



发光材料

主讲：刘波

同济大学 物理系

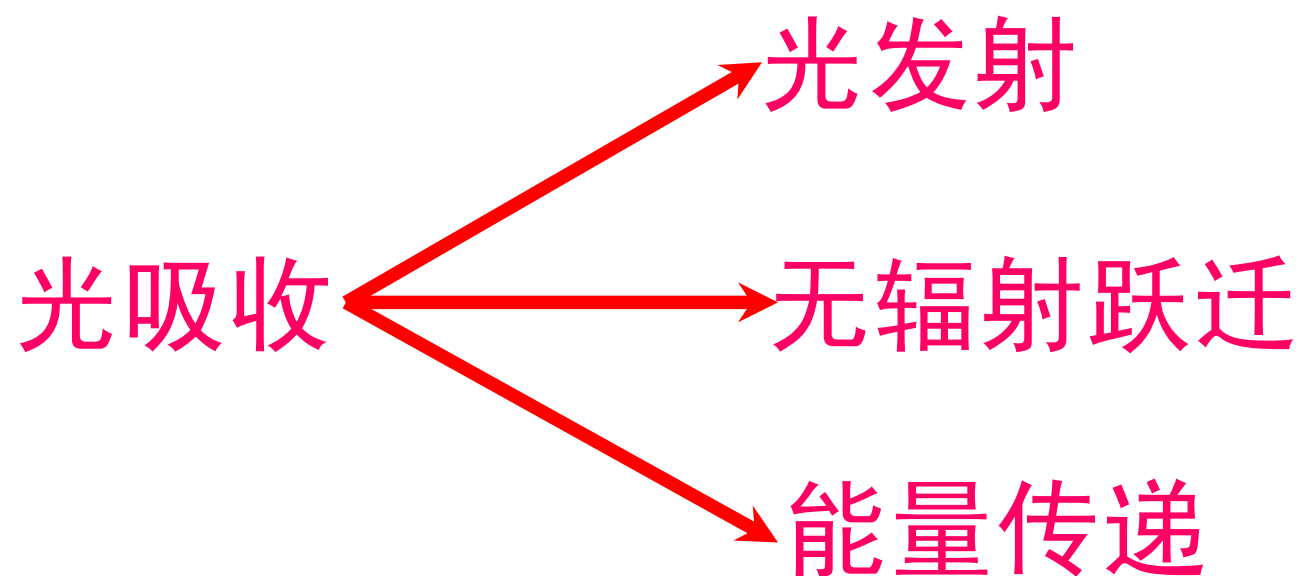
第三章 光发射

提纲:

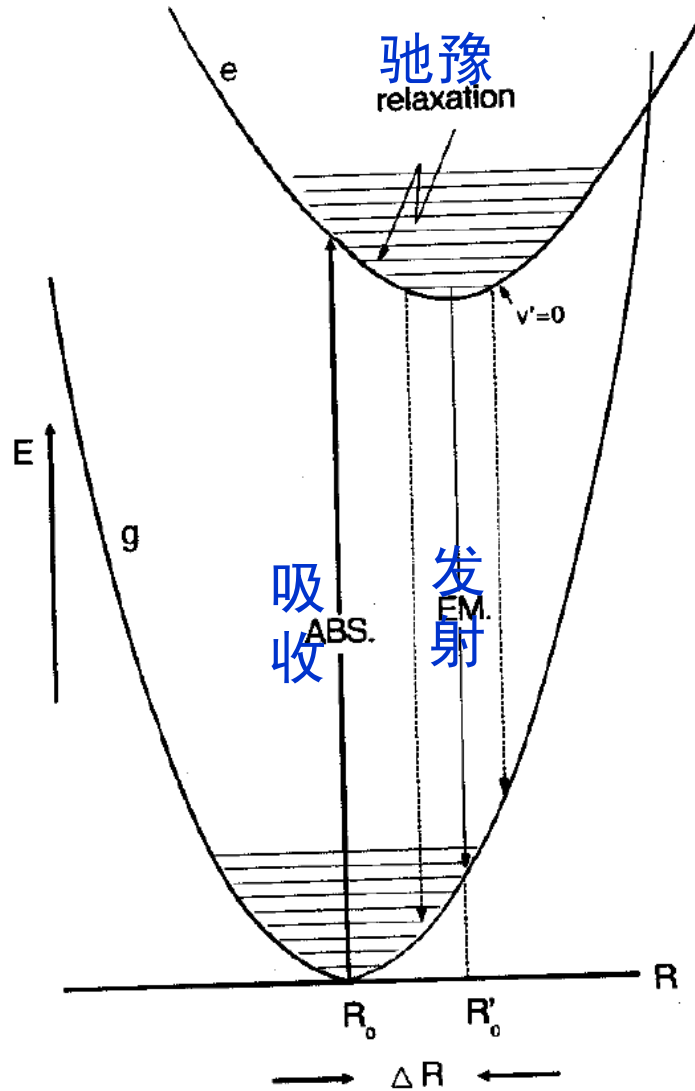
- 3.1 引言
- 3.2 发光中心发射的一般讨论
- 3.3 一些典型的发光中心
 - 3.3.1 碱卤化合物的激子发光
 - 3.3.2 稀土离子发光 (线谱发射)
 - 3.3.3 稀土离子发光 (带谱发射)
 - 3.3.4 过渡金属离子
 - 3.3.5 d^0 基团离子
 - 3.3.6 d^{10} 离子
 - 3.3.7 s^2 离子
 - 3.3.8 U^{6+} 离子
 - 3.3.9 半导体发光
 - 3.3.10 交叉发光
- 3.4 余辉发射
- 3.5 热释光
- 3.6 受激发射

3.1 引言

吸收的能量通过三种方式释放



3.2 发光中心发射的一般讨论

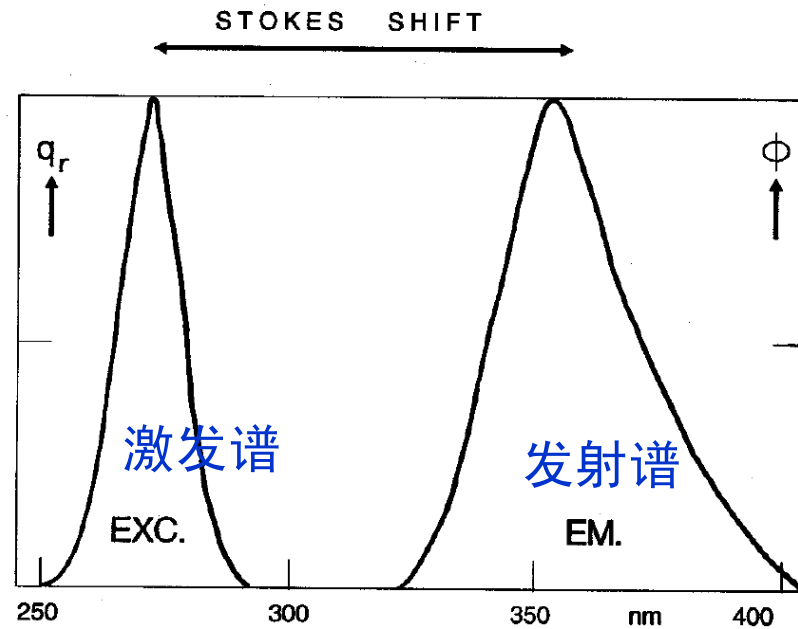


弛豫几率: 10^{13}s^{-1}

发射几率: 10^8s^{-1}

斯托克斯位移:

激发谱与发射谱峰值能量差, 与 ΔR 成正比



Bi^{3+} 离子在 LaOCl 中的
激发谱和发射谱

黄昆因子

- 黄昆因子 S (Huang-Rhys coupling constant)

假设激发态与基态有相同的抛物线形状

总弛豫能=斯托克斯位移= $2Sh \nu$

声子能量为 $h \nu$, 两个振动能级差, S 是整数。

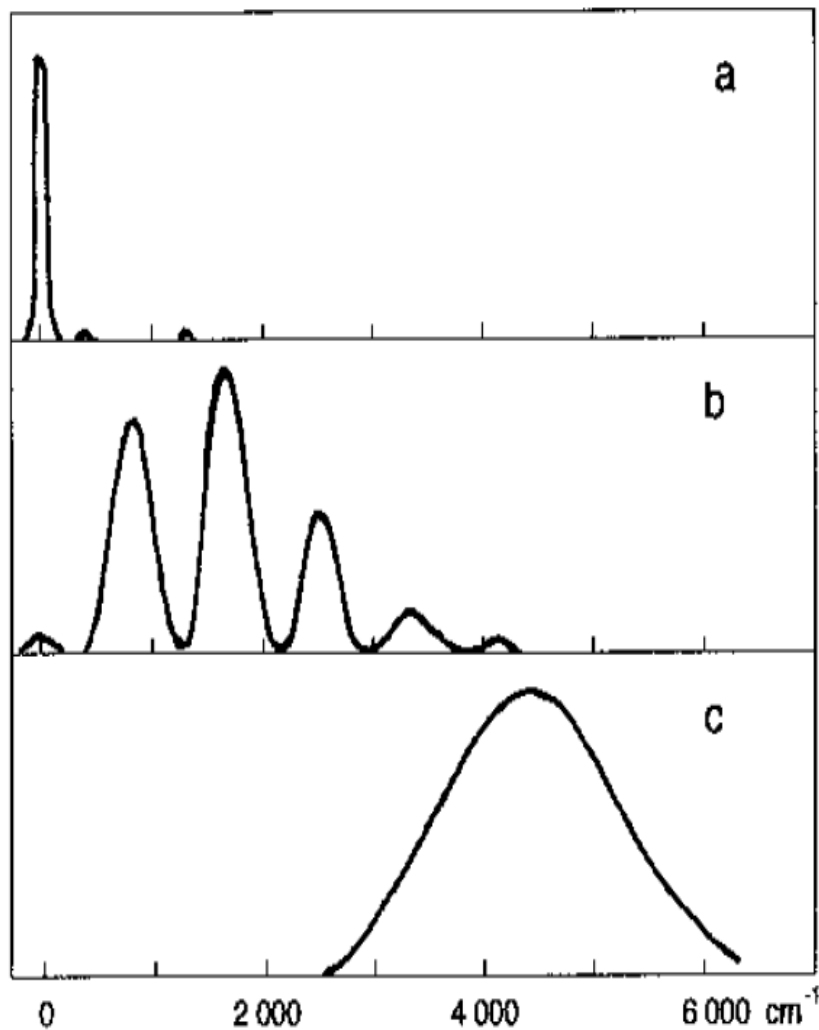
$S < 1$ 弱耦合

$1 < S < 5$ 中等强度耦合

$S > 5$ 强耦合

- S 反映了电子-晶格耦合程度
- 晶体中有多种晶格振动模式, 但在光学跃迁中起主要作用的是能量最大的声子, 因为它们需要更小的 S 值。

三种耦合强度发射谱比较



a. $\text{GdAl}^3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 中的 Gd^{3+} 发射，
紫外，零声子线 $S \approx 0$

