



发光材料

主讲：刘波

同济大学 物理系

第二章 发光物质对激发能的吸收

提纲

2.1 概述

2.2 基质晶格对吸收的影响

2.3 离子能级图

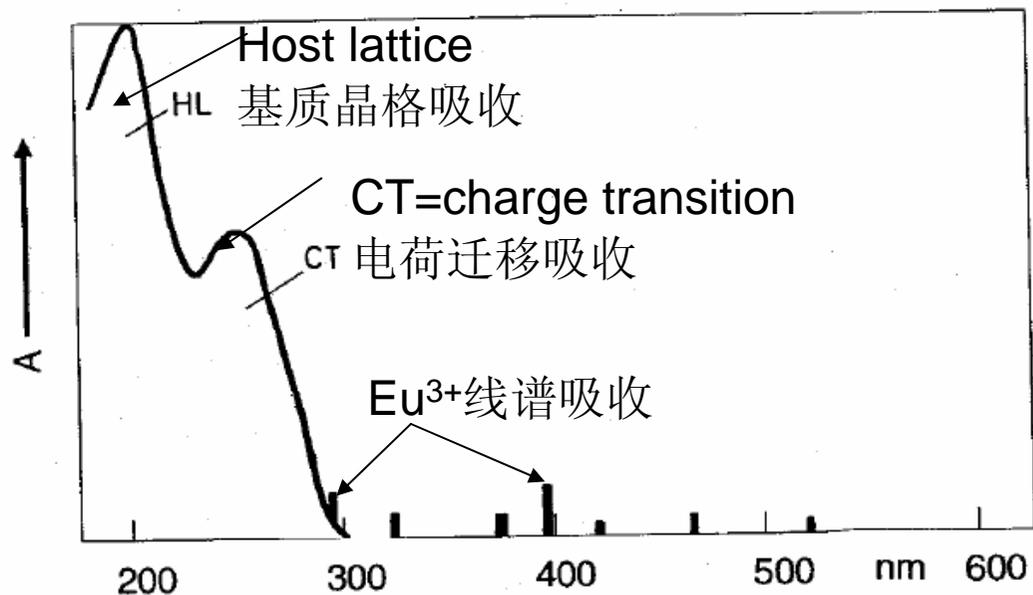
2.4 基质晶格吸收

2.1 概述

材料发光必须先吸收能量

电子束，射线等也可以产生吸收和发射，但紫外线的吸收可以精确的调节激发波长和能量，观察到吸收的细节。

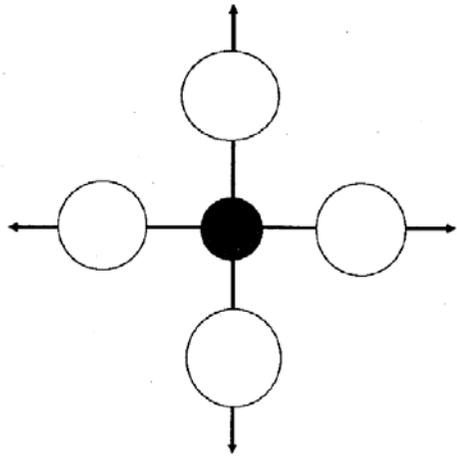
本章介绍材料对紫外光的吸收过程。



三种吸收特征
 带谱: HL, CT吸收
 线谱: Eu^{3+} 吸收

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的吸收谱
 横坐标波长 (nm) ; 纵坐标相对强度

位形坐标模型 Configurational coordinate model

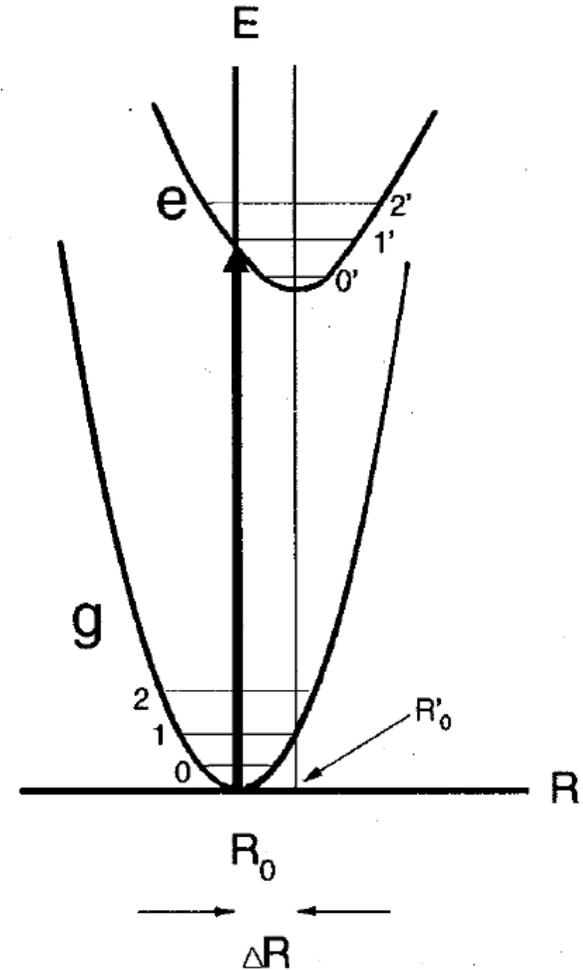


平面配合物对称拉伸示意图
黑色为金属离子
白色为配位离子

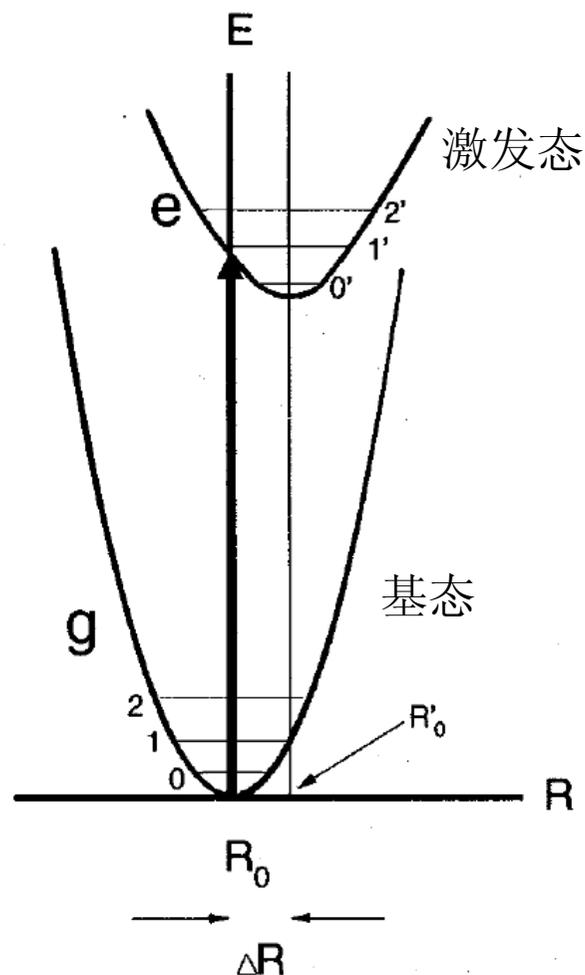
位形坐标模型：位形坐标模型是关于电子和离子晶格振动总能量与离子平均位置（用一个坐标表示）相关的物理模型。用来解释发光中心激发、发射与晶格作用的定性理论模型。

