

编号: (78) 029

内 部

出国参观考察报告

国际发光学会议概况及法国有关
实验室参观纪要

科学技术文献出版社

出国参观考察报告

**国际发光学会议概况及法国有关
实验室参观纪要**

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 2.5印张 64千字

科技新目121—14

统一书号：13176 · 52 定价：0.30元

1979年5月出版 印数：9,000册

目 录

第一部分：国际发光学会议概况	(1)
前言.....	(1)
一、关于激子发光.....	(3)
(一) 主要研究课题概况.....	(4)
(二) 电磁激子和高密度激子的发光.....	(5)
二、关于发光中心.....	(6)
(一) “过热”发光 (“Hot” Luminescence) ^[1]	(7)
(二) 发光中心研究中新实验技术的应用.....	(8)
(三) 电子—声子相互作用.....	(9)
三、关于能量传输.....	(9)
(一) 敏化剂 S—激活剂 A 间的能量传递.....	(10)
(二) 声子协助的能量传递 ^[8,9]	(12)
(三) 关于能量传递的二个新思想.....	(13)
四、关于无辐射跃迁.....	(13)
第二部分：法国有关实验室参观纪要	(15)
一、巴黎第六大学发光实验室.....	(16)
二、巴黎第六大学固体物理实验室.....	(19)
三、巴黎高等师范和巴黎第七大学固体物理研究室.....	(21)
四、巴黎高工凝聚态物理研究所.....	(22)
五、里昂大学国家科研中心所属发光材料物理和化学实验室.....	(28)
六、巴黎第十一大学固体物理研究室.....	(30)
七、巴黎第十一大学直线加速器简介.....	(33)
八、国家科研中心固体物理研究室.....	(33)
九、国家科研中心稀土研究室.....	(35)
十、科研中心固体中的过渡元素研究所.....	(36)
十一、国家通讯中心 (CNET) 电子物理与元件组.....	(37)

第一部分：国际发光学会议概况

前 言

国际发光学会议每三年召开一次。由发光学国际组织委员会组织，委托某一国家筹备。这次会议（1978年）是由法国筹备并在巴黎召开的。会议规模达538人，分属26个国家（其中法国185人，西德87人，日本42人，美国35人，英国31人，苏联22人，荷兰21人，波兰15人，匈牙利12人，中国5人）。各国知名科学家几乎都参加了大会。大会交流了224篇学术报告。其中29篇邀请报告，讲述发展动态或介绍内容集中、工作系统的专题研究，113篇在会上宣读的专题报告（包括我国代表提出的“ $Y_2O_3 \cdot Eu$ 压片及 $ZnS \cdot Cu, Er, Cl$ 薄膜的直流场致发光激发机理，老化及形成过程”），还有80篇以大字报形式交流的报告。

会场设在联合国教科文组织办公楼的几个会议厅，设备完善，有平行口译，可用耳机选听，报告几乎完全是英语，只一、二篇用了法语。专题报告10分钟，邀请报告30分钟，然后讨论5分钟。

法国诺贝尔奖金获得者卡斯特来在开幕式上致词，致词中高度评价了中国代表参加会议，认为这是国际发光学会议中的一件历史性事件。这次会议日程紧凑，秩序井然，安排也很科学。既有正规会议报告，又有个别交谈或小组交流，还有大字报方式给予补充。报告人准备认真，时间控制严格，讨论热烈。

会议强调了有机物及无机物发光的相互渗透，在全体会议上宣读了这两方面都关心的关于元激发态的研究报告，促进互相了解。还注意了同其他学科的渗透，对生物发光、光合作用等问题也提出了一批报告。

会议还把对我国代表团的友好及尊重放到了突出的地位。邀请我代表团团长主持了一次讨论会，并和美、英、日知名科学家见面。“晨报”在报导这次会议时，也特别指出中国代表团的出席。

这次会议的选题范围是有机物及无机物中发光过程的基础及应用研究，特别注意发光的新现象或新应用，但不包括器件工艺。大致分为十三类：

1. 发光中心的结构。
2. 无辐射过程和多声子过程。
3. 共振喇曼散射和共振荧光，过热发光。
4. 能量传递及合作发光。
5. 激子和电磁激子。
6. 高密度激发效应，双激子和激子滴。
7. 均匀及非均匀激发，光子回声。
8. 自旋效应和偏振记忆。
9. 瞬变现象。
10. 场致发光，发光二极管及应用。
11. 生物发光，光合作用。
12. 新材料及非寻常材料，新方法。

13. 发光的新应用。

以下几方面的工作是比较活跃的领域：

(1) 元激发态及其相互作用

元激发态及其相互作用构成发光体从吸收能量到发出光来的中间过程，它们可以决定发光的特征。这样，当被激发电子的能量、自旋、轨道、位置等在发光期内还来不及完成它的弛豫过程时，发光就在一定程度上保留了被激发电子的初始特征。对发光的深入了解必须和对元激发及其相互作用的研究紧密结合起来。会议上的报告涉及到了光及声子，光及激子，电子及声子，激子及声子，光子，激子及声子，电子及磁子，激子及磁子等相互作用。

特别注意了过热发光的研究，尤其是过热发光同散射的区别，同共振散射的区别。采用的方法是对比入射光及出射光的某些主要特征，如能量、偏振、波矢量等。会上提出了各种判据。

Hizhnyakov及Tehver提出，如果发光的位相弛豫时间远小于能量弛豫时间，在位相弛豫之前的发射就是共振发射，而在位相弛豫之后，但仍在能量弛豫过程之中的发射，就是共振荧光中的过热发光部份。Balkanski在GaSe上分析了入射光及发射光的能量及偏振的差别，提出，如果激发态和单个纵向光学声子耦合，激发能量改变了，但入射及出射光的偏振变化小，或者说关联强，这是共振散射。称为纵向弛豫。如果激发态和声学声子耦合，虽然激发能量变化不大，但入射光及出射光的偏振变化大，或者说关联消失，则是过热发光。称为横向弛豫，或位相弛豫 (phase relaxation)。Y. Oka及T. Kushida用线偏振及圆偏振的入射光照射ZnTe，分析次级发射的偏振度。用圆偏振光时，发射光的偏振度取决于自旋弛豫时间 τ_s 及发光时间 t 之比；而用线偏振光时，发射光的偏振度取决于位相弛豫时间 τ_p 与 t 之比。比较 τ_p 及 t ，即可估计在次级发射中散射及发光的主次关系。在ZnTe的光谱中，其LO谱线的 $\tau_p \gg t$ (77K)，说明这里发生过程是相干的，没有改变位相的弛豫过程发生。所以，这一谱线来自共振散射。