b. UO_2^{2+} 发射，绿光， $S \approx 2$

c. F心发射，红外， $S > 5$

激发态寿命和发光衰减时间

激发态占据数的减少

$$\frac{dN_e}{dt} = -N_e P_{eg}$$

N_e 代表激发后处于激发态的发光离子
 t 代表时间; P_{eg} 代表自发发射几率。

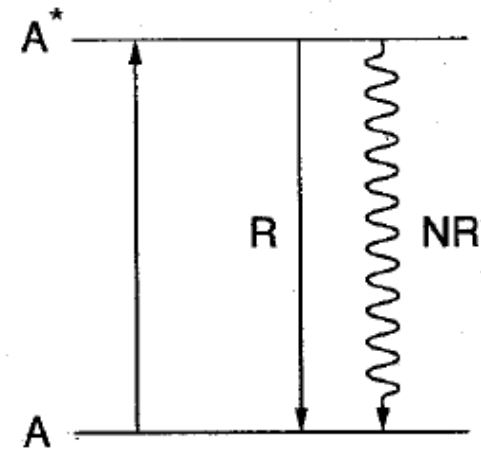
积分后, 有

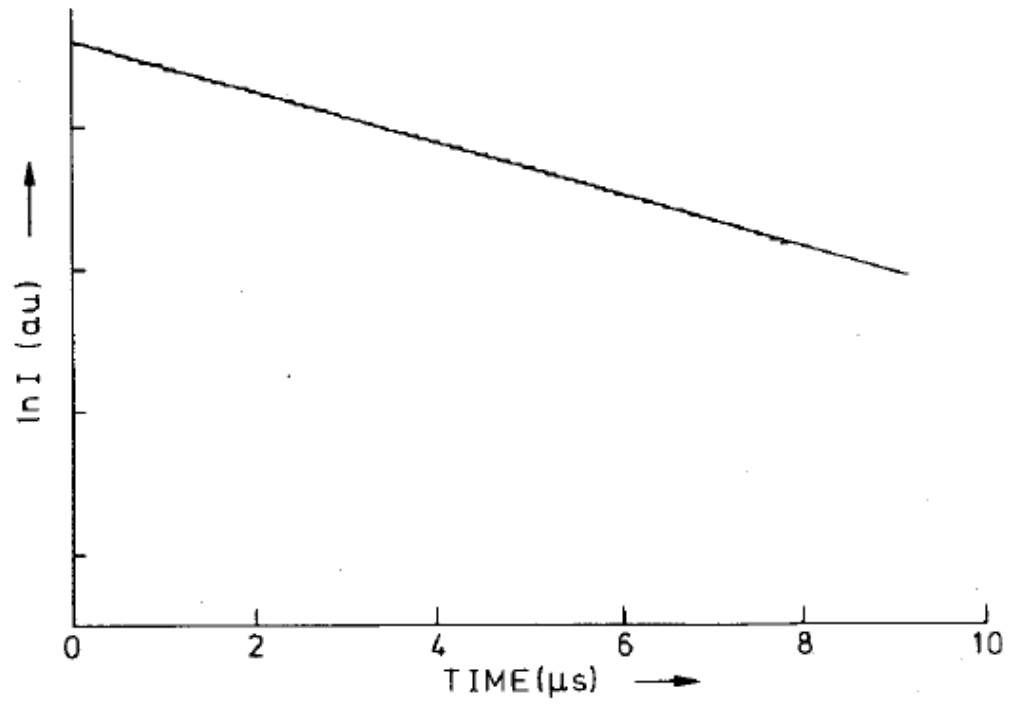
$$N_e(t) = N_e(0)e^{-t/\tau_R}$$

其中 $\tau_R = 1/P_{eg}$, 代表辐射衰减时间

一个衰减时间后, 激发态的占据数降低到 $\frac{1}{e}$ (37%)

只有基态和激发态的双能级系统





Eu^{2+} 在 SrB_4O_7 中的发光衰减时间

3.3 一些典型的发光中心

3.3.1 碱卤化合物的激子发光

自陷激子的形成:

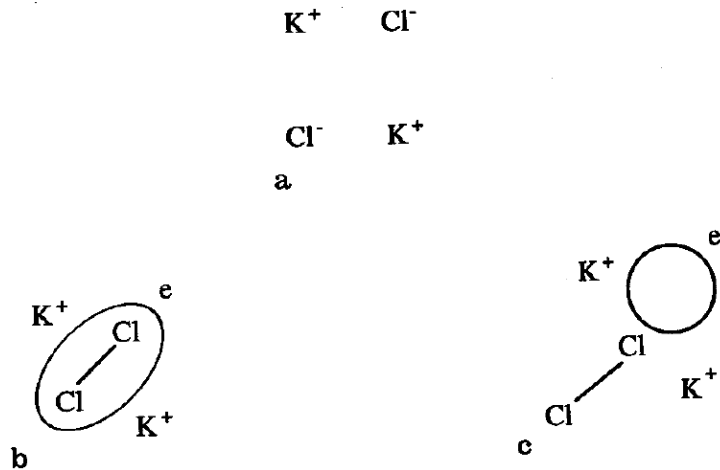
1. 两个Cl俘获一个空穴，形成自陷空穴 V_K 心。 V_K 心是由 Cl_2^- 准分子构成；
2. V_K 心再俘获一个电子，此电子围绕 V_K 心旋转，形成束缚形式的电子-空穴对 $V_K \cdot e$ 。叫做自陷激子。

自陷激子的驰豫与发光:

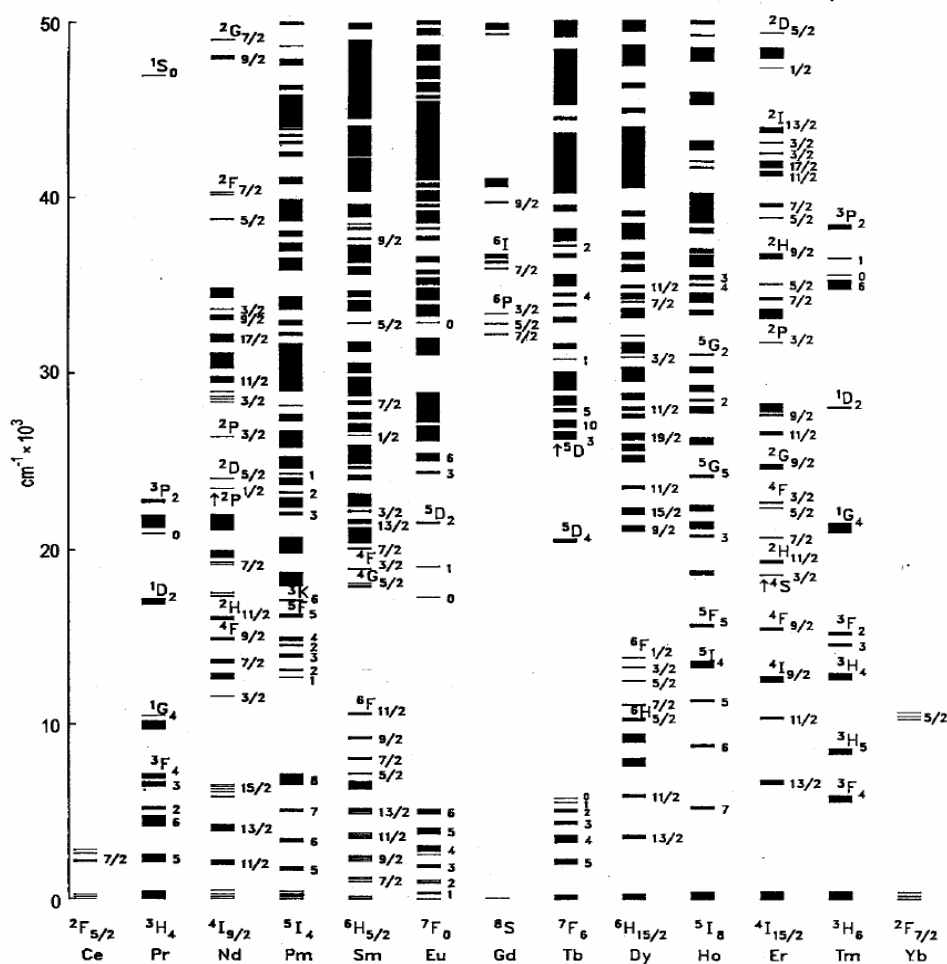
1. Cl_2^- 准分子进入一个Cl-离子格位，形成H心，电子进入Cl-离子空位，形成F心；最终形成F·H对。此过程释放能量。
2. F·H对的电子和空穴复合，产生发光。

衰减时间: $10^{-6}s$ 。比通常的允许跃迁时间($10^{-7}-10^{-8}s$)长。

原因: 电子和空穴取向平行时形成部分自旋三重态成分，导致了部分禁戒跃迁，延长了激发态的寿命。



3.3.2 稀土离子发光（线谱发射）

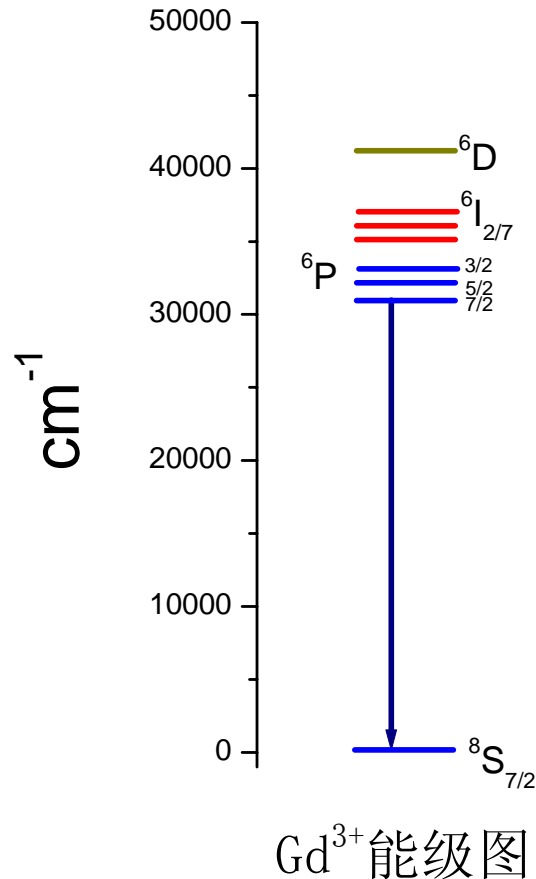


稀土离子线谱发射特点:

1. 除了Ce和Lu以外的三价稀土离子，都具有线谱发射。
2. 4f电子受到外界屏蔽，受晶场影响很小， $\Delta R=0$ ，所以都是锐线谱。
3. 宇称禁戒跃迁，激发态寿命较长毫秒量级。
4. 受 $5s^2, 5p^6$ 电子屏蔽作用，f电子组态晶场劈裂宽度（约几百 cm^{-1} ）远小于d电子组态晶场劈裂宽度（几万 cm^{-1} ）

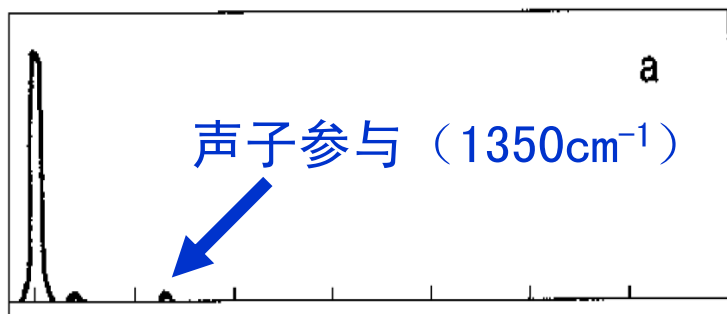
三价镧系离子 $4f^n$ 电子组态能级图

(a) $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$

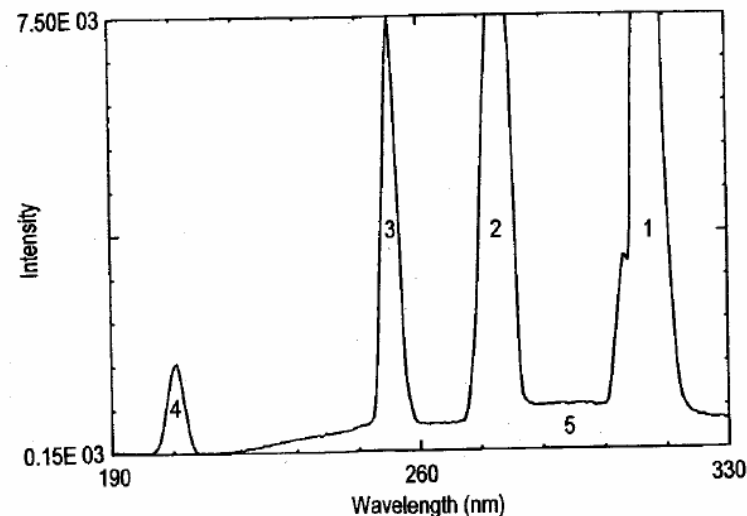


Gd^{3+} 发光谱线的特点:

1. 4f半满壳层，基态为 $^8\text{S}_{7/2}$
2. 最低激发态位于 32000cm^{-1} 之上，发射都在紫外区。
3. $^8\text{S}_{7/2}$ 没有晶场劈裂，最低激发态到基态的跃迁 $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 的发射在低温下是单线。

