方式吸收的能量直接以光能的形式释放出来的非平衡辐射过程。

因此，“发光”是一个专业名词，有特殊的涵义，并不是只要有光的发射就是发光。

从而发光的第一个特点，就是它和周围环境的温度几乎是相同的，并不需要加温，所以，发光被看做是“冷光”。例如，极光、常说的“鬼火”、萤火虫发出的光、海中一些动物发出的光等。

我们称发光是冷光，主要是说在发光过程中，发光体并不需要和热辐射那样，加到高温。冷、热并非光的属性，这里只是反映发光体所处的环境。但它却反映两种过程的本质上的差别。在加热时，物体内所有的原子或分子的能量都得到提高；而在激发发光时，只有个别中心才得到能量，周围大量的中心仍处于未被激发的状态。

在激发发光时，只有个别原子或分子吸收能量，而发光的光谱就决定于这些原子或分子，发光现象使电子在不同能态上的分布偏离热平衡分布，那么，从这些高能态跃迁发射出来的光就会比相应温度下同样波长的热辐射强得多。由于发光只在少数发光中心进行，不会影响到物体的温度，可以更有效地将外界提供的能量转化为可见光。所以，寻找合适的材料以获得所需要的光谱，就有很多选择。可以模拟各种白昼光的光谱，它的效率也比炽热体的效率高很多。

发光的第二个特点是从外界吸收能量后，要经过它的消化，然后放出光来，经过这段消化，就要花费一定时间，而且发出的光既有反映这个物质特点的光谱，又有一定的衰减规律。通过发光的期间就可和反射光、散射光、契连科夫辐射等区分开来。

## 2.2 发光物质的分类

在发光过程中，要有一个发光物质，它从外界吸收能量，引起内部的合适的激发，经过调整，然后发出反映这个物质特征的光来。这些物质的发光过程基本上都是相同的，但它们吸收能量的来源，可以截然不同。这可从两个层次上来区分：首先，从它吸收能量的来源看，这个能量可以是物理能、机械能、化学能、生物能，相应的，就有物理发光、机械发光、化学发光及生物发光。机械发光的例子如摩擦发光，如  $\text{ZnS:Mn}$  在振动时就可发光；又如结晶发光，在晶体结构发生改变时可以发光。物理发光的类别很多，应用很广，

已进入人们的生活，还在不断发展。化学发光则是在化学反应过程中析出的能量激发的发光。生物发光是在生物体内发生的生物化学过程中产生的能量激发的发光。

其次，用物理能激发的发光，又分气体、液体及固体的发光。其中尤以固体发光领域最宽，它可在紫外光、阴极射线、X光、高能粒子及电场激发下发出光来，由这些激发能激发的发光分别称为光致发光（激发能为电磁辐射，如日光灯中的荧光粉发光，激发光主要为 254 nm 紫外线）、阴极射线发光（CathodoLuminescence, CL）、高能粒子发光（X射线、高能粒子激发）、电致发光（ElectroLuminescence, EL）等。

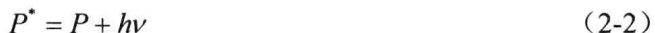
### 2.2.1 化学发光

发光过程是能量转换的过程。要产生发光，就要提供能量，化学发光就是利用化学反应产生的化学能来转换成光能。最基本的化学发光过程可以分为以下两步：

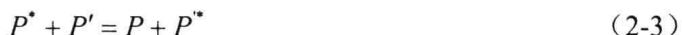
第一步是反应物（设为  $A$  和  $B$ ）进行化学反应，得到的产物（设为  $P$  和  $Q$ ）中有处于激发态的产物（设为  $P^*$ ）。即：



第二步是处于激发态的产物  $P^*$  发射光子，同时回到基态，即：



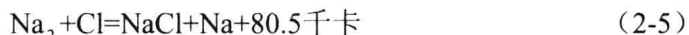
在较复杂的系统中还可以存在一些中间过程。处于激发态的  $P^*$  自己不发光而是把激发能传给另外的分子  $P'$ （称为能量受体），结果， $P^*$  回到基态而  $P'$  处于激发态或说被激发了。



随后， $P'^*$  发射光子回到基态



化学发光是一种比较常见的现象，如人们常说的“鬼火”其实就是腐败物体中的磷在空气中缓慢氧化发出的光。金属钠、钾的氧化也伴随着光的发射，这些金属的蒸汽与氯反应也伴有光发射。这些都是简单的化学发光的例子，参与化学反应的都是些简单的单元素反应物。例如，当氯与钠蒸汽在低压下发生反应时，就能观察到钠黄线（589.3nm）的发射。这是钠原子的激发态跃迁到基态时产生的发光。这种化学发光的激发过程是通过化学反应