位形坐标：设离子的平均位置用 z 表示，采用简谐近似，在某个电子状态下离子的势能（离子晶格振动能）可以表示为：

$$E = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$$



偏离中心 R_0 的回复力为：
 $F = -k(R - R_0)$



按照量子力学

简谐振子的能量表示为：

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$$

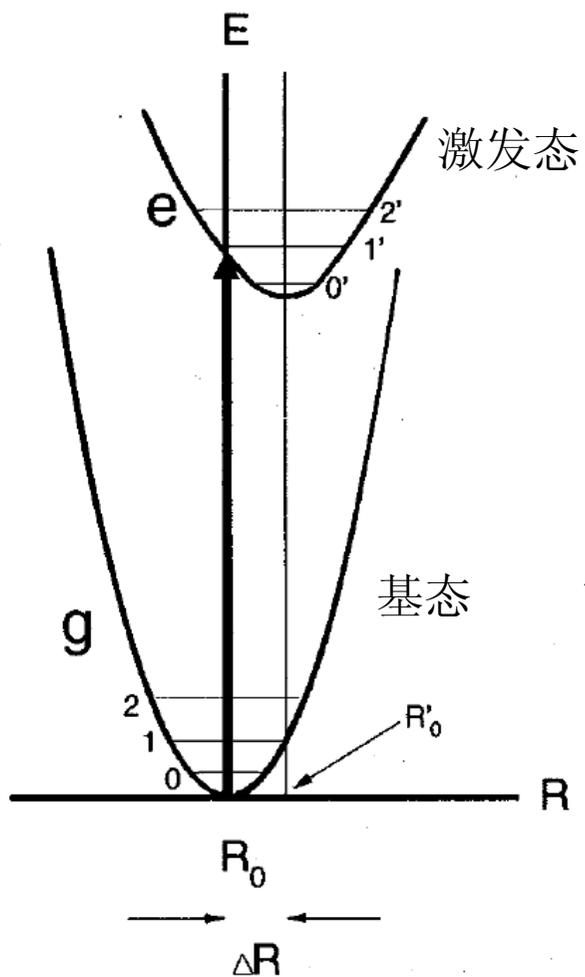
$$v = 0, 1, 2, \dots$$

ν 振子频率

基态和激发态的位形抛物线形状有差别，最低点也不同。即 k ，与 R_0 不同。

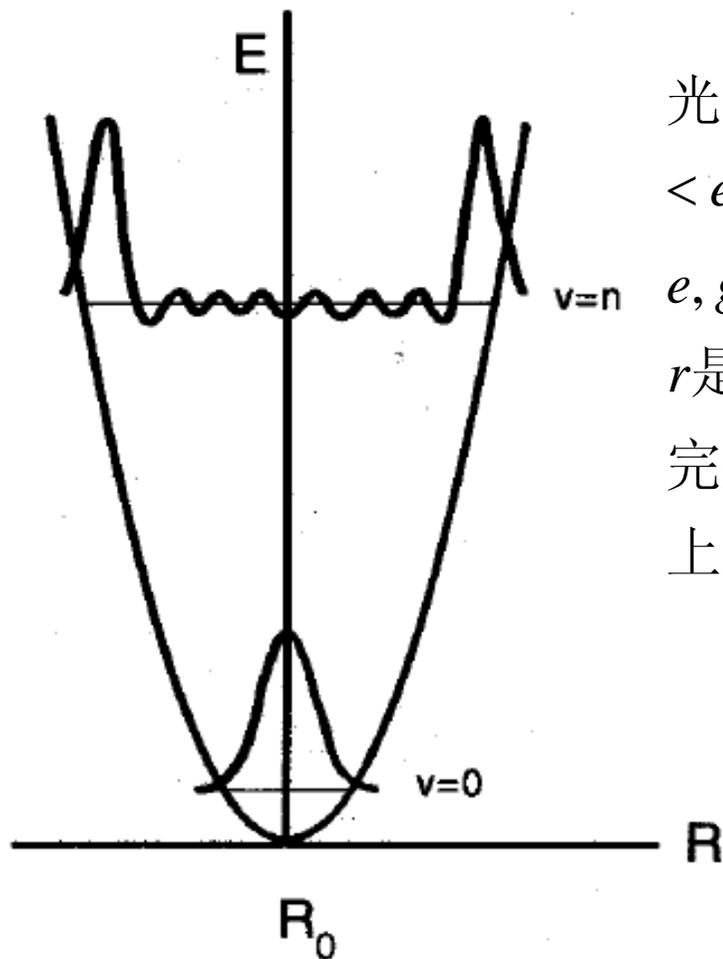
这种差别来源于基态与激发态与晶格的作用不同。 $\Delta R = R'_0 - R_0$

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$$



光学吸收跃迁是垂直的。

因为电子的激发时间很短，电子的运动比核快很多，激发结束的瞬间系统的位形没能来得及发生变化。



光学吸收跃迁几率

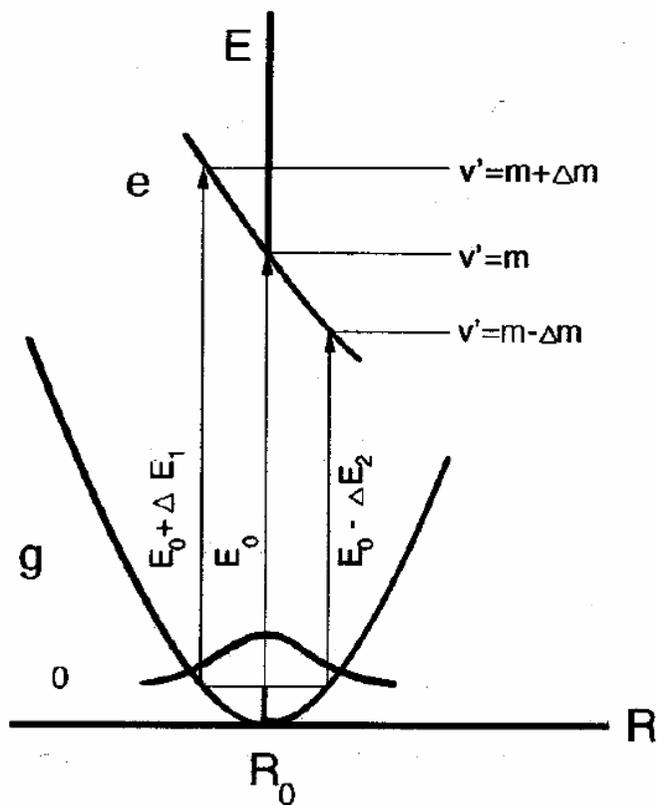
$$\langle e | r | g \rangle \langle \chi_{v'} | \chi_v \rangle$$