这最后一种方法即光泵方法。

会议从发光角度研究激子、电磁激子、激子分子、液滴等的工作报告达50篇。

(2) 关于发光中心的结构的研究，主要是针对某种具体中心，研究中心的周围环境对发光性质的影响。这些工作是和理论计算密切配合进行的。较多的工作是针对着 $3d^n$ ， $4f^n$ ， $4f^{n-1}sd$ ， $5f$ 等过渡元素、稀土元素及镧系元素中心。此外，还有分子中心，原子团及对中心等。

有人报导了首次观察到电荷转移态的发光，在 RPO_4 及 R_2O_2S ($R=Y, La, Lu$) 中 Yb^{3+} 的电荷转移态的吸收在200及300m μ 附近，其发光光谱的两个谱峰相差10,000 cm^{-1} 相当于 Yb^{3+} 的 $2F_{5/2}$ 及 $2F_{7/2}$ 之差。它之所以出现是由于电荷转移态的能量低于吸收边，但又高于4F的激发态，不致因出现共振传递而逸失。

针对施主受主对的发光，分析了零声子线和声子伴线的相对强度，近邻对和远邻对发光的相对强度，零声子线的谱线形状及强度等。关于对中心结构的思想对其他类型发光的研究也发生了明显的影响。会上有不少工作是从对的观点分析中心之间的关系。

研究在应力（如电场、磁场、压力等）作用下发光特征变化的工作逐渐增多。

关于缺陷在发光中的作用，Pennycook等以SEM的电子束激发CaO，MgO中的位错区，发现在密集的腐蚀坑附近发光最强。

关于能量传递，包括多声子参与的能量传递及无辐射过程的工作也是讨论较多的领域。

有人在实验上直接证明了声子参与电子跃迁的过程。低温下红宝石中所含 Cr^{3+} 的发光只有 R_1 线,这时从外界注入一个和两个邻近激发态能量差相当的声子脉冲(波数 29cm^{-1}),则可同时观察到 R_2 线。用此方法观察了反斯托克斯发光。

(3) 实验技术

受到注意的新技术是荧光谱线窄化技术。在非均匀宽化程度很高的情况下,高分辨力的分光技术也无济于事。但用单模激光作光源,则可有选择地只激发那些同类中心,可在很大程度下压低非均匀宽化的宽度。一般采用可调谐激光器,用染料可得到从紫外到可见的光源。这种技术对于无序材料,玻璃等尤其有用。

如果再采用脉冲光及时间分辨技术,就可以得到前所未有的频率和时间分辨率。直接测出均匀线宽 $<10^{-1}$ 甚至 $10^{-3}\text{\AA}$,时间在ns量级的变化。可以直接追踪在ns时间内能量传递的动力学过程,可以研究激发态弛豫的具体途径,还可以分析在ns尺度上的荧光去偏振等现象。

发展了微弱讯号测量技术,如取样积分,锁模放大,光子计数等。

另一种常用的技术是光磁双共振,用它可以得到有关基态及激发态的细致结构,可以分析不同中心之间的互相作用。但是,要注意到顺磁共振谱线的非均匀宽化现象比较严重,甚至达到无法用光学方法检测的程度。

同步辐射加速器作为光源的研究也增多了。在Orsay的直线加速器及储能环上可以得到每秒 10^7 个30cm长的电子束脉冲,除去损失后,在 $1\text{\AA}$,1Sec内可以得到 10^{10} 光子。用它直接测定了半导体的能带结构,研究了真空紫外区的发光。看到激发态之间的跃迁。同时观察到了 H_2 的原子光谱,分子光谱,直至离化能的界限。还研究了固态稀有气体在真空紫外区的光谱。

(4)在材料方面,仍在研究附合化学比的材料,利用大晶胞基质的材料寻找新的闪烁体。固态稀有气体及其掺有等电子(或分子)杂质的系统也有一些工作,即由于它比较简单,易于进行理论分析,而且还可能作为紫外激光物质。染料工作则既和结构研究结合,又与可调谐激光物质有关。关于II-VI族材料,多是从场致发光着眼。Dean研究了P型ZnTe的吸收区附近的发光,意图了解影响电学性质的浅受主的性质及为什么II-VI族材料不能作成两性的原因,认为关键是未找到合适的杂质。

(5)场致发光的研究工作开始注意高场下的发光。发现了薄膜场致发光的存储现象,发光区域限于微米量级的范围,而负阻效应正是来源于这些微区。在发光过程中,这些亮点随时在移动。作者以电影表现了这个现象。Williams在大会总结中评论这类薄膜是一种类似半导体器件的结构,很有希望提高效率及实现存贮等其他功能。

(6)生物发光,尤其是从分子水平上分析致癌物质及光合作用,被认为是这次会议的重要特点之一。

以下就激子,发光中心,能量传递及无辐射过程等问题介绍会议中反映出的进展。

一、关于激子发光

激子是描述材料的一种重要的本征激发状态,其能量范围正相应于发光学关心的范围,与发光各过程都有很密切的关系,直接涉及到激发能的吸收,传递和辐射或无辐射跃迁等过程。

(一) 主要研究课题概况

1. 激子的电子结构和发光

研究激子先要识别激子, 有一类工作就是对一具体材料, 把光谱结构和相应的激子态对应起来。例如有些工作确认了Si中束缚在等电子陷阱上的激子; Se单晶中的间接激子发光; 稀有气体固体中的自陷激子的发光。这都要根据综合的实验分析, 象谱线位置及其强度、寿命、偏振的温度依赖关系, 并结合理论分析来作判断。

有的还进一步把激子态和某原子集团对应起来。例如 CdI_2 中的弛豫激子态被归之于 $(\text{Cd}^{2+}\text{I}_6^-)^{4-}$ 复合分子的激发态。

2. 激子发光的线形

线形反映了激子与晶格的其它激发态及杂质缺陷的相互作用, 是值得研究的。会上有一篇报告分析了分子晶体中, 激子被不均匀的晶格缺陷散射, 引起激子吸收线的不均匀加宽。还有研究芳香族晶体三重态激子吸收线的工作。