使 NaCl 分子振动变强的，当它们与钠原子碰撞时，可以把处于基态的钠原子激发到  $^2P$  态。

人类早就开始利用化学能来产生光了，原始人燃起熊熊篝火，不仅为他们带来温暖，也为他们驱赶黑暗，带来光明。蜡烛曾经是人们的一种主要的光源，至今仍在使用。蜡烛是一种碳氢化合物，在空气中燃烧，亦即与空气中的氧发生化学反应，一部分化学能使有些反应产物处在激发态，可以发出光来，也有一部分化学能转化成热能，因而这种燃烧过程既产生了光又产生了热。像燃烧这样的化学过程比起前面的简单例子要复杂多了，光辐

射往往是既有化学能直接转换成产物的激发能产生的化学发光，又有化学能转换成热能，导致温度升高产生的热辐射。

### 2.2.2 生物发光

生物发光，实质上也是一种化学发光，不过，它是与生命过程有关的一类化学发光（或称为生物化学发光）。

生物发光是一种早为人类所知的现象。人们对生物发光的认识是从萤火虫的发光及海洋水面的“磷光”——海火开始的。生物发光是一种很普遍的生物现象。有人统计过，在动物类的 25 个门中有 13 个门 28 个纲中都有发光动物，从原生动植物到脊椎动物都有，如鞭毛虫、海绵、海生蠕虫、海蜘蛛与鱼等，但在植物界中只有细菌和高等真菌才有生物发光。能发光的生物不下千余种，但从生物种类总体上来看，它们只占很小的一个比例。

萤火虫是人们早就熟知的发光昆虫。它分布很广，除南、北极外，几乎遍及全世界。萤火虫的主要发光部位是它腹部最后两节的发光器，由三部分组成：发光层、透明表皮及反光层。发光层里有上千个发光细胞，内含两种化学成分：虫萤光素和虫萤光素酶。不同发光生物的虫萤光素都各不相同。图 2-1 中给出了萤火虫的虫萤光素的化学结构。它的虫萤光素在虫萤光素酶的作用下，与 ATP（三磷酸腺甙）和氧一起反应生成和产物。用 E 代表虫萤光素酶，LH<sub>2</sub> 表示虫萤光素，整个反应过程可以表示为：

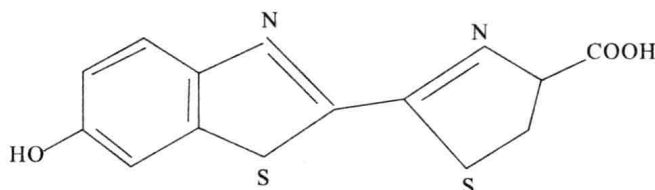
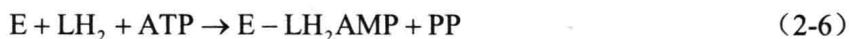


图 2-1 萤火虫的虫萤光素的化学结构

第二步：加氧反应



第三步：激发过程

上述产物放出 AMP 和 CO<sub>2</sub>，形成处于激发态（第一单线态）的酶——氧化虫萤光素络合物 E-L=O\*。

第四步为辐射光的过程，处于激发态的 E-L=O\* 发射一个光子，同时回到基态



上述过程中，化学反应的化学能先转化为产物的激发能，再转化为光能放出来。

萤火虫的生物发光呈黄绿色，典型的发射光谱如图 2-2 所示，为黄绿色光谱区的一个宽阔谱带，谱带的光谱位置依萤火虫的具体种属而稍有差别，发光峰值波长可在 543~582nm 范围内变化。

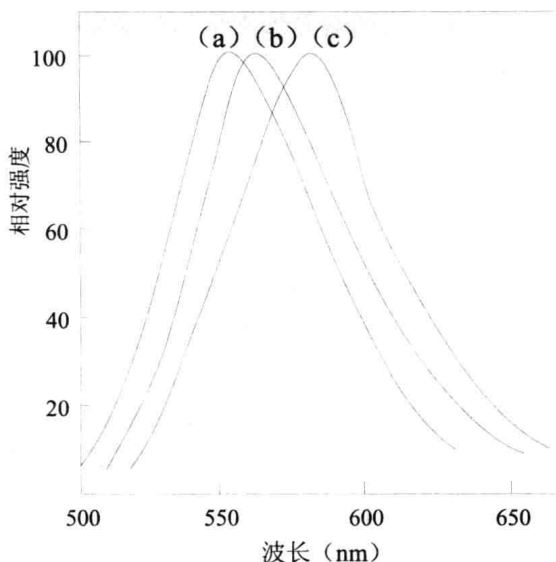
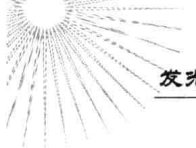