e, g 分别是激发态和基态的波函数

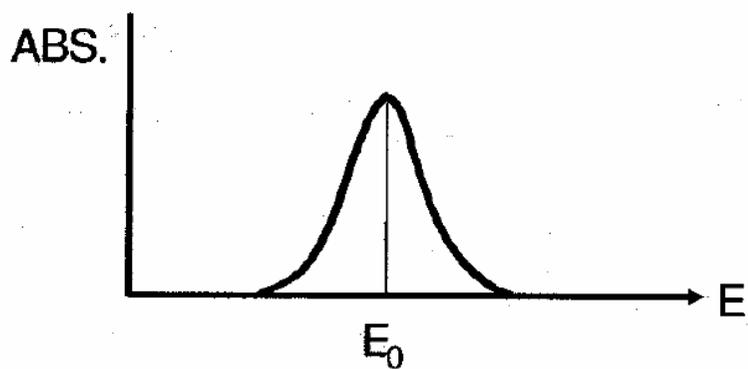
r 是电偶极跃迁算符, χ 是振动波函数

完整吸收谱需要对所有 v' 求和

上式左边决定跃迁几率, 右边决定吸收谱形状

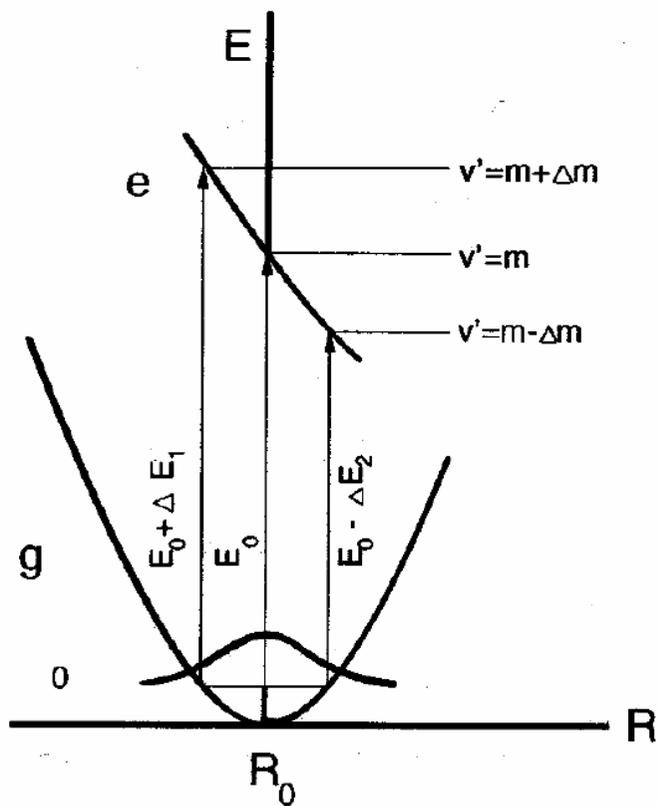


基态 R_0 处 ($v=0$) 的振动波函数最大，有着最大的吸收跃迁几率。基态偏离 R_0 处 ($v>0$) 也会产生吸收跃迁，但几率降低。这样导致吸收谱具有一定的宽度。 R_0 处对应的吸收能量为 E_0 ，则抛物线左侧和右侧对应能量分别高于和低于 E_0 。



吸收谱的宽度取决于基态和激发态抛物线最低值 R 的差值 (ΔR)。如果两个抛物线的最低 R 值相同 ($\Delta R=0$)，则吸收为线谱。这种跃迁叫做零振动跃迁或零声子跃迁。

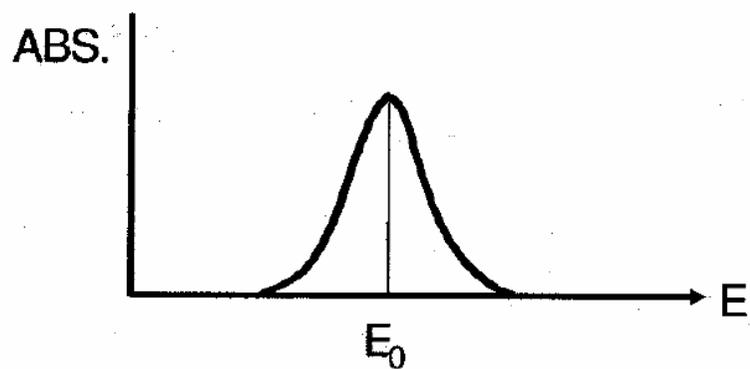
位形坐标与对应的吸收谱



如果 ΔR 越大，则吸收谱越宽；
如果吸收谱越宽，反映 ΔR 越大

- $\Delta R = 0$ 弱耦合；
- $\Delta R > 0$ 中等耦合；
- $\Delta R \gg 0$ 强耦合。

耦合：电子与晶格振动相互作用
 ΔR 反映了这种耦合的强度。



位形坐标与对应的吸收谱

跃迁矩阵元 $\langle e | r | g \rangle$ 代表的 g, e 态之间的跃迁，通常还需要满足选择定则。

➤ 两个重要的选择定则：

1. 自旋选择定则：不同自旋态之间的跃迁是禁戒的。
($\Delta S \neq 0$)