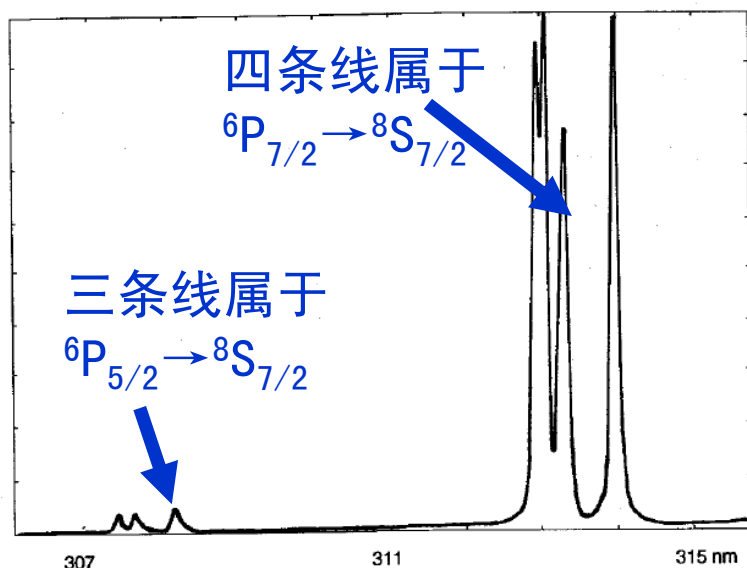


GdAl₃B₄O₁₂中的Gd³⁺发射



X射线激发下LaF₃:Gd发光

1. ${}^6P \rightarrow {}^8S$; 2. ${}^6I \rightarrow {}^8S$; 3. ${}^6D \rightarrow {}^8S$
4. ${}^6G \rightarrow {}^8S$; 5. LaF₃中的自陷激子

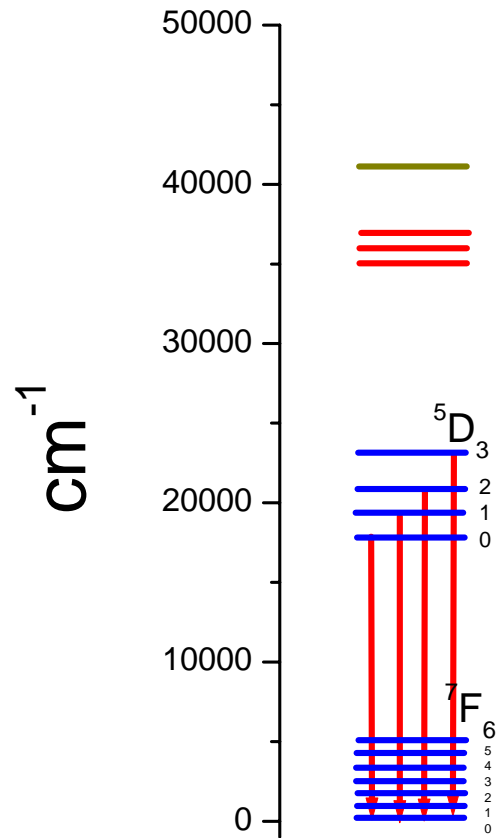


LuTaO₄:Gd³⁺中Gd³⁺的发光

Gd³⁺发射有时也有多条谱线:

1. 声子参与的发射;
2. 激发态的能级劈裂;
3. 高能激发下, 更高激发态的发射。

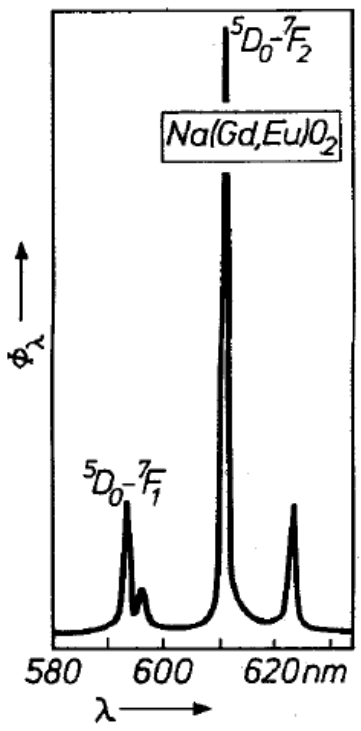
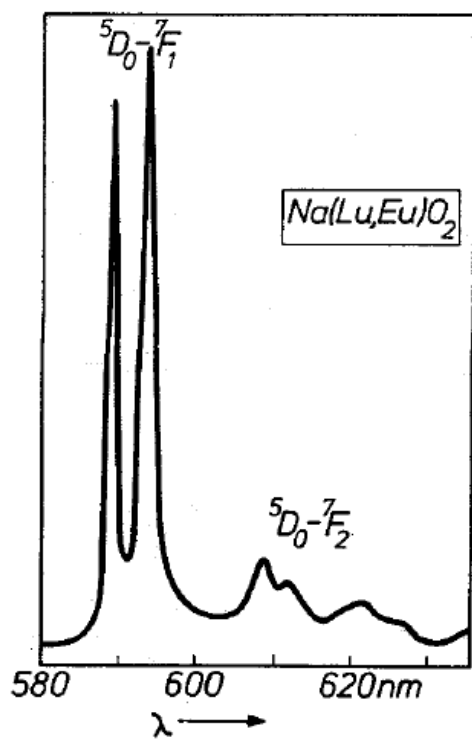
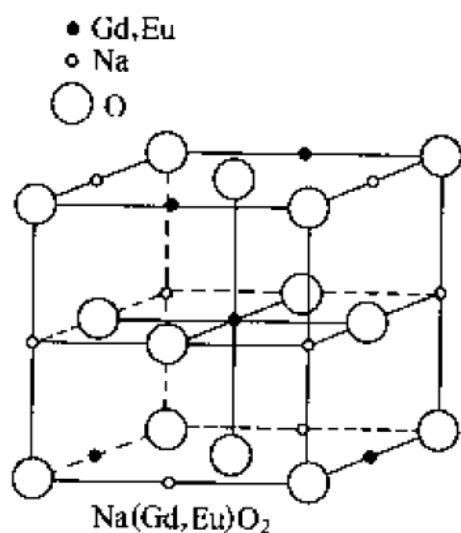
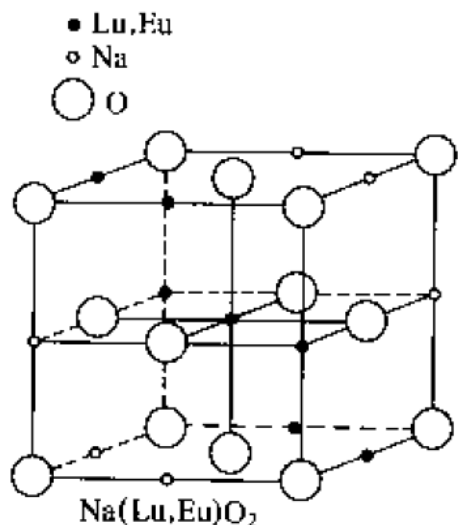
(b) $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$



Eu^{3+} 能级图

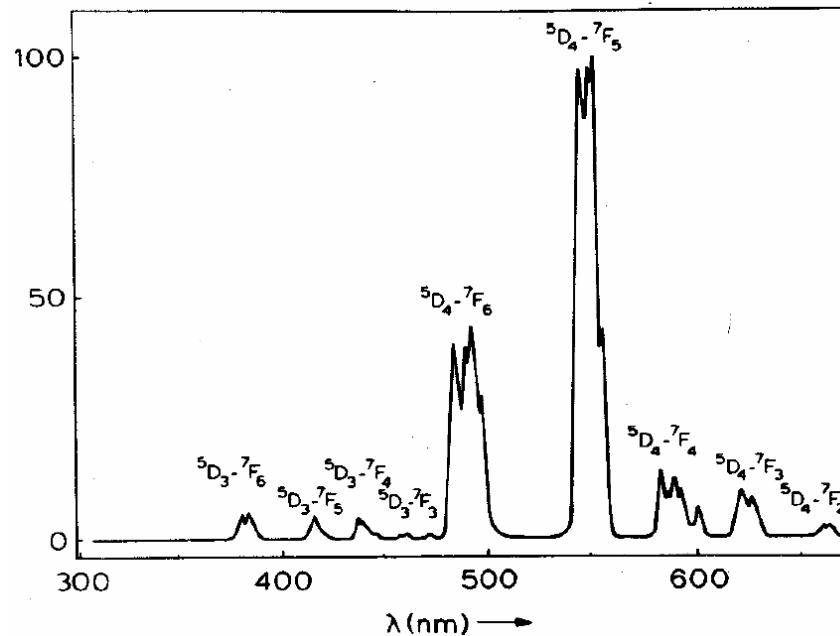
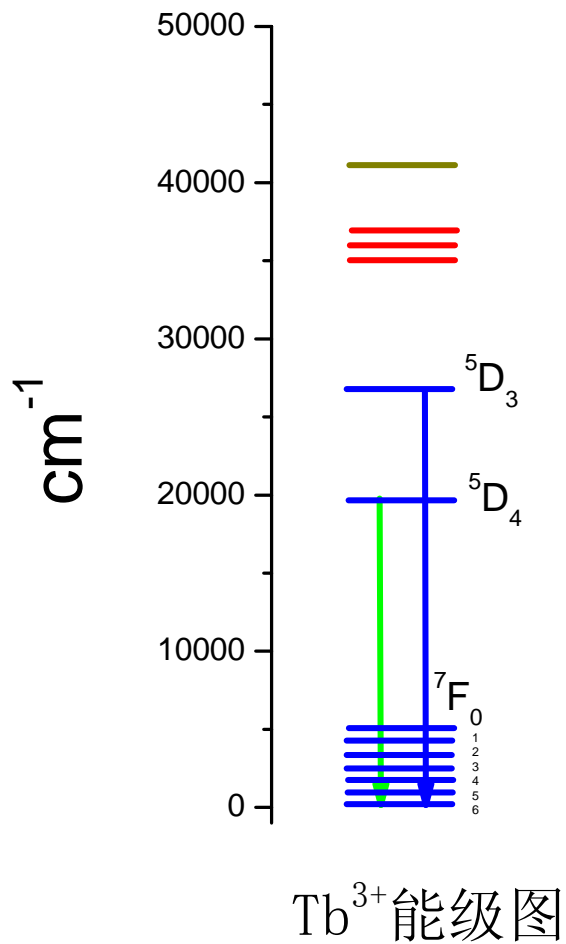
Eu^{3+} 的发射特点:

- 最强发射 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 发射波长位于红光区，是重要的红色发光材料。较弱发射 $^5D_{1,2,3} \rightarrow ^7F_J$ 有时也可能被观察到。
- $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射属于电偶极跃迁。
 - 1) 反演对称中心，则电偶极跃迁宇称禁戒。
 - 2) 非反演对称中心，则宇称选择定则被部分打破，有较强的发射。
- $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射属于磁偶极跃迁。



- 1) Na(Lu, Eu)O₂,
Eu occupies inversion symmetric center, electric dipole transitions are weak, magnetic dipole transitions are strong.
- 2) Na(Gd, Eu)O₂,
Eu occupies non-inversion symmetric center, electric dipole transitions are strong, magnetic dipole transitions are weak.