3. 激子弛豫过程

这是激子动力学的重要方面。例如稀有气体固体, 利用脉冲、单色同步辐射, 可以激发到一个又一个更高的激发态, 从激发光谱、寿命的测量, 了解了较高激子态到较低激子态的逐级弛豫过程。

4. 能量传递

这是发光现象中很令人感兴趣的一个问题。激子也是途径之一。会上也报导了一些有意思的工作, 例如ZnS杂质发射的激发光谱中激子结构的研究。在掺Mn的ZnS中除了Mn的橙色发射外, 还有一些红色发射带。对于Mn带的激发光谱, 在本征激子吸收波长处呈现为尖峰, 而对于红色带的激发光谱, 那里正是尖锐的凹陷。这直接说明激子吸收的能量传给不同的发光中心时, 行为很不一样。这样的现象对于发光中心的激发机理及其结构都提供了有用的讯息。

这些方面的研究工作一直在不断深入, 使我们对激子的行为和性质有了更多的了解。除了下面还要单独介绍的二个前沿课题, 还应提及以下几点:

(1) 过去研究的激子多半是体内的激子。现在表面激子的研究也多起来了。例如有机晶体蒽的表面激子, 在体内激子荧光的高能边产生二条弱的发射线, 与反射光谱的尖锐结构正相对应。当晶体表面覆盖上一层 N_2 时, 这些发射线和相应的反射线都移向低能一边。这种表面气体层对体内荧光没有影响。

(2) 在碱卤化合物中, 激子与晶格的耦合很强, 因而存在稳定的自陷激子态。其发光有很大的斯托克斯移动。然而在碱卤化合物中也存在稳定的自由激子, 对它们的研究也开始引起人们的注意。这种自由激子与自陷激子态为势垒所分开, 因而自由激子的寿命较长(10^{-9} 秒), 并能在晶体中运动较长距离($\sim 350\text{\AA}$), 把能量传给杂质。会上有二篇报告是分析这种自由激子发光的。

(3) 由上面的介绍可以看出, 有关激子的研究涉及的材料面很宽, 从半导体到离子晶体, 从无机到有机, 还有稀有气体固体, 同位素混合晶体等等。特别值得提出的是光合作用材料叶绿体膜上的工作。用微微秒和微秒激光脉冲激发叶绿体膜, 产生高密度的激子。通过检测膜中叶绿素a分子的荧光来了解这些激子的相互湮灭。在微微秒脉冲激发时, 单态-三

重态相互作用为主。这些现象提供了有关激子动力学和能量传递途径的知识,有助于我们了解光合作用的机制。

(4) 作为一门实验科学,激子研究的进展是与实验技术的发展分不开的,对激子种种行为的了解往往都要用一些先进的独特的实验手段。在研究高密度激子系统行为时,就要用强的激光脉冲来激发。稀有气体固体中的激子,能量都在10eV左右,同步辐射提供了有效的研究手段。再如杂质发光材料,激子发射被很强的杂质发射所掩盖。要观测激子的发光必须采用一些特殊的方法。一种是用分时光谱技术把很快的本征激子发射分出来;另一方法是加上一单轴压力来大大减小杂质发射。这是因为压力引起激子各向异性的扩散,这减少了杂质的俘获几率。

(二) 电磁激子和高密度激子的发光

这是有关激子发光的二个前沿课题。提出了一些新的概念,出现一些新的现象。这使我们对固体中的激发状态和光学过程有更深入的认识。

1. 电磁激子

电磁波与晶体中的横极化波有相互作用。极化波可以是不同起源的。我们这里关心的是激子伴随的极化波。通过这种耦合,把光子和激子连结在一起,这时晶体中既没有普通意义上的光子,也没有普通意义上的激子。这种新的耦合模式的量子就叫电磁激子,它更确切地描述了晶体中相应的激发状态,尤其是在共振区附近。

电磁激子概念的引进,大大改变了对有关激子的光学现象的认识。例如激子发光,过去认为是在晶体内部激子发出光子,接着光子传播到表面发射出去。现在的观点则是,电磁激子的波包传播到表面,然后变成光子射出晶体。

对于这种电磁激子发光现象的机制,人们正在进行深入的研究。有的对GaAs在共振或非共振激发下的零声子线和LO伴线,从理论上和实验上分析了发光线形,指出在晶体表面附近电磁激子能量分布函数的空间不均匀性是特别重要的。有的从理论上指出,电磁激子与声子未达到热动平衡,会导致发光光谱出现一些奇特的性质。而对于薄膜的激子发光和光吸收,表面电磁激子是重要的。

色散关系是表征电磁激子的最基本性质。所谓色散关系就是其能量对波矢的关系。过去直接用实验确定电磁激子色散关系的方法有双光子吸收光谱法和光激发双激子衰减动力学法。新近发展了共振布里渊散射法。这方法对大的波矢特别有用。在会议报告中,有在CdS和GaAs上用此法得到色散曲线的工作,并进而得到二个重要的参数:激子的纵横劈裂能和平移质量。还有人进一步考虑了存在二种激子(重的和轻的)的情况。

由于激子和光子的耦合,在激子吸收区附近晶体的光学性质与经典的双折射理论很不相同,足够好的晶体在低温下会呈现出一系列反常的现象。例如在吸收和色散间的关系上,在吸收不大的地方也能有大的色散,而且在吸收区可以没有反常色散。有人提出了“附加光波理论”,从理论上预言了这些反常现象,近来已在CdS、CdSe、Cu₂O单晶上得到了实验证明。

2. 高密度激子及电子—空穴液滴

在激子密度不高时,它们是单个地存在的。随着激子密度的提高,激子与激子就会束缚在一起,形成双激子、三激子和别的复合体。有些材料在一定温度以下,当激发密度高到一定程度就会出现一种新的状态——“电子—空穴液滴”。那时电子和空穴已不再成对地结合成

激子，而是高浓度的空穴构成了类似于金属中的原子实，而高浓度的电子则构成电子气。

1968年提出“电子—空穴液滴”模型，很快就引起人们很大兴趣，在这次国际发光会议上也是一个重要议题。会上报导了Ge的电子—空穴液滴中的热电子和冷电子的研究。Ge有四个简并的导带。在 $\langle 111 \rangle$ 方向的单轴压力下，一个导带椭球沿压力方向移向低能(α_1)，另三个移向高能(α_3)。对很纯的Ge， α_3 中的电子仍被保留了，这就是所谓的热电子，而 α_1 中的为冷电子。实验中看到这二种电子的发光衰减是不同的。会上还有关于电子—空穴液滴的成核理论，相图，无辐射过程的研究。