2. 宇称选择定则：对于电偶极跃迁，相同宇称之间的跃迁是禁戒的。例如：d壳层内部组态跃迁，f壳层内部组态跃迁，d态与s态之间跃迁都是禁戒的。

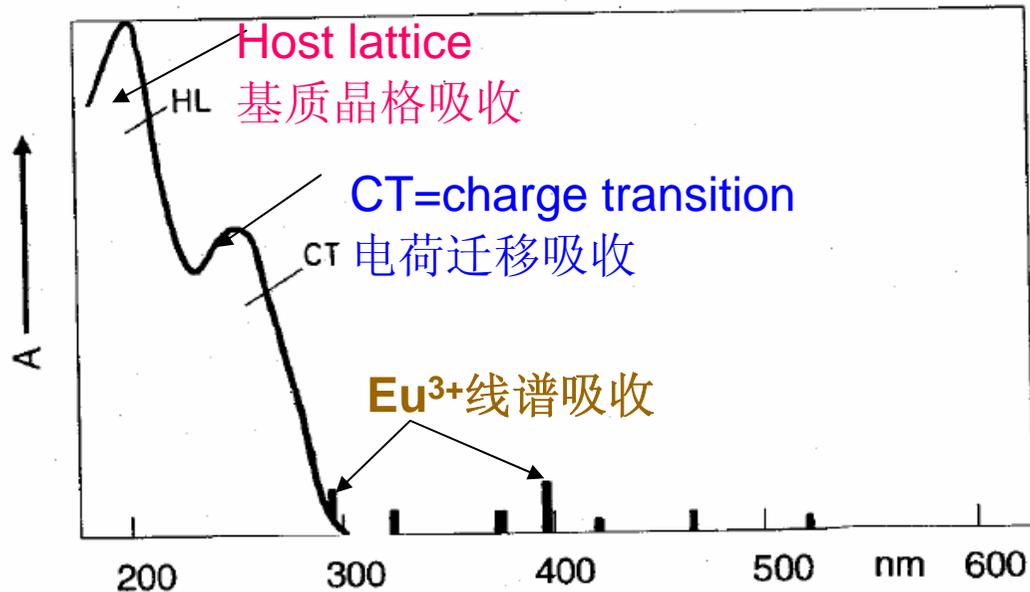
对于磁偶级和电四级，正好相反，跃迁必须发生在相同宇称之间，但它们的强度都很弱。

$\sum l_i$ 为奇数则为奇宇称，为偶数则为偶宇称

➤ 以上选择定则在孤立的原子光谱中是严格成立的，但是在固体中，在一定条件下，这些选择定则不是严格的，有很多时候会被打破，产生一定强度的跃迁。

例如：

1. 自旋轨道耦合
2. 电子—声子耦合
3. 晶格场畸变



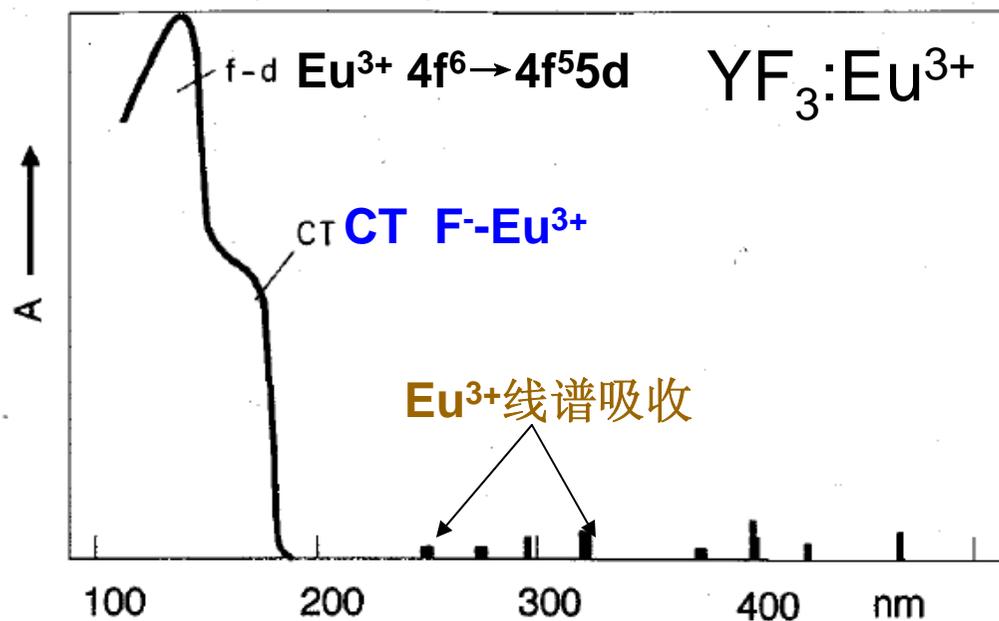
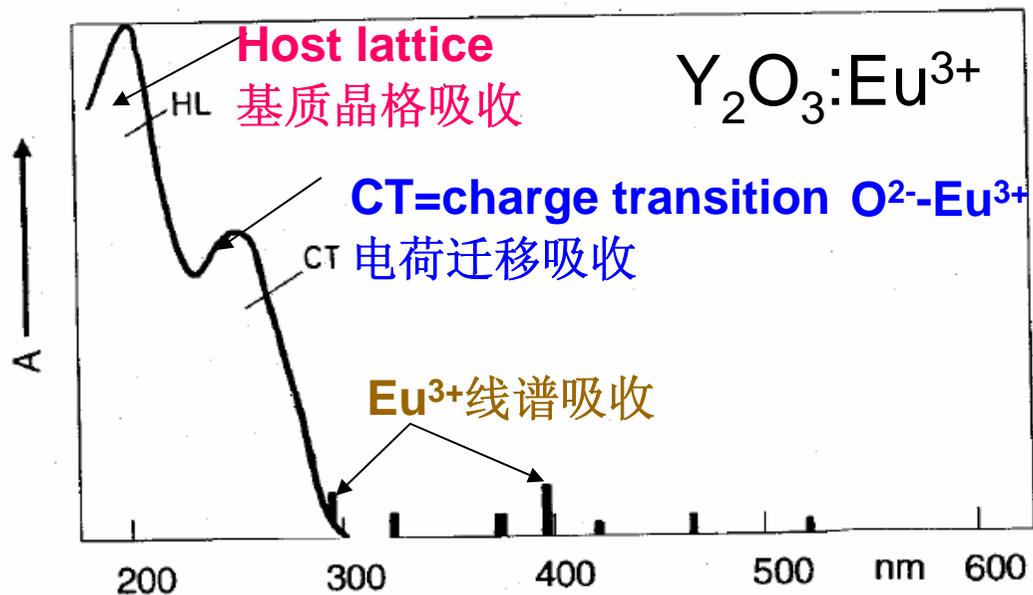
Eu³⁺特征吸收：较弱，线谱
 原因：掺杂浓度低（1%左右）
 属于4f⁶电子组态内跃迁：
 1. 宇称禁戒的跃迁，强度弱。
 2. $\Delta R=0$ ，因此是线谱

基质吸收：谱宽，最强
 表明其基态与激发态差别大（ ΔR 大）
 Y₂O₃的能带结构表明：
 最高占据态（价带顶）：O 2p
 最低非占据态（导带底）：O 3s和Y 4d

电荷迁移吸收：宽，强
 Eu³⁺-O²⁻之间电荷转移，导致吸收。
 一个电子从O²⁻跳到Eu³⁺。
 ΔR 大，跃迁强度不受选择定则约束。

2.2 基质晶格对吸收的影响

- 基质晶格对发光中心会产生重要影响；
- 相同的发光中心在不同的基质材料中表现出不同的吸收和发光行为；
- 认识基质对发光中心的影响，可以为我们预测发光行为起到重要的指导作用。



$YF_3:Eu^{3+}$ 和 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 吸收谱比较

1. $YF_3:Eu^{3+}$ 中，在所测量范围类没有出现基质吸收带，事实上它位于更短波长处。
2. $YF_3:Eu^{3+}$ 中，也有电荷迁移带吸收， $F-Eu^{3+}$ ，但是它所对应的波长（150nm）比 $O^{2-}-Eu^{3+}$ （250nm）短，即能量更高。
3. $YF_3:Eu^{3+}$ 中，出现了 $Eu^{3+} 4f^6 \rightarrow 4f^5 5d$ 吸收，位于140nm。
4. 两种材料都出现了 Eu^{3+} 的4f组态内的跃迁，均为线谱，并且谱线位置比较接近，因为4f电子受到全满壳层5s和5p的屏蔽，受晶场环境影响较小。

不同基质中影响给定中心吸收谱的因素:

- **共价性**——共价性增加，导致电子轨道更加弥散，电子间的相互作用减小，电子能级间的跃迁能量向低能方向移动。该现象叫做电子云扩散效应。

表: Bi^{3+} 和 Gd^{3+} 在不同基质中跃迁吸收能量

Bi^{3+} [9]		Gd^{3+} [10]	
Host lattice	$^1\text{S}_0 - ^3\text{P}_1$ (cm^{-1})*	Host Lattice	$^8\text{S} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ (cm^{-1})**
YPO_4	43.000	LaF_3	32.196
YBO_3	38.500	LaCl_3	32.120
ScBO_3	35.100	LaBr_3	32.096
La_2O_3	32.500	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	31.925
Y_2O_3	30.100	GdAlO_3	31.923

↓ 共价性

* lowest component of the $6s^2 \rightarrow 6s6p$ transition

** lowest transitions within the $4f^7$ shell

Bi^{3+} 的6s和6p电子位于离子的最外层，电子云扩散效应明显，随着共价性增加，跃迁能量显著降低。

Gd^{3+} 的4f电子受到外层电子5s和5p的屏蔽作用，电子云扩散效应不是很显著，随着共价性增加，跃迁能量略微降低。

同样道理，对于电荷迁移吸收，随着涉及到的两个离子的电负性的降低（即共价性的增强），电荷迁移所需要的能量则降低，电荷迁移吸收带向低能方向移动。

表：Eu³⁺在不同基质中电荷迁移吸收带的峰值能量

Host lattice	Maximum Eu ³⁺ CT (10^3 cm^{-1})
YPO ₄	45
YOF	43
Y ₂ O ₃	41.7
LaPO ₄	37
La ₂ O ₃	33.7
LaOCl	33.3
Y ₂ O ₂ S	30

不同基质中影响给定中心吸收谱的因素:

➤ **晶场**——由周围离子形成的静电场。

1. 影响光吸收和光发射的波长

例如: Cr_2O_3 Cr^{3+} 绿色

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ Cr^{3+} 红色 (红宝石)

2. 产生光谱的劈裂。

不同基质 → 不同晶场 → 不同劈裂

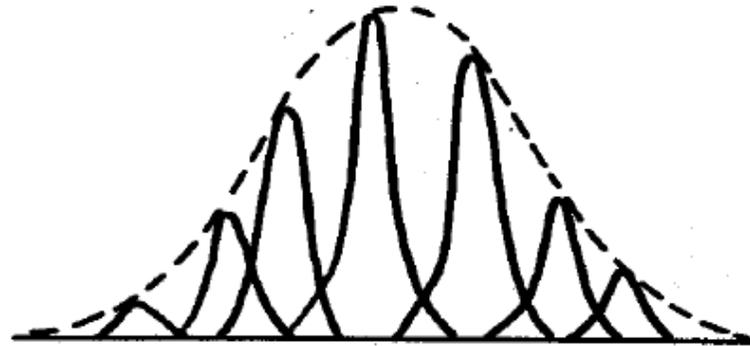
通过对光谱劈裂的观测可以推导中心所处晶场环境

不同晶场导致的光谱增宽

➤ 非均匀增宽 inhomogeneous broadening

来源：中心离子所处的环境不同。

例子：不同的替代格位，表面格位与体内格位的不同，玻璃体中更加无规则的格位。



图：非均匀增宽光谱，每种格位形成一个谱带，不同谱带位置不同，虚线是实验观察到的吸收谱。

2.3 离子能级图

2.3.1 过渡金属离子 (d^n)