图 2-2 几种萤火虫发光的光谱

一些常见的生物发光都有很高的效率，生物发光的量子产额定义为光子发射数与虫萤光素分子氧化数的比值。对于虫萤光素量子产额可达到  $0.88 \pm 0.12$ 。现在人们已从发光生物体中分离出虫萤光素和虫萤光素酶，人们还成功地合成了虫萤光素，制成了生物光源，可在充满着易爆性气体的矿井中充当闪光灯，也可做成适应水下作业的发蓝绿光的发光灯（蓝光在水中的传播距离大）。

与上述有效的生物发光不同，从细菌到人，所有活的肌体都有微弱的发光，称之为低水平发光。这类发光的研究是由于现代的弱光测量技术——光子计数器的发展而发展起来的，发光光谱范围为  $180 \sim 800 \text{nm}$ ，强度是  $10 \sim 10^4 \text{ hv/s} \cdot \text{cm}^2$ ，量子产额只有  $10^{-14} \sim 10^{-9}$ ，这种发光是与许多生物过程相联系的，如氧化代谢、去毒作用、细胞分裂和死亡、光合作用、致癌作用，甚至生长调节等，是这些过程的一种伴随现象。

因此，生物发光是很普遍的现象，人们已经积累了不少知识。但由于现象的复杂性，目前对它的理解还不很深入。随着科学技术的发展，人类会逐步洞察生物发光的诸多奥秘，这不仅有助于对生命过程的深入理解，也将为开发各种生物发光的实际应用打开更广阔的空间。

### 2.2.3 物理发光

大量有关发光的现象和应用都是采用物理手段来实现激发的，即用物理手段提供能量，使物体中的电子处于激发态。有各种物理激发手段，对不同的物态：气态、液态、固态，多数激发方式都是适用的。而有的激发方式则仅限于特定的物理态，例如，气体放电只适合气态物质。下面，我们将按激发手段分类来讨论各种形式的发光现象。无论是从现象的丰富多彩还是从实际应用来考虑，固态材料都是特别重要的，因而本节的讨论将主要围绕固体的情形来讨论。

#### 2.2.3.1 气体放电发光

这是一种对气体特有的激发方式。当气体中存在电场时，气体中的带电粒子（电子和

离子)就会在电场的作用下加速。如果电场足够强,带电粒子在和气体中的原子或分子碰撞之前就会积聚起足够的能量,这样在碰撞过程中,将使别的原子或分子电离产生新的电子和离子,随后在电场中又重复这样的过程。靠这样产生的许多带电粒子,使原本不导电的气体变得导电了,这就是所谓的气体放电。

在这种过程中,有的原子、分子或离子在碰撞过程中会被激发到高能态,从而发出光来。因而,气体放电总伴随着光的发射。

如果气体气压较低,放电中电子的平均动能比原子或离子的平均动能大得多,因而气体中的碰撞激发过程主要是由被加速的电子产生的,这种过程就可以写成:



当电子动能足够大时,也可能使原子电离:



上述过程中,一种粒子(电子)的一部分动能转变为另一种粒子(原子)的内能,称为第一类碰撞,是一种非弹性碰撞过程。显然,要产生这样的过程,电子的动能不能小于激发能(原子激发态与基态间的能量差)或电离能。

当气体中含有两种或两种以上成分时,激发还可以通过异类原子(或分子)间的共振间接地实现能量传递。初始的状况是原子 A 处在激发态,原子 B 处在基态。如果这两种原子的激发态能级十分接近(能量差  $\Delta E < kT$ ),经过碰撞后,有可能使原子 A 的内能转化为原子 B 的内能,结果原子 A 处于基态,原子 B 处于激发态。这种碰撞通常称为第二类碰撞。过程中的能量差是靠热运动能来补偿的。例如,Ne 气中的放电,电子直接碰撞激发 Ne 原子而得到 Ne 特有的红色的发光。如果气体中再加入 He 气,Ne 原子的激发除了直接碰撞激发,更多的是通过共振能量转移,即气体放电中被激发的 He 原子把能量转交给 Ne 原子,提高了发光效率。图 2-3 给出了这一过程的能级图。常用的 He-Ne 激光器中,就利用了这种过程。