电子—空穴液滴在很长时间里只在Ge和Si中被看到。上次国际发光会议谈到的也只是Ge和Si。只是最近，才在别的一些间接带材料，如GaP、SiC、AgBr等上发现电子—空穴液滴。由于这些材料能隙较大，给检测带来很大好处，因为在光谱的可见区有很有效的探测器。这些新成果也反映在这次国际发光会议上。

一个有趣的工作是在GaP中看到形成了单个大尺寸的液滴。与Ge、Si不同，那里只在加了不均匀应力时才能形成大的液滴。而对于GaP，作者认为，在所用的激发条件下，产生的载流子密度超过了液滴中应有的密度，这在能量上是不利的。因而在激发脉冲期间，系统靠着液滴的膨胀来降低其能量。

这方面的工作还可举出GaP中等电子杂质N对液滴发光的影响，SiC多型态中液滴发光的观测。

到目前为止，电子—空穴液滴还只是在间接带材料中看到。直接带材料中究竟是否能存在电子—空穴液滴？会上报告的一些有关CdS、GaAs、ZnSe在强激发下的行为，看来都是想弄清这一问题。

首要的问题是弄清高密度激子系统内的相互作用机理。对高激发的直接带半导体，发射的发光要受受激作用的影响，因而除发射光谱，还必须研究相应的增益光谱。在CdS的一项工作中，作者采用双光子激发来得到均匀的激发，并用一低强度的探测光束。此法减小了晶体不同部分间的影响。从增益和发光光谱的分析可知，激子在Mott密度以下，二种光谱的结构是与激子-激子相互作用和激子-LO声子相互作用一致的。在最高激发密度下似乎开始形成电子空穴等离子体。

关于CdS中看到电子—空穴液滴已在1976年报导过。但这次会上，有人研究了CdS在强激光激发下的受激发射过程。在不同温度，受激发射来自不同的复合过程。他们的增益光谱实验是与上述报导矛盾的。

关于GaAs中形成电子—空穴液滴的可能性问题，会上也有人作了讨论。从增益、透射和激发光谱得出GaAs中电子—空穴等离子体的基态能比自由激子低4.5mev。因而从能量上看，有利于形成电子—空穴液滴。但比较了Mott密度的实验值与EHP的平衡密度，认为至少对有效温度 $T_{eff} > 7K$ ，不能形成电子—空穴液相。

二、关于发光中心

从1978年巴黎国际发光会议可以看出，在发光中心研究方面，各方面都有所进展。下面仅就表现出来的几个趋势作一简述。一是“过热”发光，这是发光和光散射现象的研究相互渗透，相互结合的结果。对理解发光和光散射的本质及其区别有重要的意义。在发光研究和其他学科相互渗透，互相结合也表现在其他方面。二是以激光技术为代表的新实验技术的

大量采用和逐渐普及给发光研究带来了新的动力。三是对发光中心的研究不仅注意到电子而且更进一步注意研究电子和声子的相互作用。

(一) “过热”发光 (“Hot” Luminescence)^[1]

什么是发光? 发光和散射有什么区别? 这是研究发光应该弄清楚的基本概念。发光是超出黑体辐射部分的光辐射, 很容易和热辐射区分开, 而发光和散射则不那么容易区分开。

六十年代初期, 激光技术被用于光散射现象的研究。对共振散射现象进行了大量研究, 理论处理表明, 在共振散射或说共振激发条件下, 在出射光中不仅包含散射光和普通发光, 还有一部份光辐射, 落在喇曼散射线相同的光谱区域, 但是具有和喇曼散射线不同的光谱特性。这部份光辐射就是“过热”发光。散射光, “过热”发光和普通发光一起形成所谓共振二次辐射。经过六十年代中期以来, 十多年理论和实验研究, 对“过热”发光有了比较清楚的了解。

过热发光是电子激发态达到热平衡前从电子激发态的高振动能级或其他子能级(如转动能级)产生的发光。

从热平衡角度来看, 热辐射是整个发光体系处于热平衡时产生的辐射。普通发光是电子激发态内部达到热平衡时产生的辐射。“过热”发光则是电子激发态的内部达到热平衡前的辐射。

从弛豫过程来看, 散射光是在相位弛豫过程中, 出射光和入射光相位相关性丧失前发射的共振二次辐射的一部份。“过热”发光来自于下一个弛豫过程, 即电子激发态达到热平衡前的能量弛豫过程。而“普通”发光产生于激发态弛豫到热平衡之后。

1968年检测到碱卤化物中 NO_2^- 分子杂质中心的“过热”发光, 这是第一轮关于“过热”发光的实验^[2]。

在一定条件下, “过热”发光具有如下特征, 区别于普通发光和共振喇曼散射:^[1]

(1) “过热”发光具有短的弛豫时间, 决定于电子激发态内的振动弛豫时间 τ_{rel} 。在稳定激发条件下, “过热”发光强度很弱, 具有和杂质喇曼散射同数量级的强度, 和普通发光相比, 其强度是普通发光强度的 τ_{rel}/τ_{opt} 倍, τ_{opt} 是激发态寿命。

(2) “过热”发光谱线的移动(从纯电子跃迁频率算起)是电子基态和激发态振动频率的组合。而共振喇曼散射谱线的移动(从激发光频率算起)只决定于电子基态的振动频率。

(3) “过热”发光谱线的相对强度和激发光波长有关。如电子不能被激发到激发态某子能级, 对应于该子能级的“过热”发光线就不能出现。

1978年发光会议上进一步发表了“过热”发光研究方面实验和理论上的进展。

报到了 IK-Se_1^- 和其他一些体系里, 包括一些有机化合物中的“过热”发光, 在 KI-Se_2^- 共振二次辐射谱中, 共振喇曼散射线, “过热”发光和普通发光三个成份同时存在。

用时间关系的共振二次理论, 对几个实际的发光中心模型进行了计算机计算, 结果表明纯电子跃迁谱线是怎样随时间演变形成的。

尽管在许多体系里可以区分共振二次辐射的三个成份, 但是并不是所有的情况下都可以区分三个成份。

例如, 如果相位弛豫时间不是远远短于能量弛豫时间, 也就无法从时间上区分两者。在电子和一个局部振动模相互作用的情况下, 如果考虑到共振能级的调制宽化作用, 可以说在共振喇曼散射线中已经包含着“过热”发光的成份。