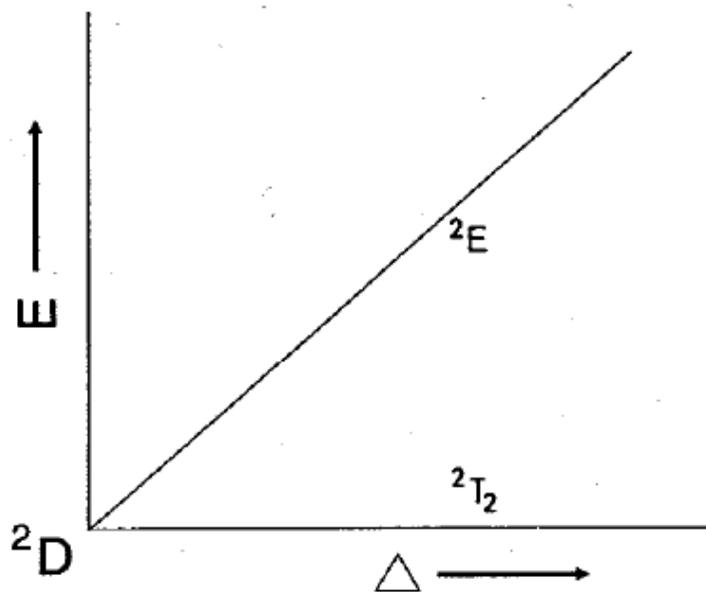
过渡金属离子有不满d壳层 d^n ($0 < d < 10$)。
考虑d电子的相互作用和晶场作用，可以通过计算获得Tanabe-Sugano能级图。

自由离子能级，光谱项标为：

$2S+1L$ ， S 总自旋量子数， L 总轨道角动量量子数
 $L=0(S), 1(P), 2(D), 3(F), 4(G)$ 等。

晶场能级光谱项标为： $2S+1X$ 。

$X=A$ (非简并)， E (两重简并)， T (三重简并)。



最左边 2D 是自由离子能量
 Δ 是晶场强度
 随着晶场的作用， 2D 分裂成为两个能级 2E 和 2T_2 ，产生 ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ 跃迁。能量通常位于可见区，因此很多三价过渡金属离子晶体是有体色的。

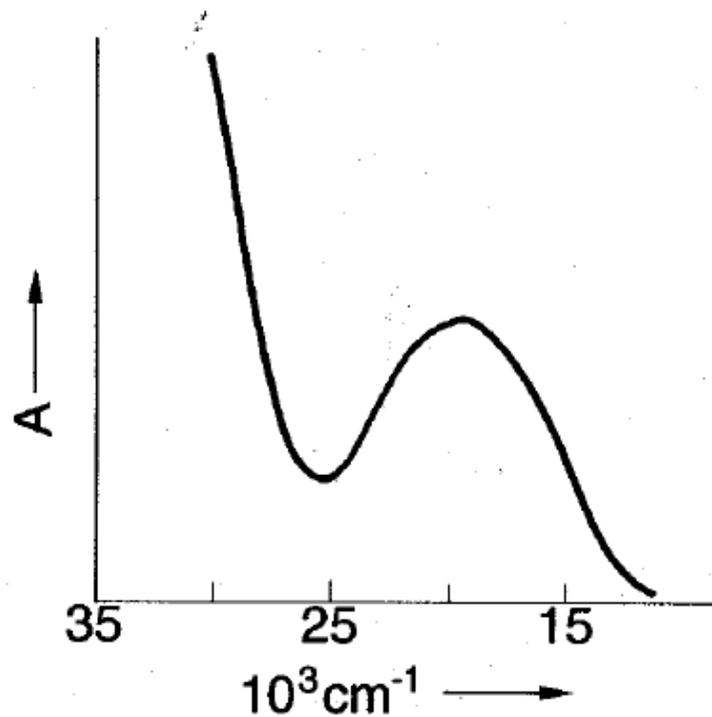
d^1 构型在八面体晶场中的能级图

5d间的跃迁属于宇称禁戒。

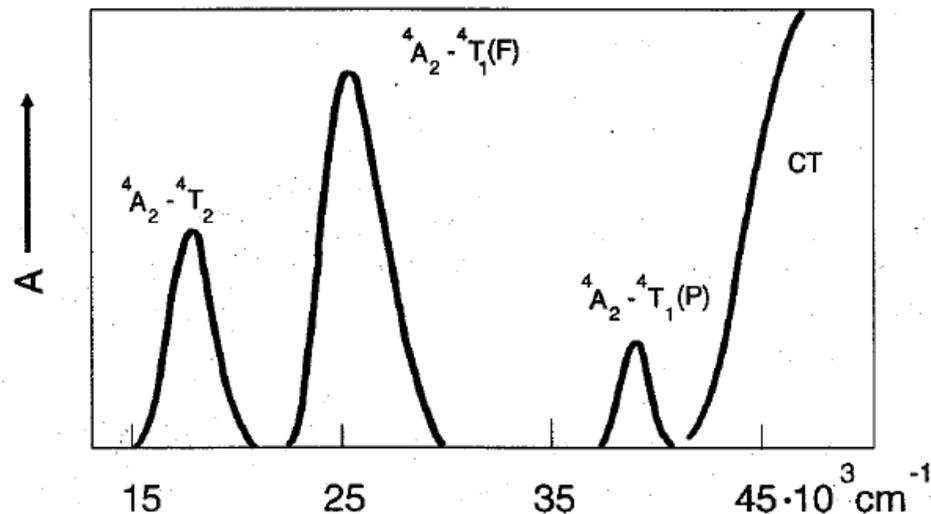
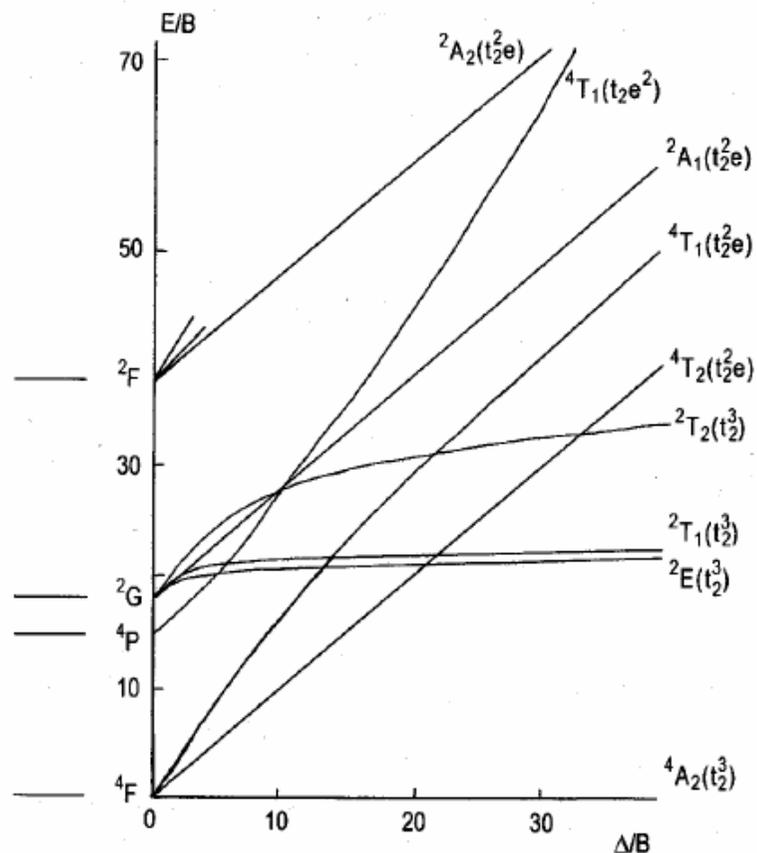
宇称禁戒可以被部分打破通过：