(c) $Tb^{3+} (4f^8)$

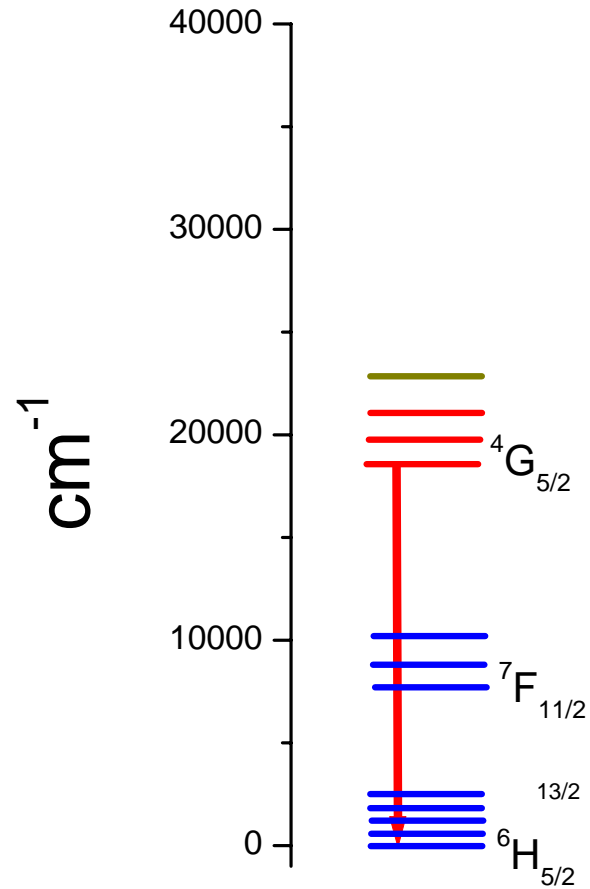


GdTaO₄:Tb³⁺中Tb³⁺的发射谱

Tb³⁺发射的特点:

- 1) $5D_4 \rightarrow 7F_J$ 发射, 绿光, 较强
 - 2) $5D_3 \rightarrow 7F_J$ 发射, 蓝光, 较弱
- F_J 能级经常劈裂较多。

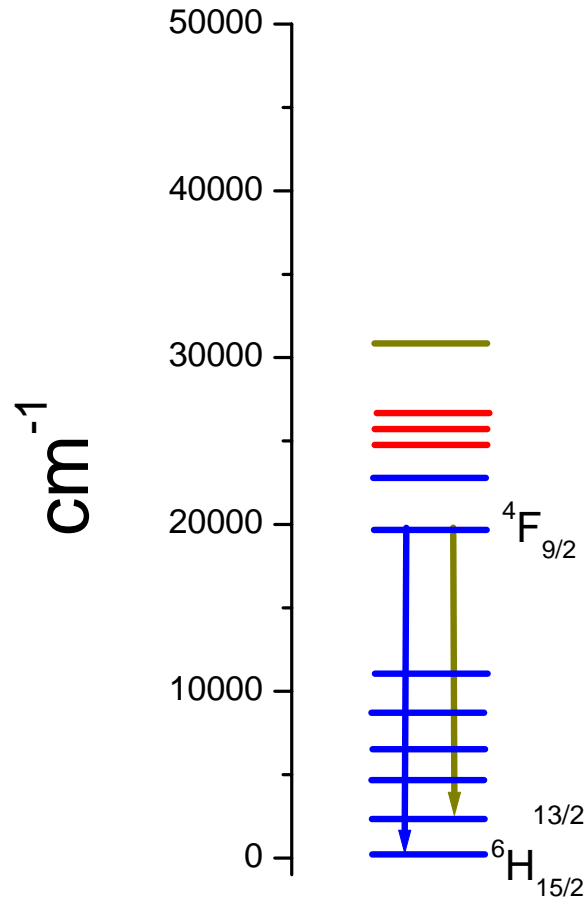
(d) $\text{Sm}^{3+} (4f^5)$



Sm^{3+} 能级图

Sm^{3+} 发射的特点:
 $4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_J$ 发射, 橙-红光

(e) Dy³⁺ (4f⁹)



Dy³⁺能级图

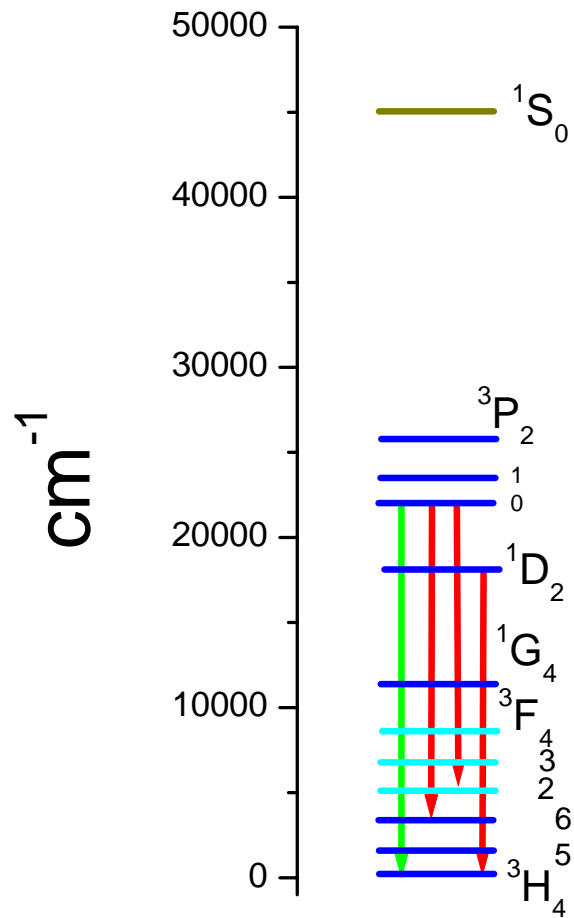
Dy³⁺发射的特点:

$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2} \sim 470 \text{ nm}$, 蓝光

$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2} \sim 570 \text{ nm}$, 黄光, 晶场敏感

通过对黄光的调节, 可以实现白光
(蓝光 + 黄光) = 白光

(f) $\text{Pr}^{3+} (4f^2)$



Pr^{3+} 能级图

Pr^{3+} 发射的特点:

- $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 蓝光
- $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$ 红光
- $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_j$ 红-红外光

3.3.3 稀土离子发光（带谱发射）

➤ 三价稀土离子的带谱发射

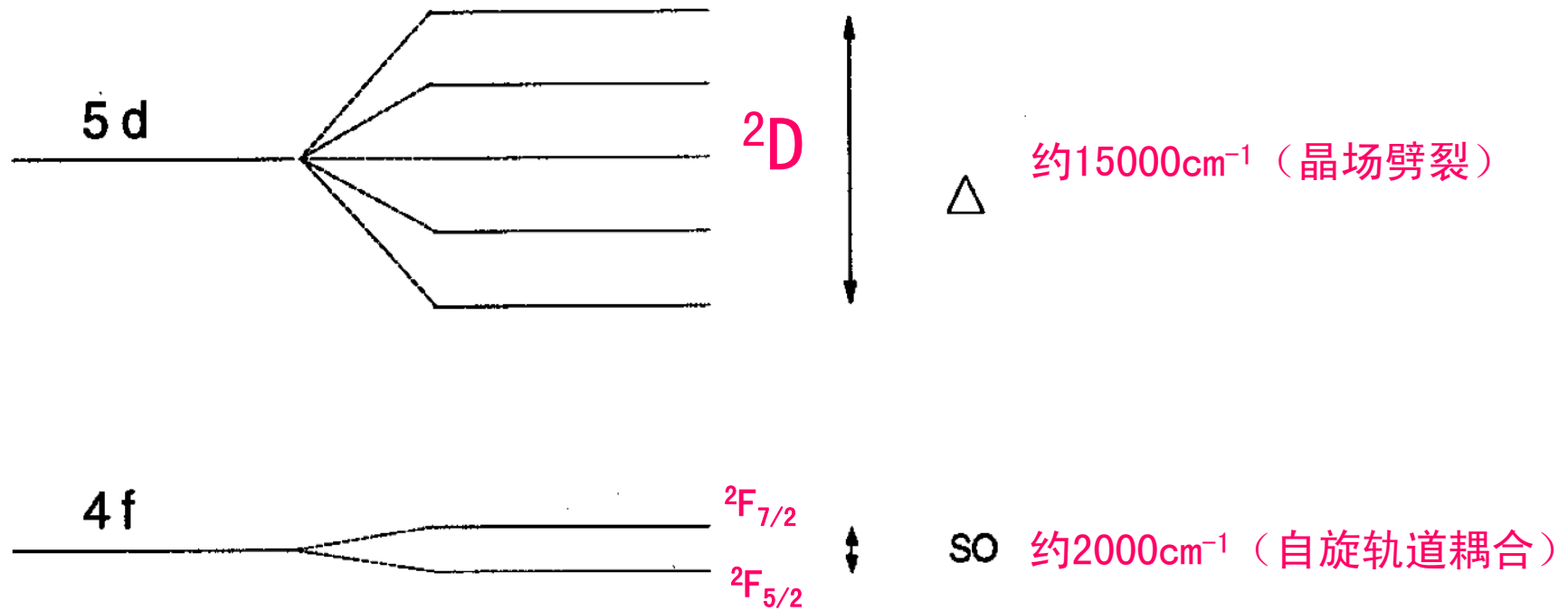
$\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$

➤ 二价稀土离子的带谱发射

$\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}, \text{Yb}^{2+}$

5d → 4f 跃迁

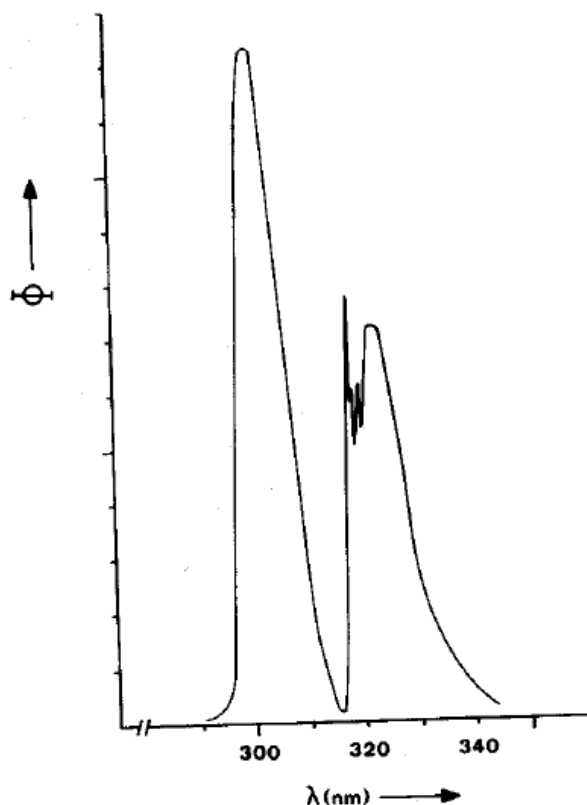
(a) 三价离子 $\text{Ce}^{3+} 4f^1$



例子:

CeF₃: 300nm, 20ns

Y₃Al₅O₁₂:Ce: 550nm, 70ns



LiYF₄:Ce³⁺在温度4.2K下的发光

Ce³⁺发射的特点:

- 5d→4f 跃迁
- 大部分基质中发射位于近紫外到蓝光，少数可以扩展到绿光和红光
- 宇称允许
- 强度大
- 衰减时间短（几十ns）
- 衰减时间与波长的平方成正比
- Stokes位移较小，约为几千波数（中等强度耦合）

发射峰的位置:

- 共价性越强，4f,5d能级差越小，发射波长越长;
- 5d经常劈裂: 强的低对称性晶场会降低最低5d能级的能量;
- Stokes位移将影响发射谱波长。

➤ $\text{Pr}^{3+}(4f^2), \text{Nd}^{3+}(4f^3)$ 也可以观察到 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁

$\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$ 260nm

$\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ 175nm

➤ 衰减时间几ns

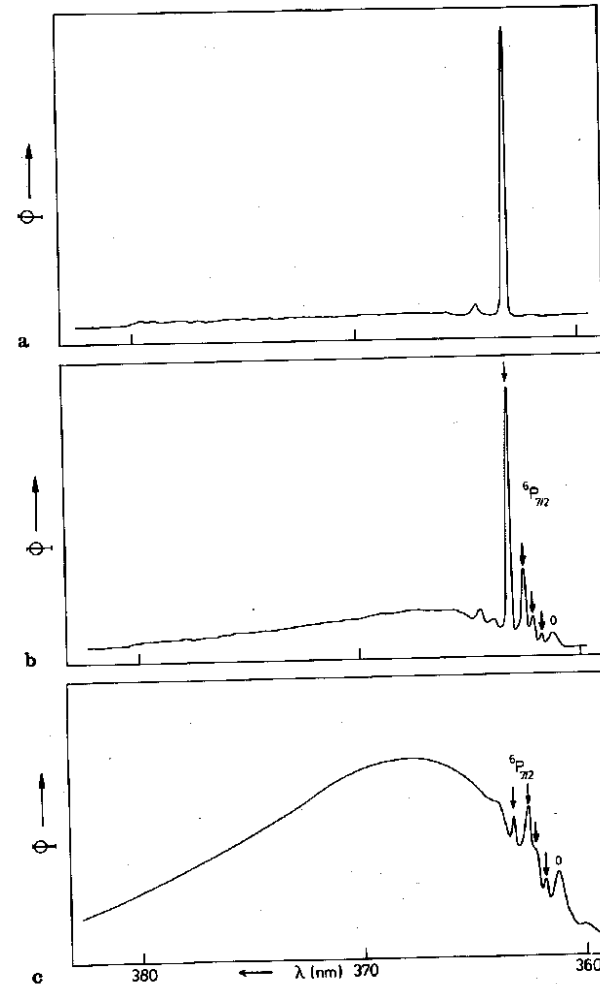
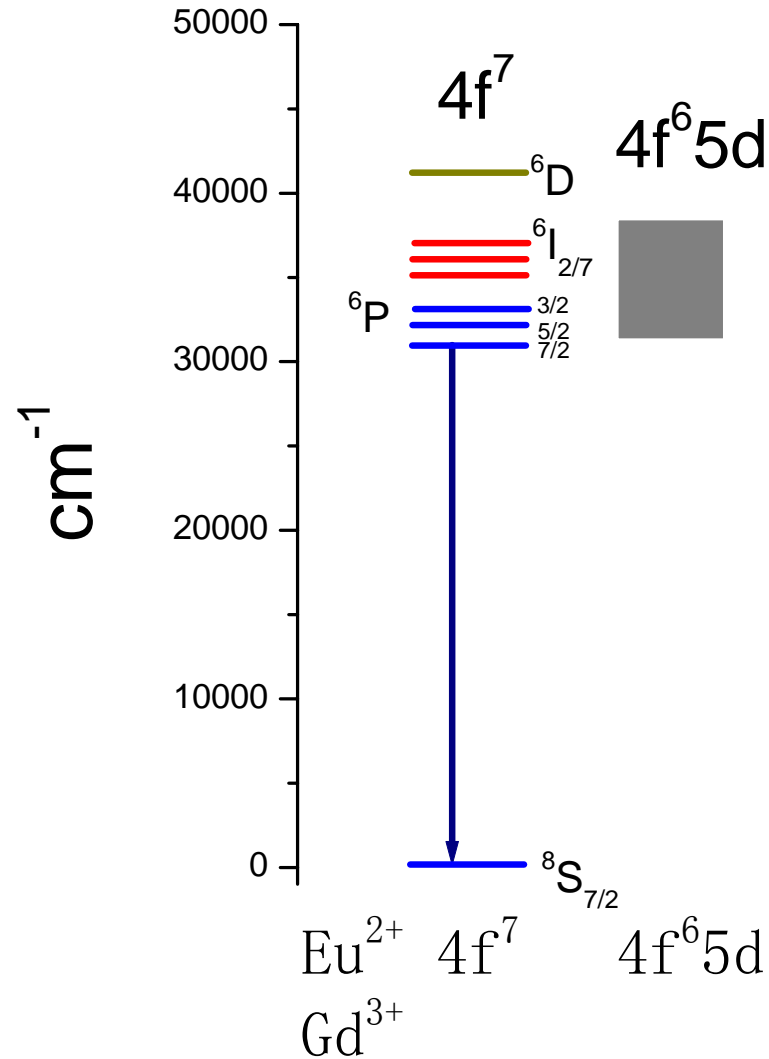
➤ 这些离子也可以产生4f组态间的发射,与5d相对于4f能级的位置有关。

(b) 二价离子 $\text{Eu}^{2+} 4f^7$

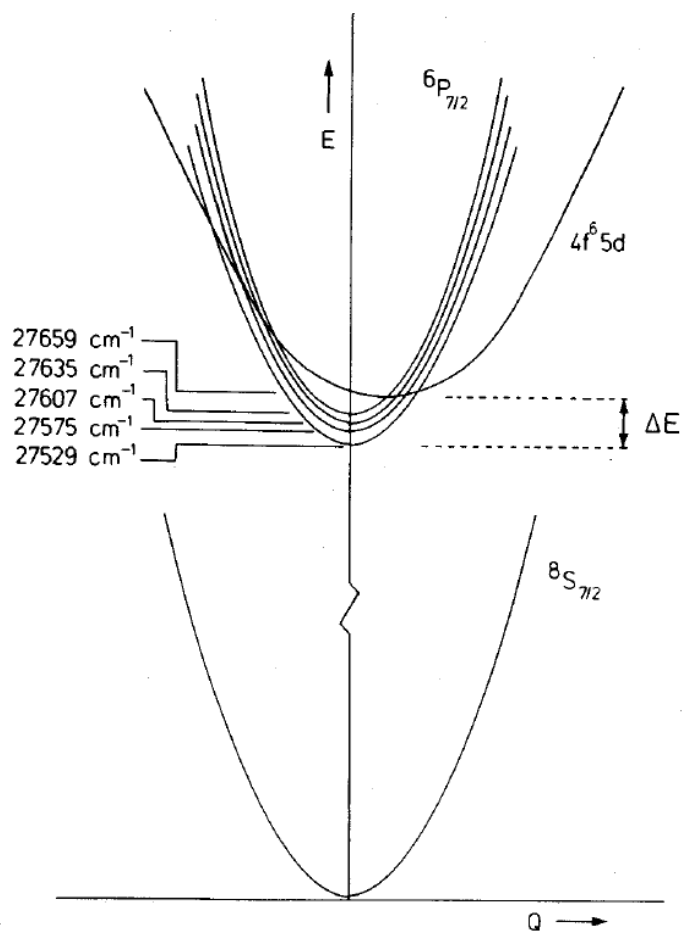
- $5d \rightarrow 4f$ 跃迁
- 发射波长受晶场影响大，从近紫外-黄光
- 衰减时间 $\sim 1 \mu\text{s}$
- $4f^7$ 的基态光谱项八重态 $^8S_{7/2}$,
- $4f^6 5d$ 光谱项 5 个六重态 $^6P, ^6D, ^6F, ^6G, ^6H$, 5 个八重态 $^8P, ^8D, ^8F, ^8G, ^8H$
- 八重态之间的跃迁是自旋选择允许的，六重态到八重态是自旋选择禁戒的。因此其衰减时间被延长了。

当 $4f^65d$ 能级受晶场影响高于 $4f^7$ 组态的 6P_J 态时:

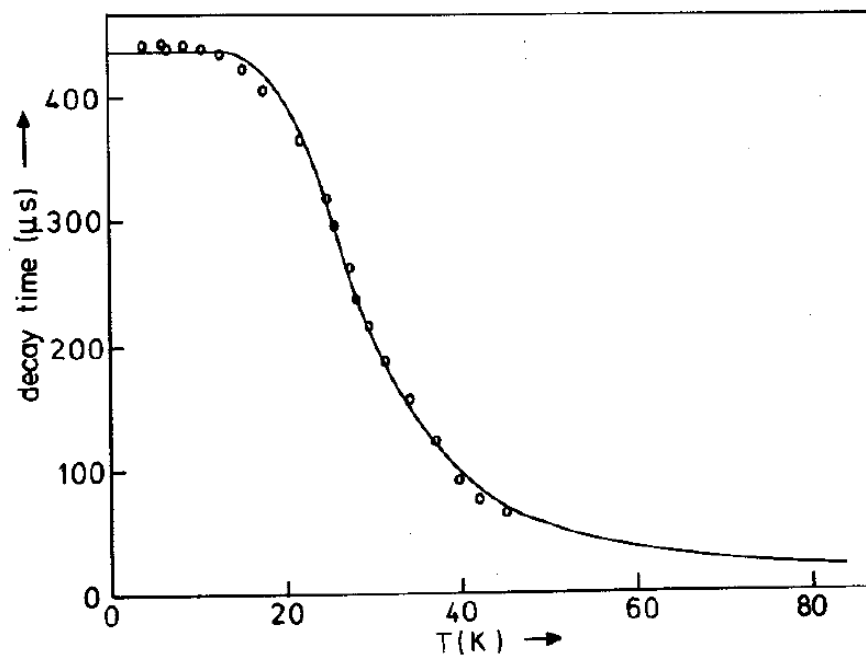
- 低温下可以观察到 $4f^7$ 组态的发射;
- 温度升高 (热激发导致 $5d$ 占据显著增加) 则 $4f5d$ 发射更加显著。



$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发射谱
(a) 4.2K, (b) 35K, (c) 110K



$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的位形坐标图



$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光衰减时间

低温下部分禁戒的 $6P \rightarrow 8S$ 跃迁, 440 μs
 温度升高快成分 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁逐渐增强

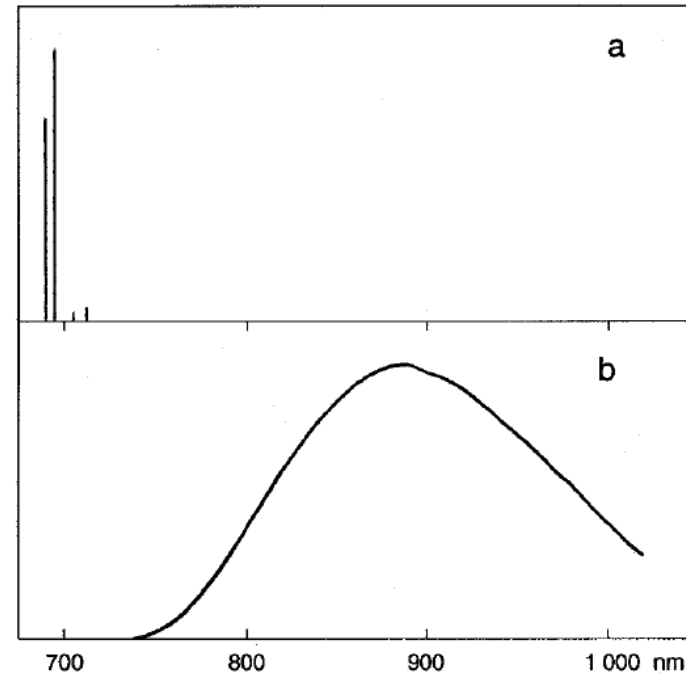
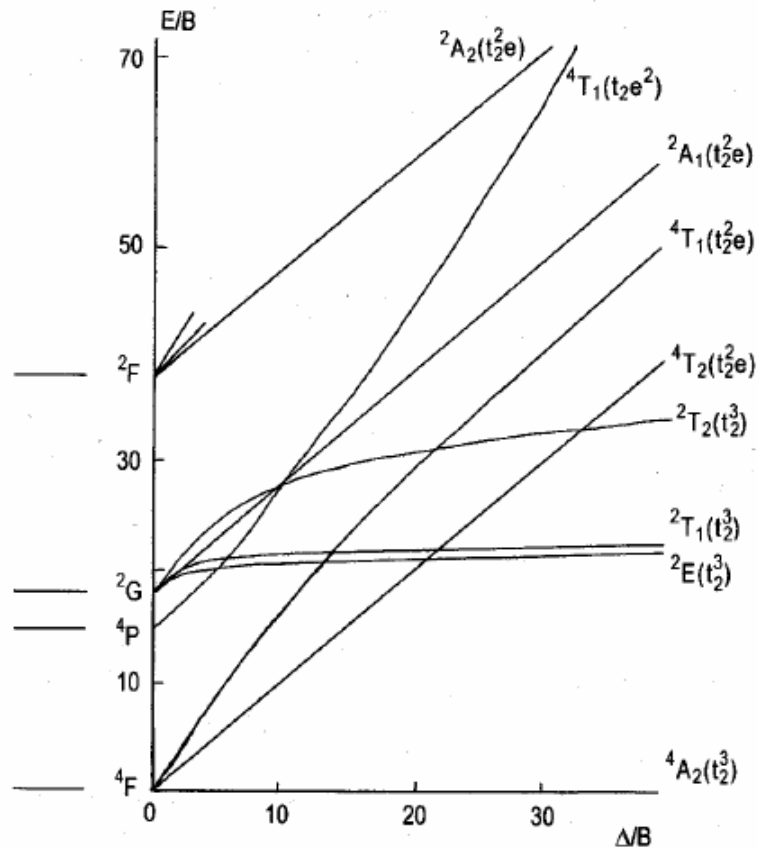
其它 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁发射:

➤ $\text{Sm}^{2+}(4f^6)$ $5d \rightarrow 4f$ 红光, 如果 $4f^55d$ 较高, $4f^6$ 组态内跃迁也会发生;

➤ Yb^{2+} 只有 $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ 跃迁, 紫外-蓝光。

3.3.4 过渡金属离子

(a) Cr^{3+} (d^3)



发射谱

(a) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$)

衰减时间 $\sim \text{ms}$

(b) $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ (${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$)