在共振激发条件下, 对许多发光体系, 无法从理论和实验上把共振二次辐射的三个成份截然分开, 而只能把它们统一作为共振二次辐射处理。

“过热”发光是经典发光领域的延伸, 成为沟通光散射现象和发光现象的桥梁, 把“过热”发光作为共振二次辐射的一个成份来研究, 有助于深入了解发光和散射的本质及区别。

(二) 发光中心研究中新实验技术的应用

和1975年东京发光会议相比, 一个显著的特点是以激光技术为中心的新实验技术已经从部份实验室采用发展到普及的阶段。

染料可调谐激光器的出现, 提供了从红外、可见到紫外连续可调、带宽小于 $0.01 \text{ \AA}$ 的单色光。带来了高分辨本领的新光谱技术: 荧光谱线窄化技术。这一技术首先在1970年被 A. Sza-bo 用于固体^[3], 然后在1972年被 L. A. Riseberg 用于研究玻璃中的稀土离子光谱^[4]。

在固体中, 由于内应力或结构的无序性, 使得发光中心离子周围的环境有统计涨落, 在许多情况下, 发射谱线和吸收谱线的宽度主要由非均匀宽化宽度决定。用染料可调谐激光器产生的窄带单色光(带宽远小于非均匀宽化宽度)激发, 在中心间能量转移和吸收的饱和可以忽略的情况下, 发射谱线大大变窄, 其宽度主要由均匀宽化宽度决定, 这就是荧光谱线窄化技术。

在玻璃中由于结构的无序性, 非均匀宽化非常严重, 而使用荧光谱线窄化技术, 可以在非均匀宽化宽度内调谐激发具有不同结构的中心, 使得研究玻璃中发光中心的结构, 跃迁几率等随环境的变化成为可能。例如用这一技术研究了 NaBaZn 硅玻璃中 Eu^{3+} 离子周围环境的变化^[5]。

1978年发光会议上发表的有关工作进一步显示这一技术在研究玻璃中发光中心性质逐点变化中的作用。在 Nd^{3+} 掺杂的各种玻璃中测量了所有不同位置的 Nd^{3+} 离子的辐射跃迁几率和无辐射跃迁几率。发现量子效率不是在非均匀化吸收带的中心而是在某一激发波长的极值态到极大。在混合的氟—磷玻璃中发现 Nd^{3+} 离子的周围环境从完全氟化物一直变到完全氧化物, 对 Eu^{3+} 离子掺杂的锂—硼玻璃的研究表明 Eu^{3+} 离子周围氧离子位形在决定光谱性质中起主要作用。

在有机分子中用谱线窄化技术观察到在共振激发条件下 $T_1 \rightarrow S_0$ 的窄化现象, 但是在非共振激发条件下没有观察到明显的窄化现象, 现在发现选择适当的基质, 在非共振激发条件下, 也可以观察到 $T_1 \rightarrow S_0$ 发射的窄化。直接选择激发 $S_0 \rightarrow T_1$ 得到 0.02 cm^{-1} 的均匀宽化的零声子线, 使得由于自旋—自旋相互作用的零场分裂可用光谱方法直接测量。

在晶体中非均匀宽化往往比玻璃中弱得多。在许多情况下, 光谱线的半宽度主要由均匀宽化宽度决定。但是不同结构的发光中心的吸收谱线往往相距很近, 只差几个 $\text{\AA}$ 或零点几 $\text{\AA}$ 。用通常的方法, 不可能将这些中心分开, 而用窄带激光进行选择激发, 就可以选择激发单一的发光中心。用选择激发的方法成功地把来自最近邻 Cr 离子对中心的 24 条发射线从其他 Cr 离子对的光谱线中分开了。选择激发的方法也成功地用于研究 Cu^{2+} , Mn^{2+} 的对中心。

光测磁共振已经成为被广泛使用的研究发光, 特别是激发态的有力手段, 从这次发光会议来看, 它被用于研究晶态、非晶态、无机、有机发光材料。

用光测磁共振研究发光中心结构的一个特殊优点是它能把有关的发射光谱和产生共振信号的杂质中心直接联系起来。例如 ZnSe:P 的红色发射带有两个共振信号, 一个来自施主, 一

个来自受主,这两个信号的光谱关系和红色的发射带一样,因此判定红色发射带的本质是施主受主对发光。

光测磁共振技术的新发展是用脉冲光测磁共振技术实现分时光测磁共振。

应用静液压研究高压下发光性质是实验技术方面的新趋势之一。通过压力对位形坐标模型影响的理论处理可以预测压力导致的发射光谱与吸收光谱峰值的移动,带宽的变化以及零声子线的出现与否等。压力引起不同类型发光中心的发射光谱的不同移动,压力引起相变或发光离子位置变化都可以用来研究发光中心的性质。

另一值得注意的进展是利用同步加速器产生的同步辐射作为真空紫外激发光源。同步辐射已被有成效地用于研究稀有气体固体的发光中心和能级结构。

新实验技术的不断出现和广泛应用必将有力地推动发光中心的研究及整个发光学的发展。

(三) 电子—声子相互作用

对电子—声子相互作用的越来越多的注意也许是发光中心研究进一步深入的一个反映。1978年巴黎发光会议上这方面的工作深入到各种类型发光中心的电子—声子相互作用,包括4f电子的稀土离子发光中心、5f电子的铀离子发光中心、3d电子发光中心、S电子发光中心、施主受主对发光中心等。

对铀盐化合物中铀离子基团的发射光谱的振动结构的研究判断了发光中心的结构。

从声子旁带,可以计算出基质中声子态密度,发光中心离子和基质晶格的耦合。

对施主受主对中心电子—声子相互作用的研究进一步弄清了声子谱中不同部份对发射光谱中不同分量的影响。

和发光中心中声子作用有关的另一重要问题是发光中心内部的无辐射跃迁。

具有宽发射带的发光中心的无辐射跃迁几率由Mott单激活能公式描述。窄发射带的发光中心的无辐射跃迁必须用Kiel多声子过程的公式解释。1975年提出了量子力学单位形坐标模型,它能够统一处理宽发射带和窄发射带发光中心的无辐射跃迁^[6],分别给出Mott单激活能公式和Kiel多声子发射公式。对BaClF:Sm²⁺中无辐射跃迁的研究说明Kiel公式和量子力学单位形坐标模型的适用性。