1.八面体晶场：电子-声子耦合。效果较弱。

2.四面体晶场：没有对称中心，部分相反宇称波函数与d态波函数混合。效果较强。



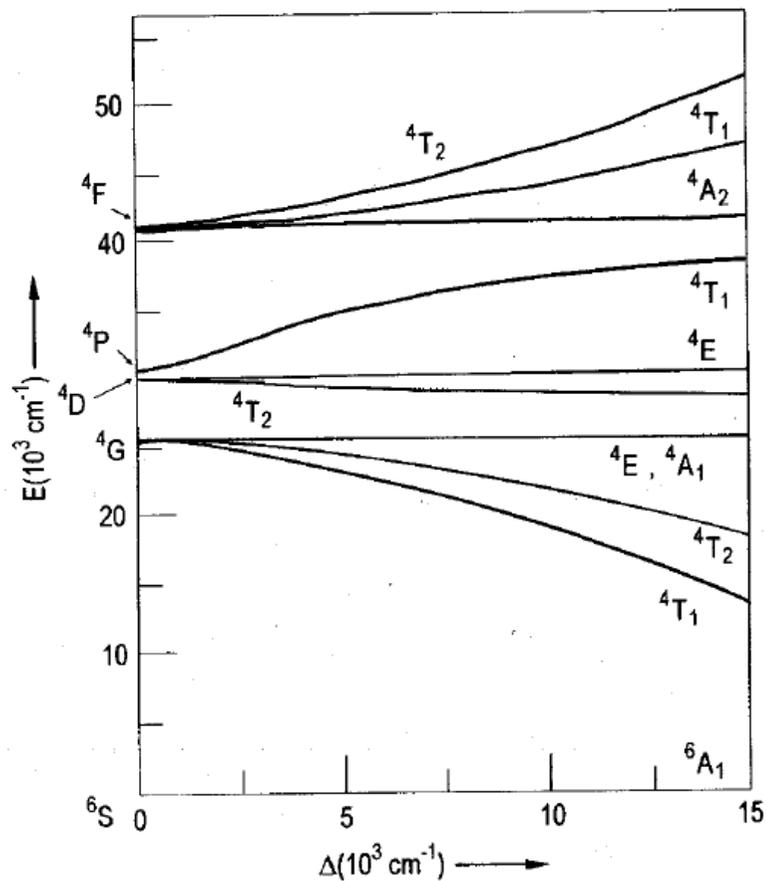
图：Ti³⁺(3d¹)在水溶液中的吸收谱，
20000cm⁻¹的吸收峰来源于²T₂ → ²E 跃迁
紫外吸收来源于电荷迁移跃迁



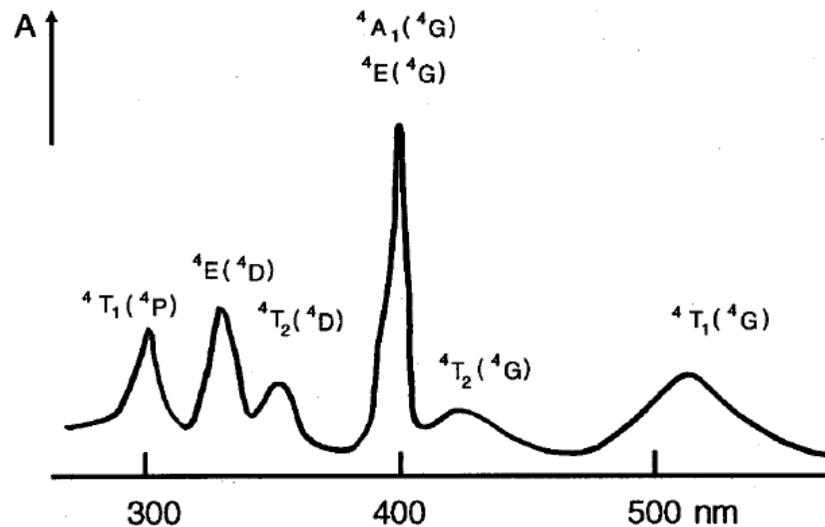
Cr³⁺在氧化物中的吸收谱

图：d³构型的Tanabe-Sugano能级图。
最左边是自由离子能级，右边是晶场能级，
E和Δ大小采用电子间的排斥参数表示。

Cr³⁺(3d³), 基态为⁴A₂
按照自旋选择定则：
只有⁴A₂ → ⁴T₂, ⁴T₁(⁴F), ⁴T₁(⁴P)
是允许跃迁。
宇称禁戒，部分打破，吸收较弱



图：d⁵构型的Tanabe-Sugano能级图。
最左边是自由离子能级
右边是晶场能级



MnF₂吸收谱

所有跃迁都是自旋和宇称禁戒的。
然而可以观察到自旋6重态到自旋4重态的跃迁。

${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ 和 4E 锐线； ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 和 4T_2 较宽

4A_1 和 4E 与 6A_1 起源于同一构型 $\Delta R=0$ ，
即基态与激发态在晶场作用下能量线
平行。表现为线谱。

${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 和 4T_2 源于不同构型 $\Delta R \neq 0$ ，表
现为带谱。

2.3.2 过渡金属离子 (d^0)

YVO_4 , YNbO_4 , CaWO_4 都是非常重要的发光材料, 它们在紫外区的吸收又强又宽。其中 $\text{V}^{5+}(3d^0)$, $\text{Nb}^{5+}(4d^0)$, $\text{W}^{6+}(5d^0)$ 跃迁涉及氧到 d^0 离子的电荷迁移。

电子从氧的非键轨道激发到 d^0 离子的反键轨道。

基态与激发态的键能差别很大, $\Delta R \gg 0$, 属于强耦合。因此表现为宽谱。

吸收谱的波长位置取决于:

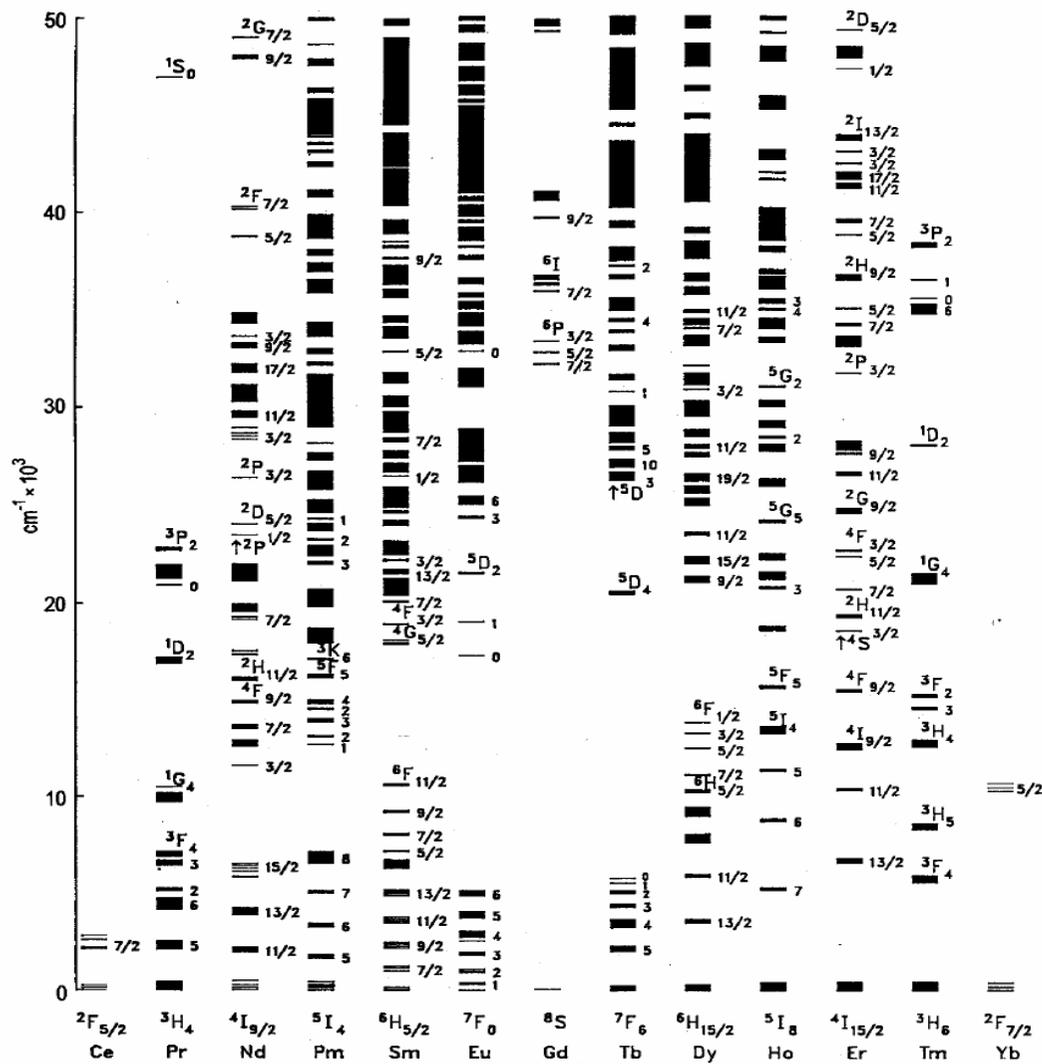
$d^1 \rightarrow d^0$ 的电离势; 配位数及其本质; 晶体中离子的相互作用。