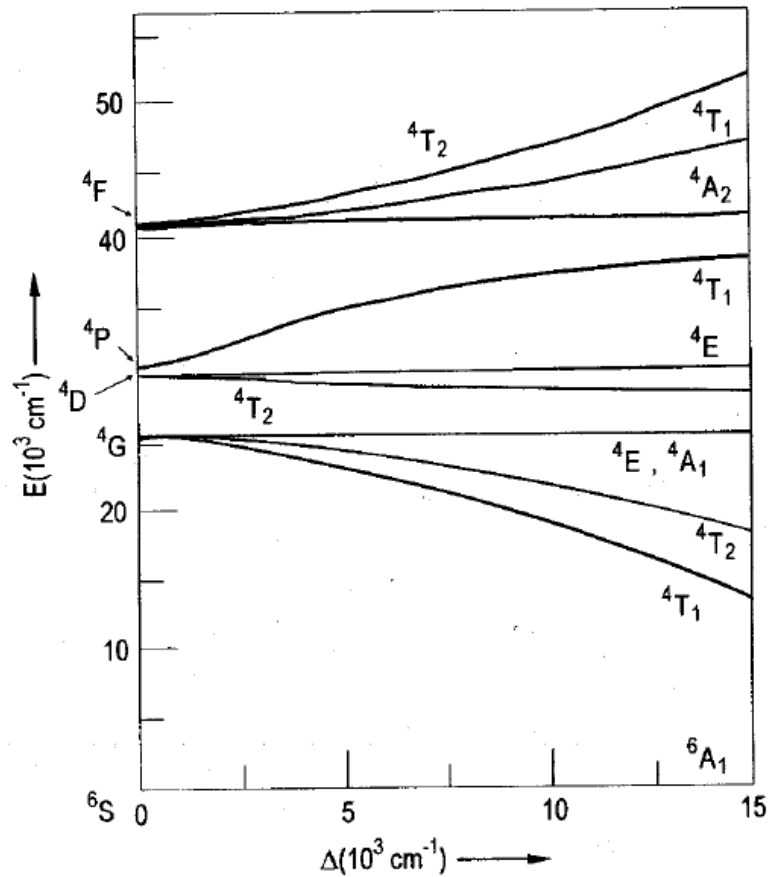
衰减时间 $\sim 100 \mu \text{s}$

图： d^3 构型的Tanabe-Sugano能级图。

(b) Mn^{4+} (d^3)

➤ Mn^{4+} 与 Cr^{3+} 等电子，但晶场更强， Mn^{4+} 发射只有 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁。

(c) $\text{Mn}^{2+} (d^5)$



- 发射谱宽带，强烈依赖晶场环境，绿光-深红；
- 衰减时间ms，由于自旋禁戒；
- ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁；

图： d^5 构型的Tanabe-Sugano能级图。

(d) 其它 d^n 离子

➤ $\text{Ti}^{3+}(3d^1)$: 近红外 ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ 跃迁。

蓝宝石激光材料: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$

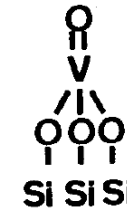
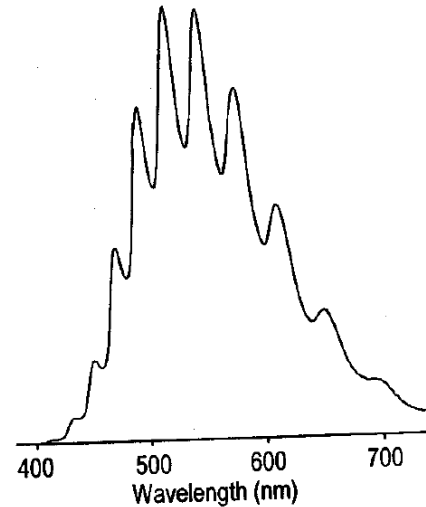
➤ $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$: $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ 近红外 ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$,
红色 ${}^1T_2 \rightarrow {}^3T_2$, 绿光 ${}^1T_2 \rightarrow {}^3A_2$

3.3.5 d⁰基团离子

- 发射谱强且宽
- 大stokes位移: 10000-20000cm⁻¹
- 例子: VO₄³⁻, NbO₆⁷⁻, WO₄²⁻, WO₆⁶⁻
- 激发态属于电荷迁移态O→d⁰ions, 导致电子重新分布成键轨道→反键轨道

Compound	τ (μ s)
YVO ₄	500
KVOF ₄	33500
Mg ₄ Nb ₂ O ₉	100
CsNbOP ₂ O ₇	500
CaMoO ₄	250
CaWO ₄	330

衰减时间



温度4.2K, VO₄³⁻发光, 在SiO₂衬底。
 多个尖峰来源于晶格振动 (950cm⁻¹, V-O拉伸振动)

3.3.6 d^{10} 离子

(a) 一价离子 Cu^+ , Ag^+

- $d^9s \rightarrow d^{10}$ 跃迁发射
- 大stokes位移 $> 5000\text{cm}^{-1}$

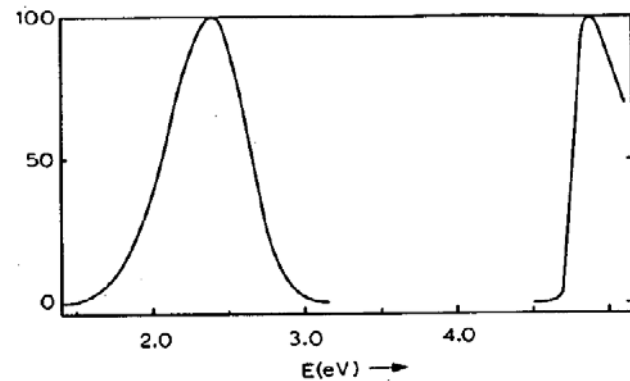
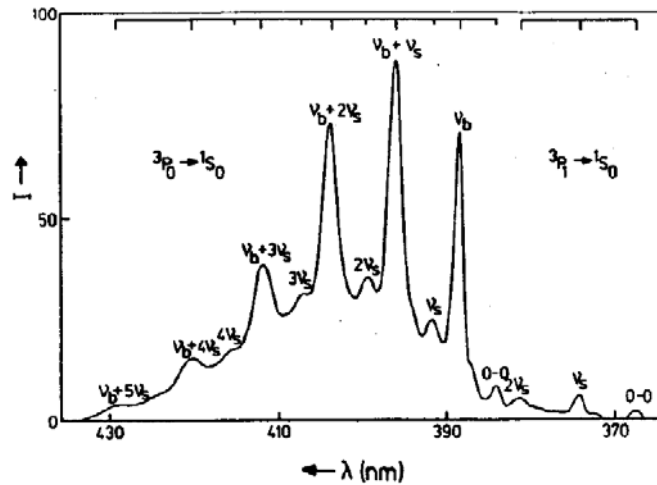
(b) 高价离子

化合物	配合物	发射最大值	激发最大值	stokes 位移
$Zn_4B_6O_{14}$	$Zn(II)O_4$	22000	40000	18000
$LiGaO_2$	$Ga(III)O_4$	27000	45000	18000
$KSiSbO_5$	$Sb(V)O_6$	21000	41500	20500
Li_2ZrTeO_6	$Te(VI)O_6$	16000	33000	17000

可能来源于电荷迁移

3.3.7 s^2 离子

- Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+} ($6s^2$)
- Sn^{2+}, Sb^{3+} ($5s^2$)



Composition	Stokes shift (cm ⁻¹)
Cs ₂ NaYCl ₆ :Bi	800
ScBO ₃ :Bi	1800
YAl ₃ B ₄ O ₁₂ :Bi	2700
CaLaAlO ₄ :Bi	7700
LaOCl:Bi	8500
La ₂ O ₃ :Bi	10800
Bi ₂ Al ₄ O ₉	16000
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	17600
LaPO ₄ :Bi	19200
Bi ₂ Ge ₃ O ₉	20000

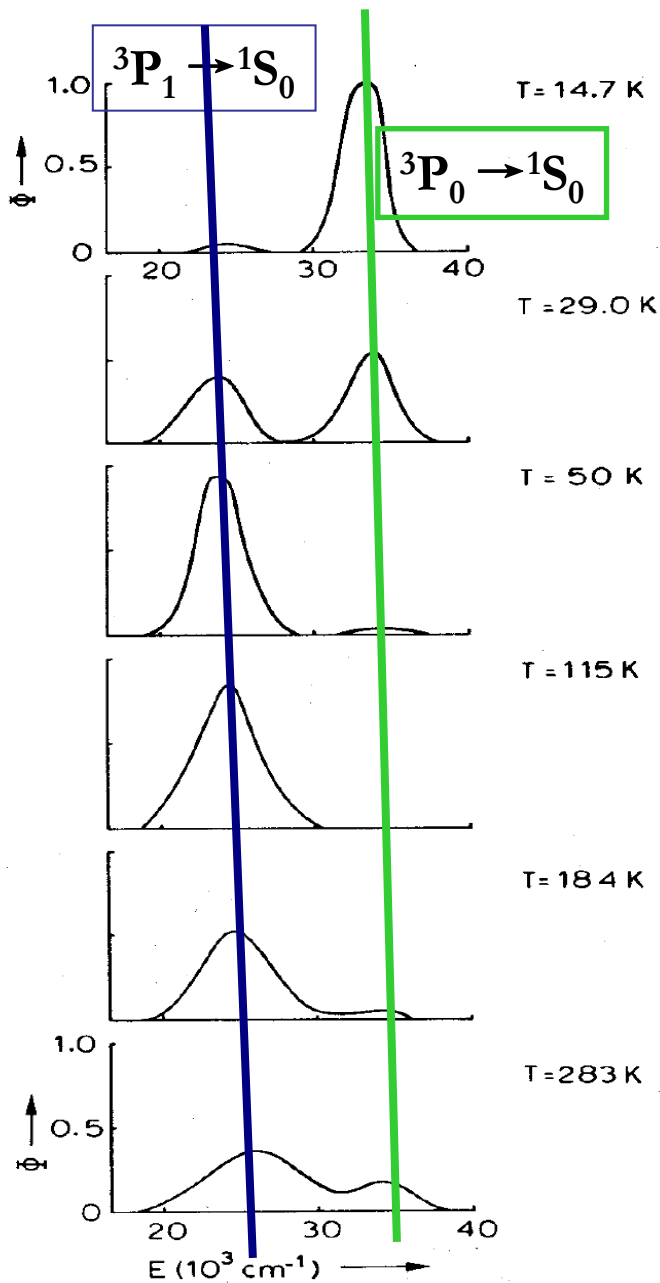
(上图) CaO:Bi³⁺, 发射带半高宽1200cm⁻¹, 伴随振动能级

(下图) Bi₂Ge₃O₉, 发射带半高宽5000cm⁻¹, stokes位移~20000cm⁻¹

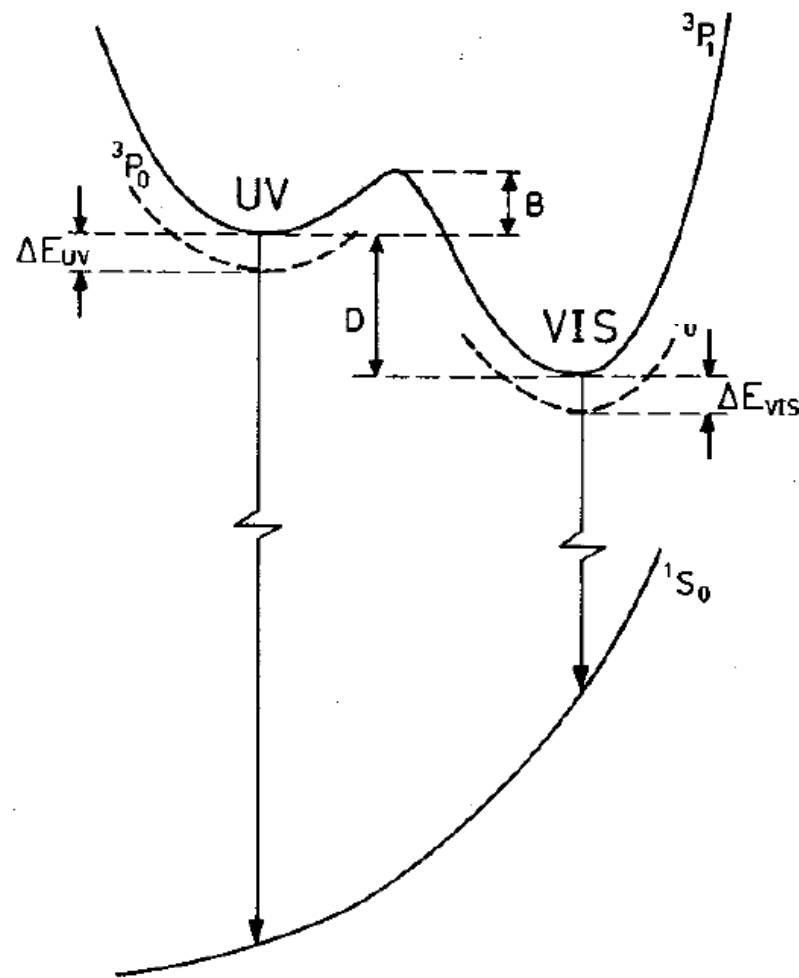
发射带的宽度取决于Bi³⁺离子所处的位置:

- 所处空间狭小, 则基态与激发态的位形变化小, 发射谱窄, stokes位移小;
- 反之则谱宽, stokes位移大。

- s^2 基态 1S_0 ，激发态 sp 构型 3P
- 自旋轨道相互作用 3P 分裂为： $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
- John-Teller (JT) (电子-晶格) 相互作用： 3P 与晶格振动 (声子) 耦合



YPO₄:Sb³⁺发射谱

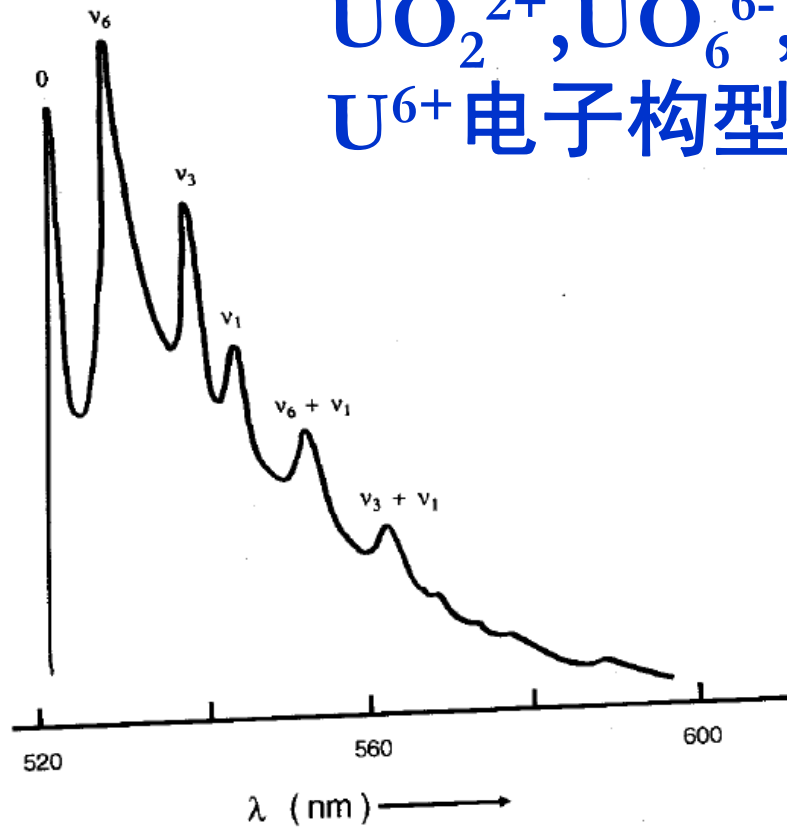


- 低温时主要占据 3P_0 态，温度升高跨越势垒 B ，则 3P_1 占据增加，温度继续上升跨越势垒 $D+B$ ，则 3P_0 占据又开始增加。
- 温度升高 3P_0 和 3P_1 能量下降， ΔE_{UV} 和 ΔE_{VIS} ，导致发射谱红移。

3.3.8 U^{6+} 离子



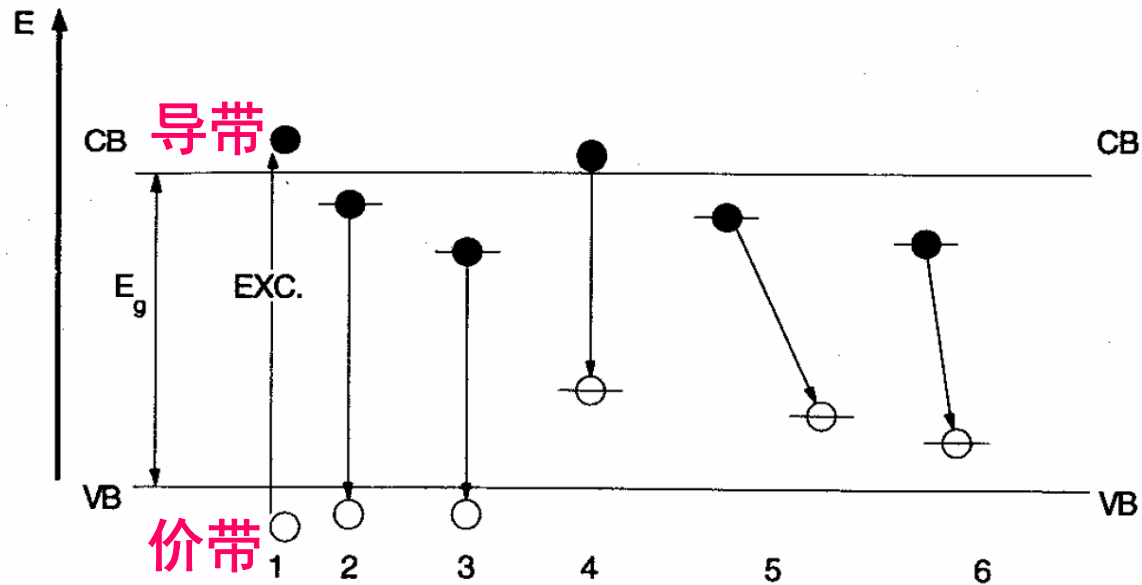
U^{6+} 电子构型 $5f^0$, 涉及电荷迁移



$Ba_2ZnWO_6:U^{6+}$ 发光, 温度 4.2K

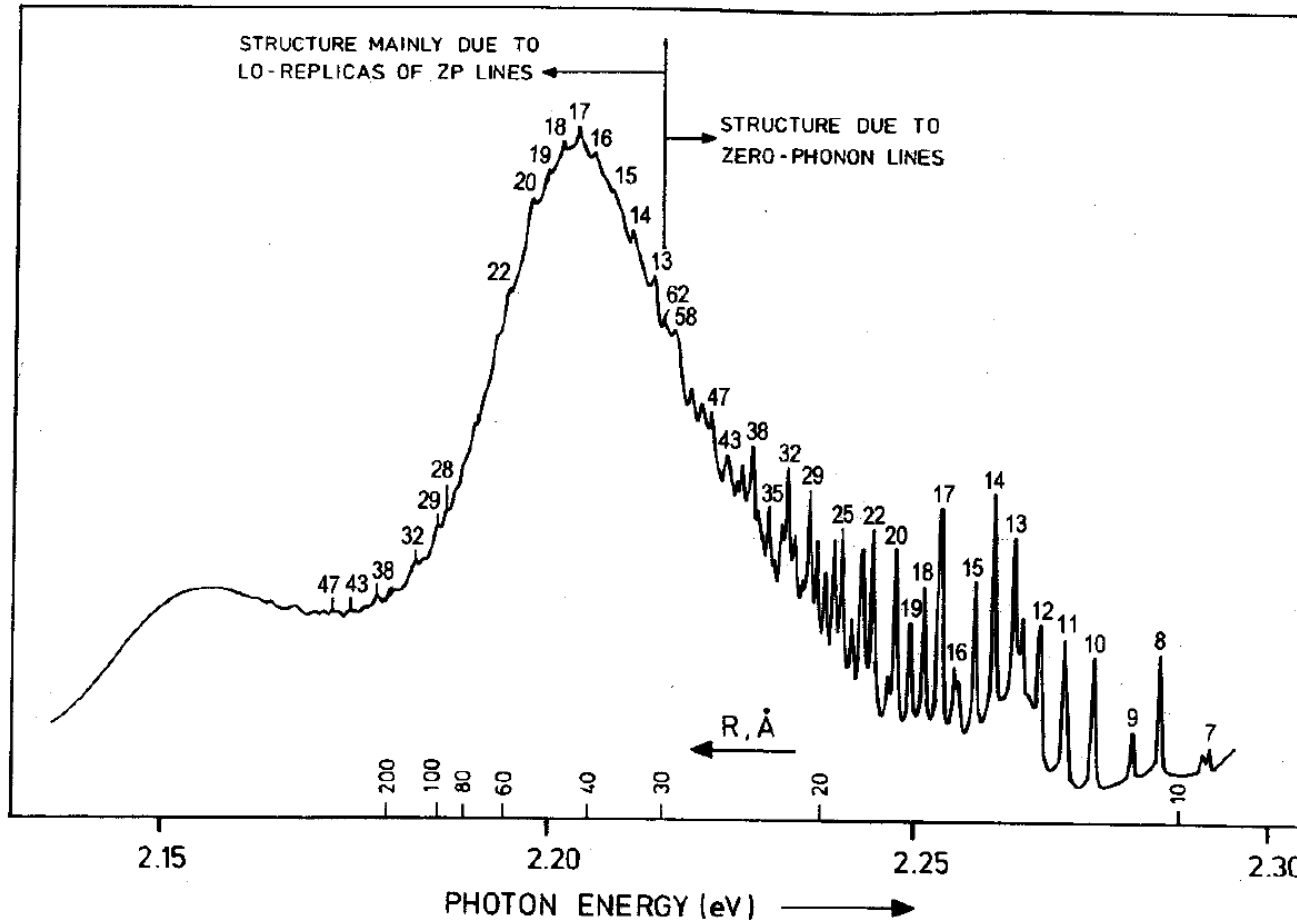
0 是零声子线, 振动线表明电子跃迁与声子的耦合

3.3.9 半导体发光



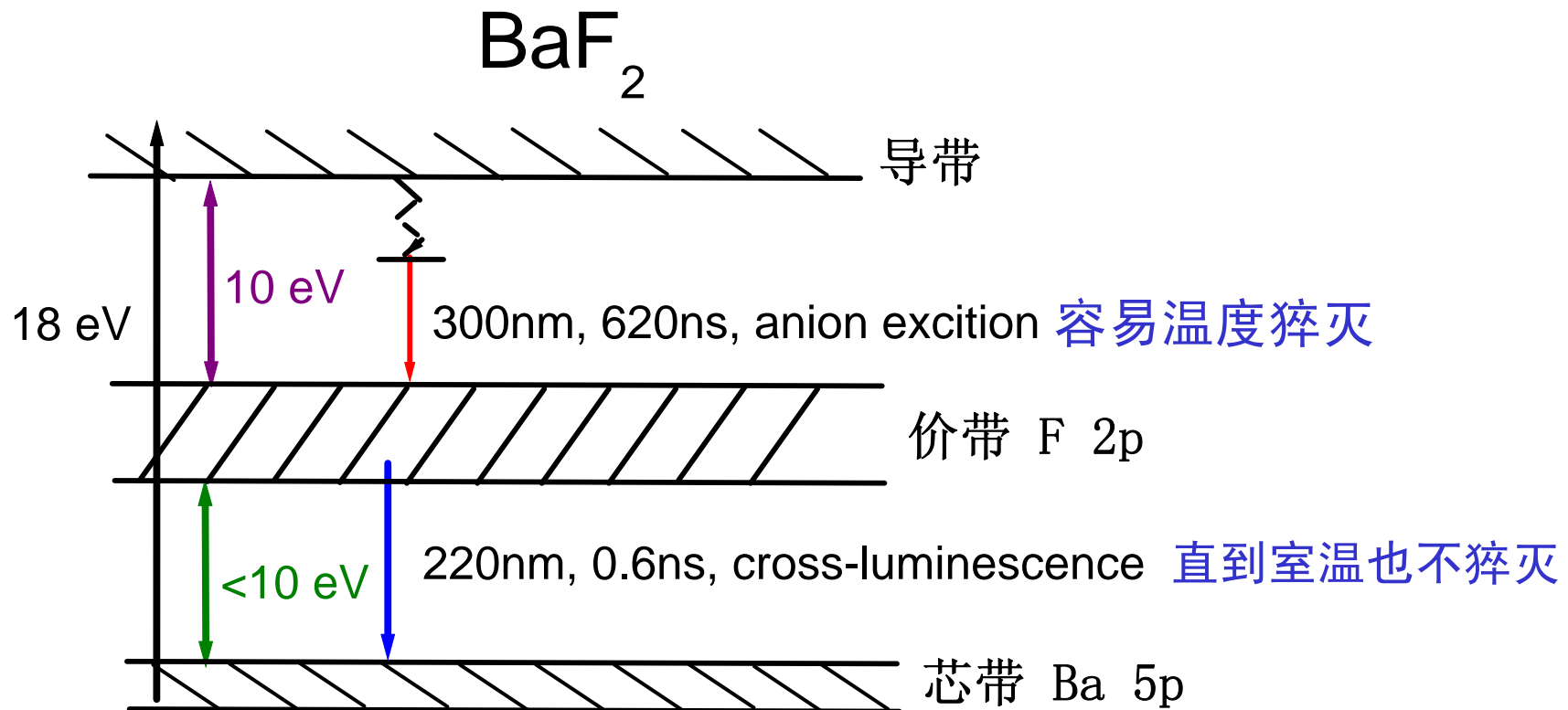
- (1) 带间激发 $E_{exc} > E_g$
- (2) 自由空穴与浅陷阱中的电子复合发光
- (3) 自由空穴与深陷阱中的电子复合发光
- (4) 自由电子与陷阱中的空穴复合发光
- (5) 施主-受主对复合发光
- (6) 与施主-受主相关的电子-空穴发光