对玻璃态中多声子过程和分子复合体中多声子过程进行的理论和实验研究表明具有和晶体中多声子过程基本相同的特点。例如,多声子发射几率主要取决于最高能量声子参与的最低级数的过程。

三、关于能量传输

发光过程一般可分成三个阶段,即激发—能量传输—复合发光。能量传输是指发光材料受到外界激发后,直到产生发射光前这段过程中,激发能在晶体中的传输现象。

能量传输是由一系列元过程组成的,这些元过程构成了发光动力学的各个环节,所以关于能量传输的研究常常和动力学过程的研究结合进行。它的中心问题有二:第一是研究在发光的各个环节中能量转换或传递的方式和几率;第二是这些方式和几率受周围条件的影响,包括晶体、掺杂的状况以及实验条件。对这些问题的研究自然涉及到发光效率的变化规律。

换句话说,发光效率是与能量传输过程密切联系的主要物理参量,当然也涉及到发光的弛豫和光谱等物理参量。

几乎所有发光材料都有能量传输问题,例如敏化发光、猝灭、上转换发光、下转换发光、合作和组合发光、载流子运动和激子运动等都伴随着能量传输的问题。能量传输的方式通常有以下几种:即借助光子运动(再吸收)、借助载流子运动,借助激子运动以及借助中心间近场力相互作用(共振传递)的能量传输。在上述能量传输过程中,有时需要声子协助以满足能量和动量守恒定则。

1978年巴黎国际发光会议上,专门讨论能量传输的文章有10多篇,其中有3篇邀请报告。在讨论其它方面问题时,涉及到能量传输的文章则有不少。这里只是选择三个重要方面加以简要介绍,而不是就会议中提到的全部内容一一列举。

(一) 敏化剂 S—激活剂 A 间的能量传递

敏化发光是晶体中能量传输的一种常见的表现。通常把由一种杂质中心吸收的能量(称为敏化中心 S)通过某种方式传输到发光中心(也称为激活中心 A)而发出光来的现象称为杂质敏化。如果吸收能量的就是基质晶格,则称为基质敏化。不管是杂质敏化,还是基质敏化,其能量传输过程仍然是通过光子输运、载流子输运、激子输运和共振传递几种方式进行的。在实际晶体中能量传输往往是比较复杂的,要做具体分析。现将1978年发光会议上反映出来的敏化发光方面的几个主要工作列举如下:

1. S—A 能量传递的分立模型

S—A 能量传递的模型有二种:一种是连续模型^[7],即 S—A 间的距离连续可变,早期的研究根据连续模型可以推导和得到一系列的结果;另一种是不连续(分立)模型,即 S—A 间的距离不是连续的,只能取几个分立的值。1978年会议上主要反映了后者。当有很多个 A 可以被 S 敏化的情况下,用连续模型较合适;而当只有几个 A 可以被 S 敏化的情况下,则用分立模型比较合适。Stevens 等人着重讨论了在几种情况下用分立模型计算出来的发光效率和衰减的公式。

第一种情况是,不考虑 S—S 能量传递,并假设 S 周围只有一个壳层 A,这是最简单的分立模型。若 S 和 A 的分布是无序的,而发光效率 η 符合 $\eta_S + \eta_A = Q$,则可以推导出:

$$\eta_S = Q \sum_{m=0}^n \frac{P_S}{P_S + m P_{SA}} \cdot P_n^m; \quad P_n^m = X^m (1-X)^{n-m} \frac{n!}{m! (n-m)!} \quad (1)$$

$$\eta_A = Q - \eta_S \quad (2)$$

$$\Phi_S(t) = \Phi_S(0) \sum_{m=0}^n e^{-t(P_S + m P_{SA})} \cdot P_n^m \quad (3)$$

式中 P_S 是一个 S 去激发的几率; P_{SA} 是 S—A 能量传递几率; η_S , η_A 分别为 S、A 的发光效率; $\Phi_S(t)$ 是 S 发光随时间 t 的衰减; n 是激活剂位置的数目; X 是被一个激活剂 A 占据的几率。若假设 S 周围有二、三乃至多个壳层 A,则同样可以推导出相应的发光效率 η_S 以及衰减 $\Phi_S(t)$ 。

第二种情况是,考虑 S—S 能量传递,若设 P 为激活剂壳层的数目, P_{SS} 为 S—S 跃迁几率,并用 η' 表示在这种情况下的效率,则根据没有 S—S 跃迁的系统(相当于稀释杂质的情况)中效率 η_S 的计算方法,可以近似地得到:

$$\eta_s' = \frac{\eta_s P_s}{(1 + \eta_T)(P_s + P_{ss})}; \quad (4)$$

式中 $\eta_T = \frac{P_{ss}}{P_s + P_{ss}} \cdot \eta_s + \sum_{q=1}^p \frac{P_{ss}}{P_{SAq} + P_{ss}} \cdot \eta_{Aq}$

这里的 P_{ss} 是指各种 S 围绕 S 情况的一种平均值, 所以 P_{ss} 不仅依赖于 S 的浓度, 还依赖于 S 在晶体中的分布。

2. 符合 S—A 能量传递分立模型的几个实验

(1) 在铝酸 CeMg 系统中 Ce^{3+} — Tb^{3+} 的能量传递

Stevens 等人研究了 $(\text{Ce}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.92}\text{O}_{0.08}\text{MgAl}_{11.13}\text{O}_{19}$ 系统中敏化剂 Ce^{3+} 与激活剂 Tb^{3+} 间的能量传递。将测得的发光效率 $\frac{\eta_{\text{Tb}}}{\eta_{\text{Ce}} + \eta_{\text{Tb}}}$ 随激活剂 Tb^{3+} 的浓度 y 的变化规律

和用不同模型的计算结果相比较得到: 分立模型比连续模型合适, 三壳层分立模型比单壳层分立模型合适。如果壳层数再增加, 对结果也不再有重大影响。此外, 在铝酸 CeMg 系统中掺入激活剂 Tb^{3+} 时, 会使 Ce^{3+} 发光有一快速衰减。对此可用分立模型来解释, 而用连续模型的计算结果却明显地偏离实验结果。