吸收峰位	CaWO_4	CaMoO_4	Ca_3WO_6
波数/ 10^3cm^{-1}	40	34	35
波长/nm	250	290	280

2.3.3 稀土离子 ($4f^n$)

稀土	原子组态	三价离子4f电子数
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	2
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	4 放射性
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	5
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	6
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	7
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	8
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	9
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	10
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	11
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	12
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	13
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	14

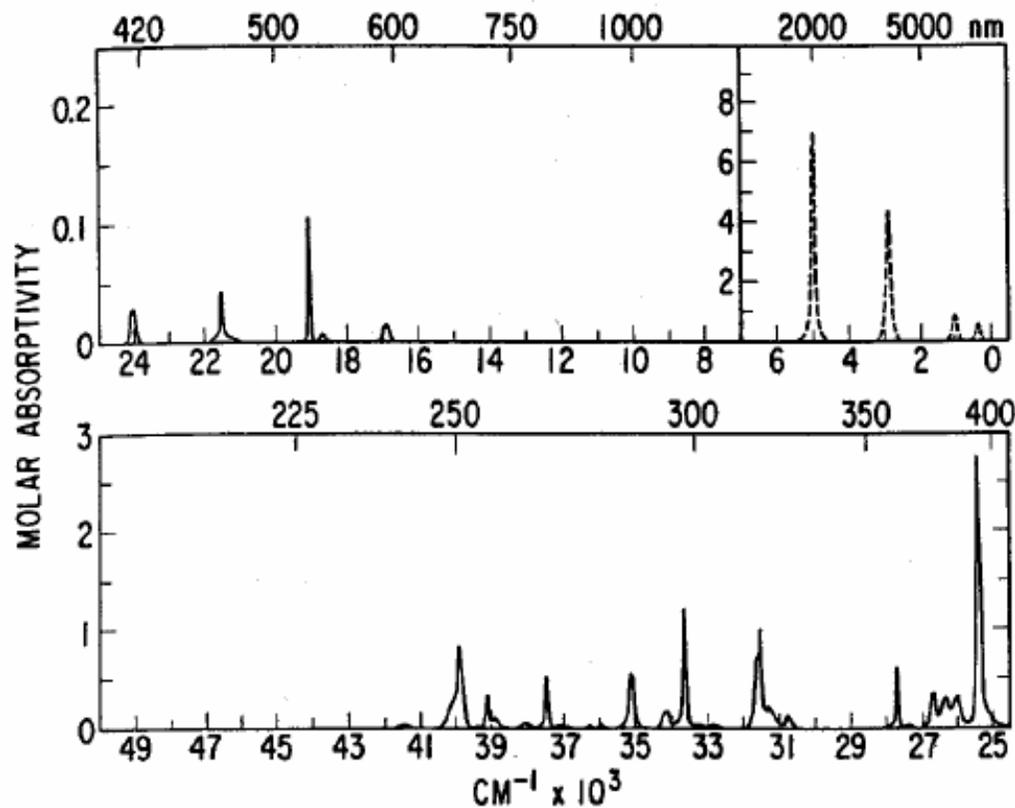
Xe 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶



三价镧系稀土离子的特点:

1. 镧系稀土离子具有不满的4f壳层电子（除了Lu），4f电子可以形成大量的能级，可以产生丰富的光跃迁。
2. 三价稀土离子被外层 $5s^2$ 和 $5p^6$ 屏蔽，因此4f壳层电子受到晶场的影响很小。

三价镧系离子 $4f^n$ 电子组态能级图

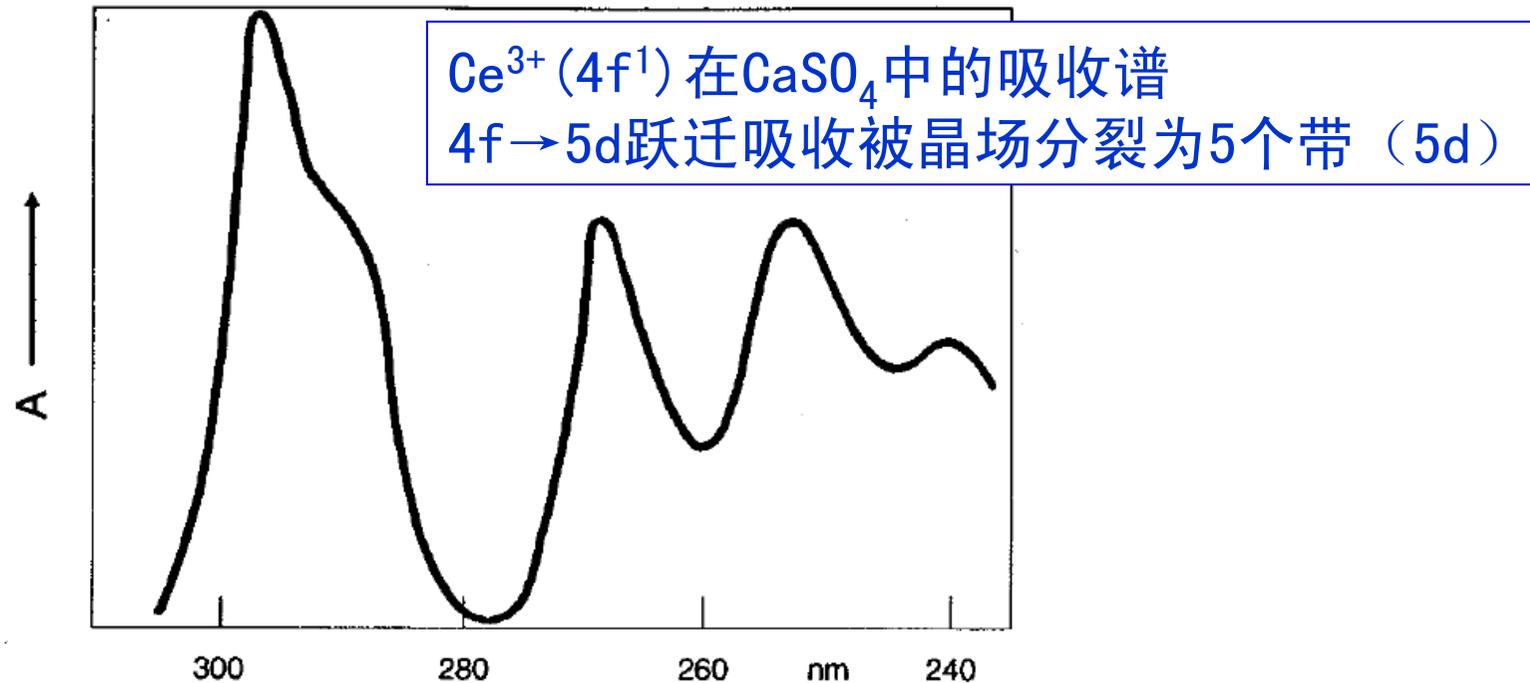


Eu³⁺在溶液中的吸收谱

$\Delta R=0$ ，锐线谱；吸收系数很小

稀土离子4f组态能级的宇称相同，对于自由离子，其电偶极跃迁属于宇称禁戒的；然而在晶场中，如果没有处在反演对称中心，那么宇称选择定则被打破（因为会有部分相反宇称的波函数如5d混入4f），可以产生强度较大的跃迁。