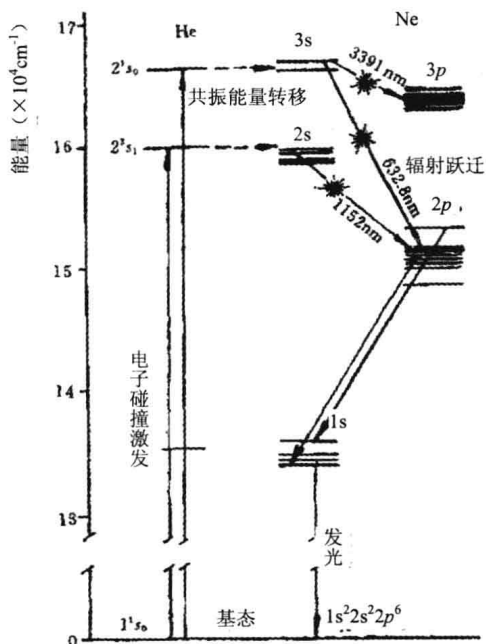


图 2-3 两种气体成分之间的能量传递



产生气体放电发光的可以是中性的原子气体，例如各种惰性气体、金属蒸汽，或它们的离子，也可以是分子气体。因为各种原子、离子、分子都有它们自己特有的能级结构，因而具有一些特有的发光波长。很容易选择合适的发光气体，以获得所需的发光颜色或发光波长。

### 2.2.3.2 液体发光

液体发光的中心是分立的、有特征的发光光谱，它的发光可以用杂质淬灭，例如加碘化钙、银盐等，就可使发光变弱。这类发光体包括纯的液体及溶液。纯液体有芳香族化合物，溶液则既有有机化合物的，又有无机化合物的。利用它可以对很多材料做荧光分析。

### 2.2.3.3 固体发光

固体发光现象十分丰富，在不同激发方式下或在不同应用方向上，有各种不同的表现。发光器件的制作方法及使用条件也是种类繁多，随应用场合而有很大的差别，它们在人类生活及生产中占据越来越重要的地位。固体发光材料工作机理、制备方法、性能品种等方面都在不断扩展，以迎接与日俱增的高科技的新要求。

固体发光材料分为两大类：

#### (1) 有机材料

这主要是芳香族及共扼体系的染料及高分子。这些染料溶于水或其他溶剂中。染料已经长期使用，激光出现后，它又被用来和激光器配合，达到激光调谐的目的，称为染料激光器，可以在某一波长范围内连续改变激光的波长。用八羟基喹啉铝 ( $Alq_3$ ) 等有机分子或 (PPV) 高分子等做成的薄膜电致发光屏，可以在 10V 上下的直流电源驱动时，发出成千甚至上万  $cd/m^2$  的光，而且较容易得到短波光，如蓝光。有机电致发光屏不仅可以用来照明，还可以制作显示屏，是一种很有前途的新一代显示器件。

#### (2) 无机材料

这类材料是固体的，应用面较广，它又分为三类：晶体、粉末和薄膜。

1) 晶体 晶体材料是研究工作中的最好对象，容易对比理论和实验条件，在解释所观察到的现象时不必作过多简化。而且，在某些应用中它又是不可缺少的，如半导体发光二极管、激光器等。

对单晶材料，首先要纯度高，但有时只是纯度高还不行，还要掺杂。杂质可分为激活剂、共激活剂、敏化剂、猝灭剂、惰性杂质等。激活剂是用作发光中心的，如硫化物中的 Mn、Cu、Ag，各种稀土元素等；共激活剂是用来加强激活剂作用的，例如 ZnS:Cu、Cl 和 ZnS:Cu、Al 中  $Cl^-$  和  $Al^{3+}$  离子都是起电荷补偿作用的，因为  $Cu^+$  代替  $Zn^{2+}$  时缺一个正电荷， $Cl^-$  代替  $s^{2-}$  时也正好缺一个负电荷，材料还是中性的，或  $Al^{3+}$  多了一个正电荷，材料也保持中性，这样，激活剂 Cu 才容易进入晶格，浓度变大了，发光才强。敏化剂的作用是吸收能量后，再把能量传递给激活剂。猝灭剂是从发光中心抢走能量的有害杂质，如 Fe、Co、Ni 之类。至于惰性杂质，则是指那些对发光既无益、又无害的杂质。发光强度要高就要求这些有害杂质都要少，然后掺进为一定目的而选择的杂质。但这个作为发光中心的杂质也不能太多，浓度超过一定值后，也可引起浓度淬灭。猝灭剂的含量则不能超过  $1 \times 10^{-5}\%$ 。

掺杂的目的各有不同，或者为获得某种发光颜色，或者为改变材料的电导方式。例如