(2) 在铝酸 BaMg 系统中 Eu^{2+} — Mn^{2+} 的能量传递

Stevens 等人研究了 $\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{12}\text{O}_{17}$ 系统中敏化剂 Eu^{2+} 与激活剂 Mn^{2+} 之间的能量传递。由实验测量到的效率 $\frac{\eta_{\text{Mn}}}{\eta_{\text{Eu}} + \eta_{\text{Mn}}}$ 随激活剂 Mn^{2+} 浓度 y 的变化规律和用连续模型及分立模型计算出来的结果十分相近, 其原因是由于最近邻的 S—A 距离 ($3.5\text{\AA}$) 比临界距离 R_c 小得多。可是对敏化剂发光的衰减规律, 却得到截然不同的结果。实验结果与用分立模型的计算结果符合得较好而与用连续模型的计算结果符合得不好。由此可见, 对这一种系统, 虽然在效率的变化上不能区分连续和分立模型, 然而在 S 的衰减上却能显出分立模型的优越性。

(3) Eu^{3+} 激活的含氧钨酸盐中的能量传递

J. A. W. Van der Does de Bye 等人研究了 Eu^{3+} 激活的 Y_2WO_6 和 Gd_2WO_6 系统中敏化剂 W^{6+} 或它的氧分子离子与激活剂 Eu^{3+} 间的能量传递。为了避免热效应, 在 $<180^\circ\text{K}$ 下测量了 S 和 A 的发光效率以及 S 的衰减随 Eu^{3+} 浓度的变化。根据分立模型, 若考虑二个 A 壳层, 计算得到效率和衰减规律与实验结果一致。而如果用连续模型, 则两者偏离较大。

3. S—A 能量传递的过程

敏化发光的能量传输过程一般讲不只是 $\text{S} \rightarrow \text{A}$ 的传递, 往往还存在 $\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{A}$ 或者 $\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{A} \cdots$ 等的传递过程。J. Th. W. de Hair 研究了 $\text{Y}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}-0.005\text{Bi}^{3+}-0.005\text{Dy}^{3+}$ 系统中从 S 到 A 的能量传递过程。他观察到一种新的能量传递过程, 即从敏化剂 S (包括 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 或 Pb^{2+}) 经过 Gd^{3+} 再到激活剂 A (包括 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 或 Mn^{2+})。无论 A 在系统中的浓度多么低, 这种传递方式总是十分有效的。测量了直接激发 Gd^{3+} 和激发 S 时, Gd^{3+} 和 A 发光强度之比, 得到两者的比相同的结果, 这就从实验上证明了上述能量传递过程的存在。计算了从 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ 能量传递的临界距离 R_c 为 $7.5\text{\AA}$ 。根据 Dexter 公式还计算了 Gd^{3+} 离子光学吸收 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 振子强度的值, 得到的结论是, 能量传递是由于偶极子和四偶极子的相互作用。

(二) 声子协助的能量传递^[8,9]

激发能量在空间的传递通常要求晶格振动(声子)的协助,用以补偿位置间的能量失配。协助的声子可以是单声子,或双声子、或多声子;传递的形式可以是辐射的或无辐射的;传递的方式可以是共振的或非共振的。

单声子协助的辐射传递如图1所示。考虑可以产生能量传递的二个位置1和2,假设最初位置1处于激发态而位置2处于基态,经过能量传递后二个位置的状态反过来。根据这一辐射传递过程动力学方程,可以计算出传递速率

$$W_{E_1}(E_2 - E_1) = 2.2 \times 10^{-4} T \text{秒}^{-1} \quad (5)$$

(T的单位为K)

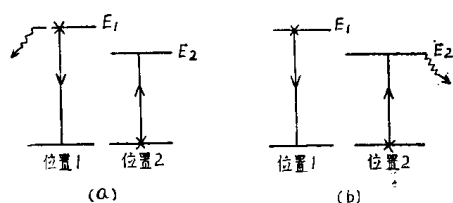


图1 单声子协助的辐射传递示意图

- (a) 在位置1发射声子
- (b) 在位置2发射声子
- × 表示初始电子占据情况
- ~→ 表示声子发射
- 表示光跃迁

将这一结果应用到红宝石时和实验结果不符合。

作者着重讨论了双声子协助的无辐射和辐射的能量传递,如图2所示。当杂质浓度在中等以上时,位置1和2之间的能量传递取决于交换耦合和多偶极子耦合如图2(a)和(b)所示,这时无辐射过程占优势;当杂质浓度低时,位置间的能量传递主要靠光子,如图2(c)和(d)所示,这时辐射过程占优势。由于光子能够在相当长程内传播,所以这种传播的有效性取决于样品的大小和光子被截获的几率。通常声子协助的辐射传递速率和杂质浓度无关。根据能量传递速率方程,可以计算出红宝石的传递速率

$$W_{1c} = 8/\pi (\tau_R^{-1} \hbar) (\hbar \Delta \nu_{E_{inh}}) \Delta \nu_{E_{ph}} / (\Delta E_{12})^2 \quad (6)$$

式中 $\nu_{E_{inh}}$ 是 $\bar{E}$ 到 4A_2 不均匀线宽; τ_R 是辐射寿命; $\Delta \nu_{E_{ph}}$ 是 $\bar{E}$ 能级在单位时间间隔内双声子诱导的光学线宽; ΔE_{12} 是等于声子能量的能量失配,将实验数据代入公式后得到辐射传递速率

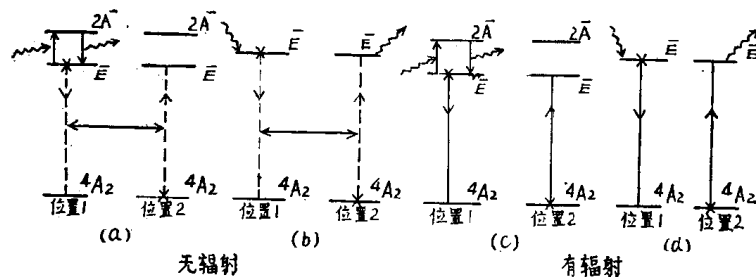


图2 双声子协助的无辐射(a)(b)和辐射(c)(d)能量传递示意图

$$W_{1c} = 1.1 \times 10^{-2} \exp(-42/T) \text{秒}^{-1} \quad (7)$$

这一结果和红宝石的实验结果符合得相当好。作者还利用 Monte Carlo 对一维和三维的计算方法,计算了在偶级子耦合情况下发射光谱的时间依赖。

(三) 关于能量传递的二个新思想

Dexter 提到了关于能量传递过程的二个新思想: 即有 OH 键向模式 (OH Stretching Mode) 的合作传递和光生伏特电池的敏化。

1. 有OH键向模式的合作传递

能量传递中的一种主要机构是原子或分子间诱导的多偶极矩的相互作用, 这种多偶极矩产生光吸收和光发射。虽然这种多偶极矩在三价稀土离子的可见光跃迁中贡献是很小的, 但仍然可以观察到这些离子间直接的合作传递现象的很多实例。在OH键向模式 (约 3500cm^{-1}) 中诱导的偶极矩可和稀土离子的感生偶极矩相近, 可以期望在OH⁻和稀土离子间观察到合作现象。M. Stavala 曾对一系列稀土加OH系统的几个过程估计了跃迁几率。将计算的结果和实验作了比较。