2.3.4 稀土离子 ($4f \rightarrow 5d$ 和电荷迁移跃迁)



➤ 电荷迁移跃迁 $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$, L 是配位体

➤ $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 跃迁

两种跃迁都是宽带, 因为 $\Delta R \neq 0$

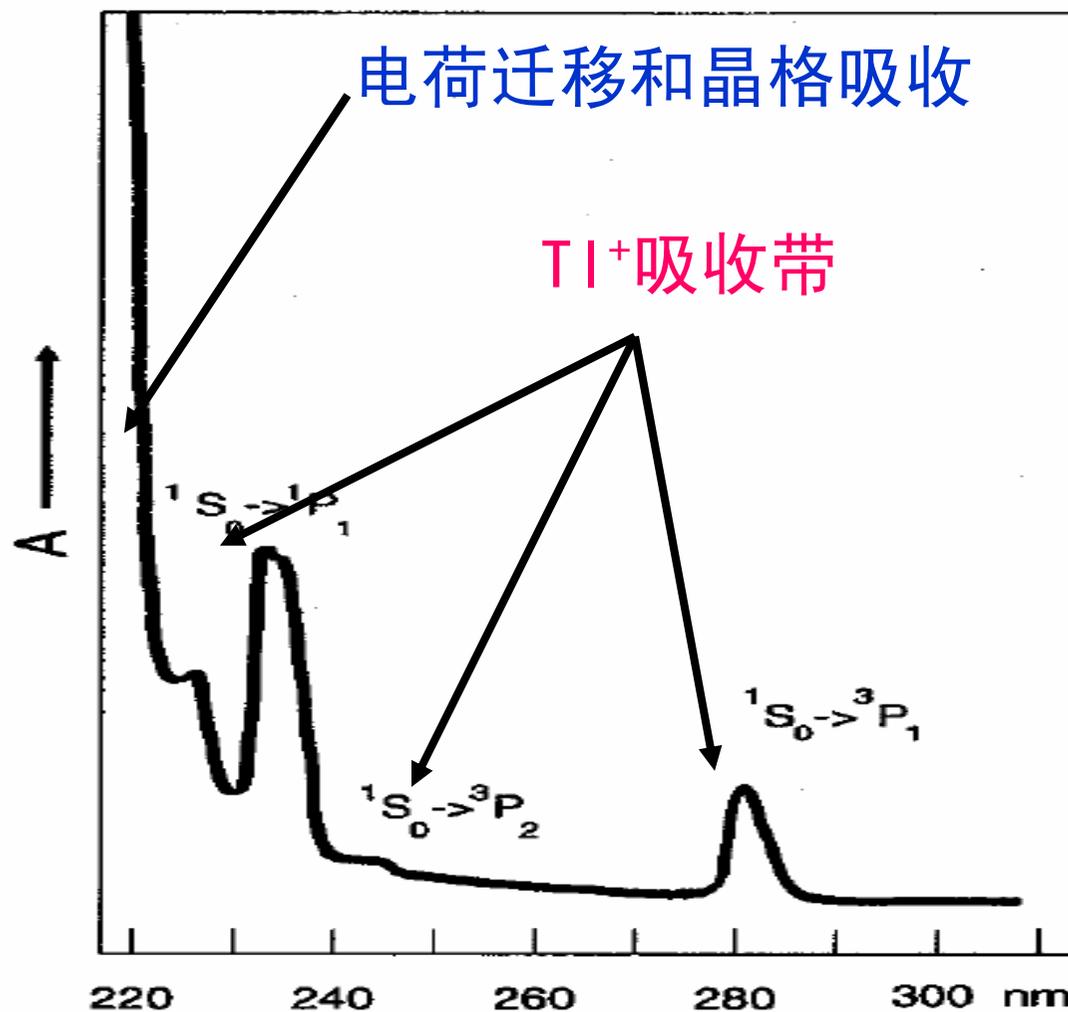
➤ 电荷迁移跃迁 $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$, L是配位体

1. 四价稀土（如 Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} ）显示出具有电荷迁移跃迁。 $Y_2O_3:Tb^{4+}$ 橙色的体色就是电荷迁移吸收。
2. 三价稀土离子（如 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} ）变为二价倾向时
可以产生电荷迁移吸收，位于紫外区。

➤ $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 跃迁

1. 二价稀土离子（如 Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} ）具有 $4f \rightarrow 5d$ 的吸收。 Sm^{2+} 位于可见区， Eu^{2+} , Yb^{2+} 位于紫外区。
2. 三价稀土离子（ Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} ）有变为四价倾向时
产生 $4f \rightarrow 5d$ 的吸收，位于紫外区。

2.3.5 s^2 构型离子



图：KI:Tl⁺的吸收谱，Tl⁺具有6s²电子组态
吸收跃迁对应6s²→6s6p Tl: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p¹

s^2 构型离子吸收基本特点

- $s^2 \rightarrow sp$ 属于宇称允许跃迁
- 光谱项：
基态 s^2 电子构型，其光谱项为 1S_0
激发态 sp 电子构型，其光谱项 $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1P_1$
- 按照自旋选择定则（自旋相同才是允许的）：
允许跃迁只有 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ ，
但仍然可以观察到 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 跃迁
因为自旋-轨道耦合产生自旋三重态和单态的混合，越重的元素这种混合程度越大，例如 $As^{3+}(4s^2), Sb^{3+}(5s^2), Bi(6s^2)$ 。
- $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ ($\Delta J=0$), $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ ($\Delta J=2$), 属于禁戒跃迁，只是在有些情况下与声子耦合可以产生一定的跃迁强度。
- p电子与s电子成键的差别很大， $\Delta R \neq 0$ ，属于宽带。 s^2 电子裸露在外，受晶场影响较大。

2.3.6 d^{10} 构型离子

Zn^{2+} , Ga^{3+} , Sb^{5+} 具有 d^{10} 电子构型，强且宽的紫外吸收。可能与氧的电荷迁移相关。确切的本质还不完全清楚。

2.3.7 其它类型的电荷迁移跃迁

上面提到的电荷迁移跃迁都是配位体到金属的电荷迁移
还存在如下电荷迁移跃迁：

1. 金属到配位体的电荷迁移

2. 金属到金属的电荷迁移

➤ 同种元素 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{Bi}^{3+}, \text{Bi}^{5+}$

➤ 不同元素



电荷迁移跃迁吸收都是宽带。

2.3.8 色心吸收

- 晶体中的缺陷形成的吸收叫做色心吸收。
- 最著名的色心就是F心：卤素化合物（例如KCl）中普遍存在的卤素空位（Cl离子空位）俘获一个电子形成F心。
- F心的能级系统可以采用类氢模型处理：
 $1s \rightarrow 2p$ 的跃迁，属于宇称允许跃迁。
- KCl中F色心吸收位于红光区，因此含有F心的KCl晶体具有蓝色体色。

2.4 基质晶格吸收

除了发光中心吸收外界能量，
基质晶格也会吸收能量，通过两种方式：

1. 产生自由电子和空穴；
2. 产生电子-空穴对（激子）。

前者需要的能量超过材料的带隙；后者可以略小于带隙。
可以通过光电导实验甄别。

	E_g (eV)	color
ZnS	3.90	white
ZnSe	2.80	orange
ZnTe	2.38	red
CdS	2.58	orange
CdTe	1.59	black

ZnS型半导体基质吸收

小结

- 位型坐标
- 发光中心的吸收
- 基质的吸收

下一章介绍光发射