

第一章 概论

1-1 发光现象

“发光”即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它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)，这就是在激发(Excitation)即外界作用停止后发光不是马上消失而是逐渐变弱，这个过程也称为余辉(afterglow)。这个延续时间长的可达几十小时，短的也有 10^{-10} sec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^{-14} sec。不过， 10^{-10} sec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。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= 10^{-15} 秒)。而测到的发光弛豫时间短到皮秒(ps= 10^{-12} 秒)的例子已不在少数。

过去，常把在激发时的发光叫做荧光(Fluorescence)，而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仍没有严格的区分，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，分子从单态(singlet)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)，简称为 PL。这是用光激发产生的发光。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。九十年代初，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，整夜都能很容易地看得见。而过去几十年，普遍使用的长余辉材料则都是ZnS: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，以至化学反应中的激发态过程，光生物过程，等等。如果发光是相干的，即激光，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)，简称为CL。这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，材料因此发出强的发光。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。

七十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，因为它们亮度极高。目前市场上仍然有产品。

电致发光(Electroluminescence), EL。用电场或电流产生的发光，最初译成**场致发光**，故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 p-n 结而发光。这已是家用电器上不可缺的元件，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，这是夹在两个平行板电极之间的薄层材料所产生的发光。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。八十年代后期，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 p-n 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。这是交流薄膜所不能比拟的。它又极容易得到全色，因此不久的将来可能成为液晶的竞争对手；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，市场上已经有美国科达公司出产的装着有机彩色显示屏的数字摄像机出售。

放射线发光(Radioluminescence), RL。这是各种射线如 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。

化学发光(Chemiluminescence)。这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，下面举出其中的一部分。

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。其它许多激光物质的探索也是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

这是一种微型的、利用电致发光原理制成的激光器件。电流通过 p-n 结，从一边向 n 型注入空穴，在 n 型一边向 p 型注入电子，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，目前普遍用的是1.04微米的波长。20世纪末，一个日本公司研制成寿命在10,000小时以上GaN 类型的激光器，波长在500nm以下。CD和VCD的信息密度在不久的将来一定会成倍地提高。光纤通讯目前以向较长波长发展较为有利。半导体激光器的变型也是集成光路所需的光源。

1-3-3. 照明光源

发光材料广泛用于各种荧光灯。这是规模最大的应用。全世界照明用荧光粉的产量以千吨计。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、电致发光屏等等，则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二三十流明/瓦（红光）的水平，也就是白炽灯效率两倍左右的水平。同时还已攻克了三色发光的难关。以致有人提出，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。而用做管制交通的指示灯，则已在多处实现[Bergh, A. 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的和广泛的。为了代替笨重的真空显像管和显示管，自七十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，并已成为手提电脑不可或缺的部件，但有机EL薄膜显示屏不久也会有商品。它是主动发光，有广大的视角，受外界温度影响小，反应快（微秒级，液晶为毫秒），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用于室外大屏幕电视。在纽约，矗立于时代广场的NASDAQ商业大厦有一个面积1000m²以上的大彩色显示屏，是用一千八百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帜，

从总的价格而论,即包括灯价也包括消耗的电费,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程度。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(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巾中进行,也可以在固体中进行。后一种情况如是复杂多功能的,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等,都包括在里面。

1-3-7. 发光和物质的微观物理过程

发光展示物质的微观物理过程。它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,并不完全,其中有的并不属于固体发光范畴。

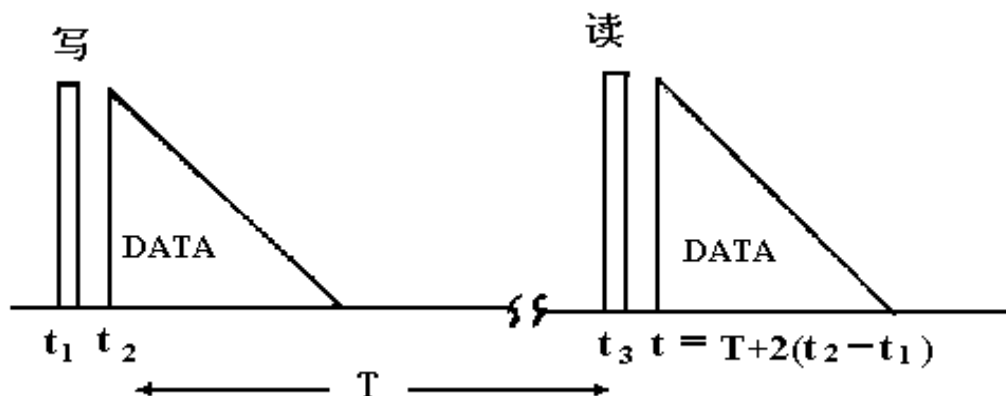
- (1) 研究固体的激发, **退激发**(deexcitation); 这里包括固体作为一个整体以及分散在固体中的杂质离子这两种实体的激发和退激发。涉及能量在固体中的传递和转化;电子和晶格的相互作用;辐射和无辐射(non-radiative)过程等。
- (2) 研究分子的能级和结构,中心原子和周围原子的相互作用,电子态和振动态的耦合。
- (3) 研究固体中的杂质和缺陷的结构和能级; **元激发态**(elementary excitation)如**激子**(exciton)、**电磁激子**(polariton)、**极化子**(polaron)、**声子**(phonon)等的运动;**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**(photon echo),**灼孔**(hole burning)效应,**超辐射**(superradiation)等。这里说的光学弛豫不同于发光的弛豫,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变化的情况 [J.D.Maccomber 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；它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。也是检测半导体中痕量杂质不可缺少的手段，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是一种不可或缺的手段。

上面举出的对微观物理过程的研究多是纯基础性的。但常常有这种情况，即在研究基础问题的过程中，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)的研究涉及到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二到三个数量级。根据当前的技术，光盘的存储密度的极限为 10^8bit/cm^2 量级，而利用所谓的光频畴（灼孔）或光时畴（光子回波）[注 1, 2] 的存储技术，有可能将此极限提高到 $10^{10} - 10^{11} \text{bit/cm}^2$ 。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。

[注1] 光子回波——光子回波最先是指晶体（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。如下图所示。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。

[注 2] 灼孔效应（也有人翻译为烧孔效应）——当激发光的波谱带非常窄而其强度又非常大，以致大多数同类离子都被激发了，在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，第四章第一节（4-1）还会论述到。

参考资料：

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