2. 光生伏特电池的敏化

在半导体表面上, 一个被激发的原子或分子可以通过能量传递, 在半导体内有效地产生电子和空穴对。如果这个半导体具有Schottky势垒以收集空穴, 又在阳极收集电子, 这样就有可能敏化光生伏特效应。根据这一思想, Dexter 提出一个建议, 在附有电极的非常薄的半导体薄膜上, 涂上一层有机分子的混合物, 以吸收单态波段的入射光 (例如日光)。在一个合适的混合物内, 单态激子可以产生扩散长度大于涂敷层厚度的两个三重态激子。如果需要的话, 在半导体表面上可以提供俘获激子能量的分立的杂质陷阱。由于能量传递是短程的, 在半导体表面附近将要产生一些电子空穴对。由于没有应用动量守恒, 所以间接带材料也完全适用。估计整个结构可以用增加强度和防老化的透明材料来加以保护。这种器件可能的优点是: 量子效率增大, 减少所需要的半导体的量以及增大在匹配入射光和半导体光响应上的灵活性。

四、关于无辐射跃迁

在发光学研究中, 早就提出了影响效率和引起热猝灭的无辐射跃迁问题, 例如复合发光过程中的外部猝灭, 使发光效率随温度而变化。分立发光中心的内部猝灭则从夫朗克-康登原理, 位形坐标等模型中找到解释。

在1978年发光会议上有关无辐射跃迁的报告超过十篇, 人们重视无辐射跃迁研究, 因为它影响发光的效率, 又是基本弛豫过程之一, 通过它可以了解电子与晶格之间的相互作用, 电子能谱和能级结构等。

无辐射跃迁的过程中, 电子将能量传给晶格, 它有多种途径, 就发光领域而言, 可以是: 发光中心的热猝灭; 局部能级俘获载流子; 发光中心将能量传给猝灭中心, 较长波波长发光中心的再吸收, 俄歇复合等等。D. V. Lang等^[12]研究GaAs中深能级对少数载流子俘获截面时, 认为位形坐标的振动, 线性地调制束缚载流子的势阱深度。在俘获载流子之前, 能级深度平衡位置在禁带一半以上, 当温度升高时, 振动足够大, 能级跨入导带俘获电子, 俘获之后晶格的平衡位置立即改变以致留下被俘获的载流子处在高激发振动态, 然后发射声子。

当电子将能量交给晶格之后, 晶格进入振动激发态, 当它回到平衡态时发射声子, 发射声子有两种模型:

(1) 多声子发射:

多声子发射 (MPE) 是最常见的声子发射形式。Lang^[10]认为它在半导体深能级中起主要作用, 用容谱法 (Capacitance Spectroscopy) 测量了 GaAs, GaP 中深能级载流子的俘获截面 σ 与温度 T 的关系, 可以写作

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\infty}{KT}\right)$$

证明这种深能级俘获载流子时出现多声子发射。

在1978年国际发光会议上, R. Reisfeld研究了硫属化物玻璃中稀土离子荧光, 它的强度比氧化物玻璃高100倍, 因为它有高的辐射跃迁几率和低的多声子跃迁几率。这种性质是由于稀土离子和周围介质有很强共价关系, 并且这种玻璃具有较低的声子能量。

Yu. E. Perlin 研究稀土离子掺杂的离子晶体的无辐射跃迁, 在这个系统中晶格振动声频支的声子密度很小并且离子和晶格之间的相互作用很弱。因此认为无辐射跃迁是由于多声子衰减, 其中包括一个声频声子和一个以上的光频声子。

Struck和Fenger用量子力学单位形坐标 (QM SCC) 研究发光的热猝灭, 认为所有的核坐标具有相同声子的能量 $\hbar\omega$, 给出了单 $\hbar\omega$ 模型的跃迁率。

(2) 声子发射的分立模型:

R. Englman^[11]分立 (discrete) 模型运用于电子和声子的相互作用与某些分立的局部振动有关的情况。Lang认为半导体中浅中心具有靠近的空间激发态, 当电子被逐级俘获时, 在这些能级之间声子是单个或一束束地被发射。

A. Haug 研究电子—空穴滴的无辐射过程指示在间接带半导体材料中, 由于要求能量的波矢(动量)守恒, 俄歇复合过程不容易出现, 但是在电子—空穴滴的条件下, 电子密度非常大, 另一方面声子助长俄歇复合过程发生, 因此电子—空穴滴的无辐射过程主要是俄歇复合。

无辐射跃迁过程中有声子发射出来, 样品及其周围的气体被加热可以直接测量, 有两种测量方法:

(1) 超导热辐射测量计 (Bolometer)^[12]

利用金属电阻在超导温度附近急剧变化的特性来测量无辐射跃迁。在抛光的样品上镀上200Å厚的铅膜, 两端引出电极, 光脉冲聚焦在样品上, 由于无辐射跃迁使样品温度上升而改变了金属膜电阻, 从而测出无辐射跃迁。

(2) F. Auzel 等在1978年发光会议上报导用光声谱 (Photoacoustic Spectroscopy) 研究自激活微型激光器的无辐射跃迁。固体吸收电磁波以后产生无辐射跃迁发出热使周围气体变热, 光照是脉冲式的, 因此有一个周期性的空气压力的变化作用在灵敏的电麦克风上, 再通过积分放大器, 测出无辐射跃迁。

本文中除注明之参考文献外其它材料均引自1978年巴黎国际发光会议文摘。

参 考 文 献

- [1] K. Rebane, P. Saari J. L. 16 (1978) 223
- [2] V. V. Hizhnyakov, K. K. Rebane, I. J. Tehvar. 《Light Scattering Spectra of Solids》p. 513 proceedings of the International Conference, 1968 Ed. G. B. Wright
- [3] A. Szabo phys. Rev. Lett, 25 (1970) 924
- [4] L. A. Riseberg phys. Rev. Lett, 28 (1972) 786