一般不会探测到自由电子和自由空穴的复合发光。为什么？



GaP中 S_p-Zn_{Ga} 施主-受主对发射，温度1.6K
 R代表施主-受主对距离，数字代表壳层数（1代表最近邻对）

3.3.10 交叉发光 (Cross-Luminescence)



特点:

一种特殊的发光;

价带-第一芯带的发射;

波长一般较短, 位于紫外;

衰减时间<1ns;

激发能量高, 需要从芯带激发到导带

典型材料:

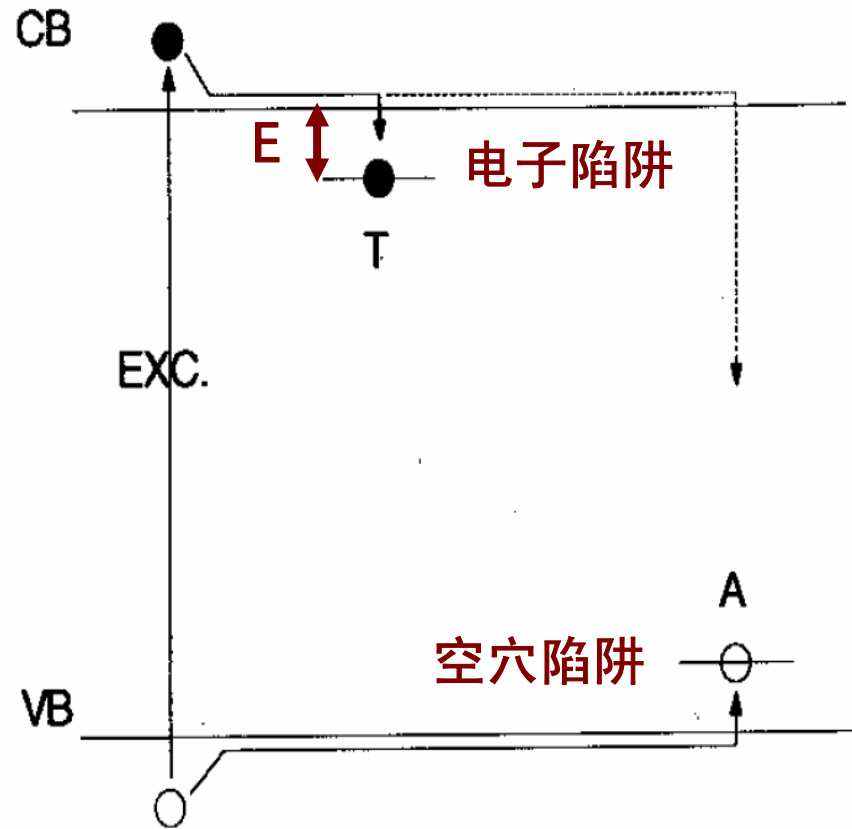
BaF_2 ; CsCl ; CsBr ; KF ;

KMgF_3 ; KCaF_3 ; K_2YF_5

条件: ?

3.4 余辉发射

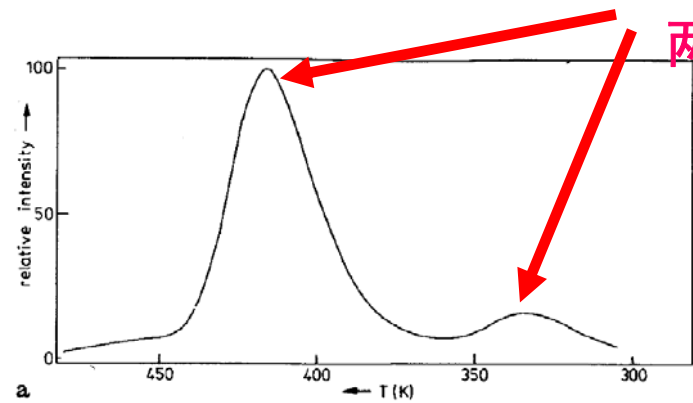
- 余辉：激发停止后，光发射还能维持一定的时间。这个时间需要比发光衰减时间长很多。
- 例如：夜光材料
- 起源：部分被激发的载流子被材料中的陷阱俘获，在一定的温度下，陷阱中载流子被热激发逐渐释放到连续带，参与发光。



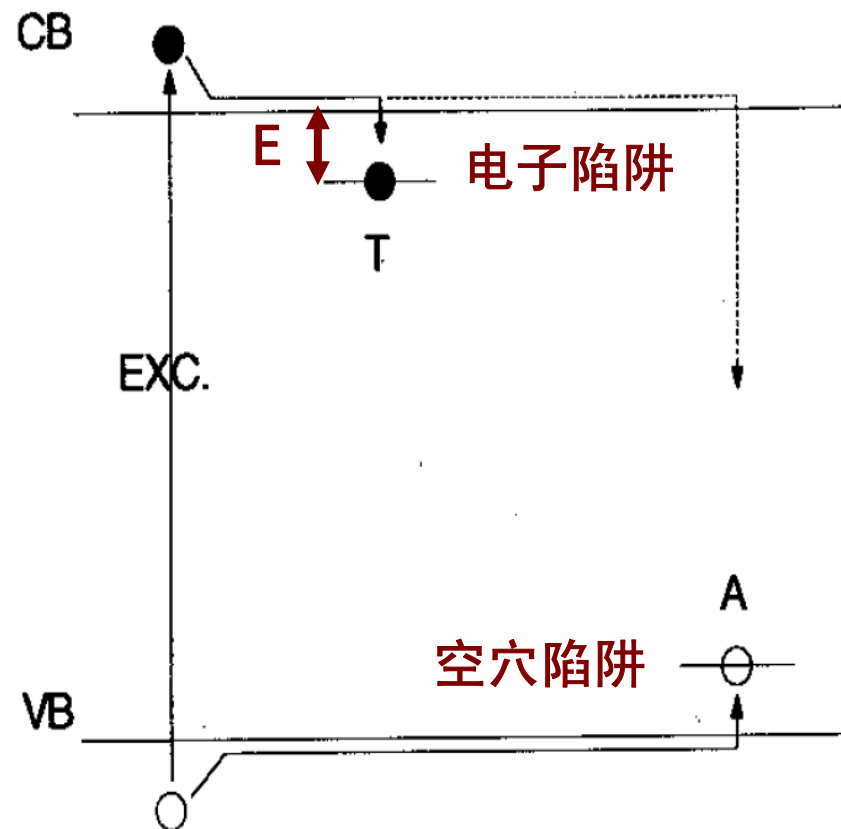
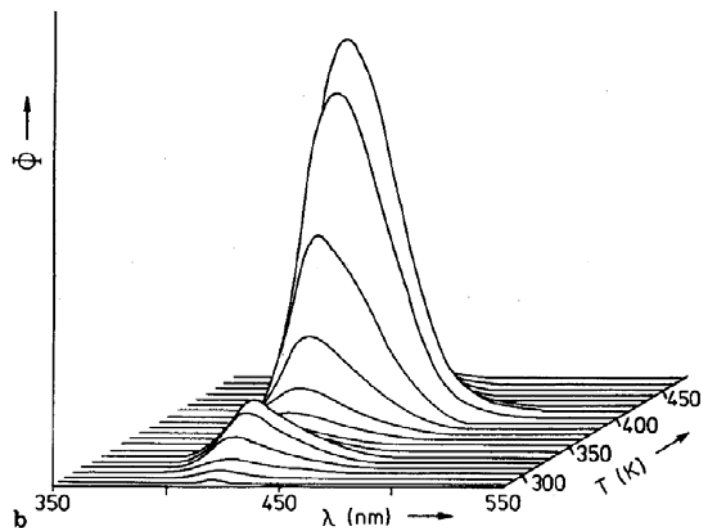
余辉发光机制

3.5 热释光 (Thermoluminescence)

- 被俘获的载流子，在热的作用下，产生的发光。
- 产生条件：
 1. 事先激发
 2. 有适当的陷阱（电子陷阱，空穴陷阱）
 3. 有适当的发光中心



两个峰表明具有两个深入不同的陷阱



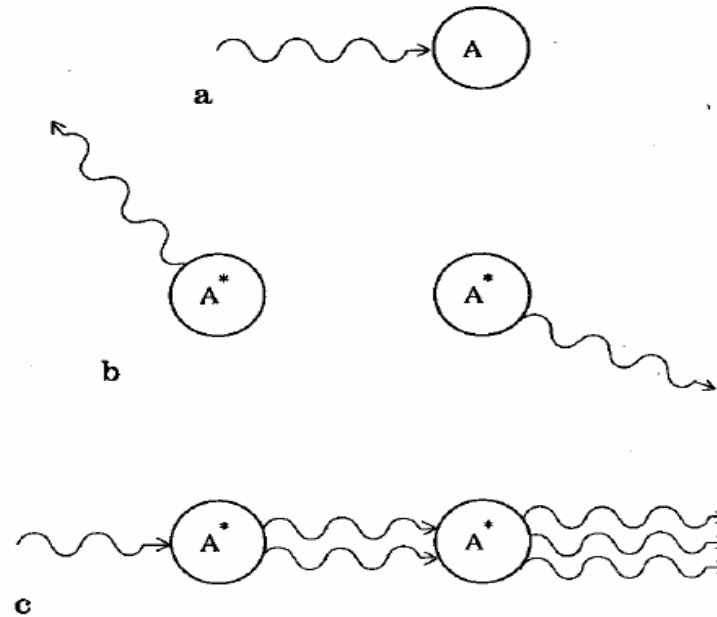
$Ba_2B_5O_9Br:Eu^{2+}$ 的热释光

发光强度随温度的变化

上图：波长积分强度

下图：波长，温度三维热释光谱

3.6 受激发射 (Stimulated Emission)

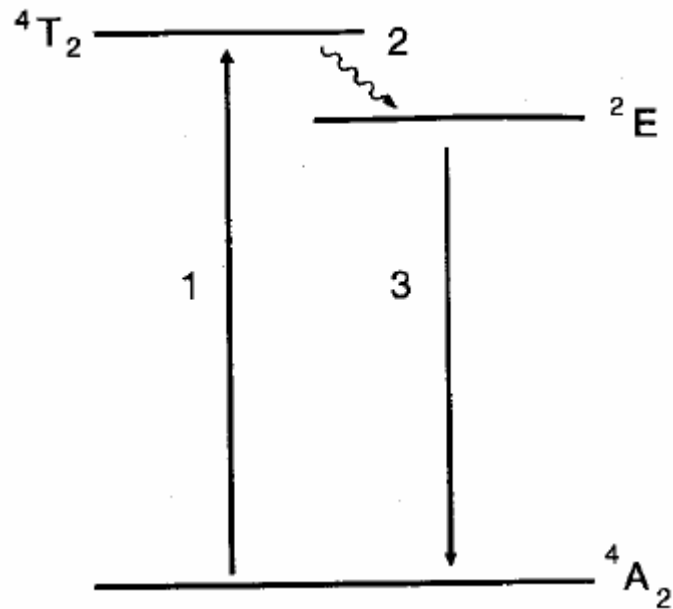


(a) 吸收

(b) 自发发射 (两个发光中心不相关)

(c) 受激发射

激光材料能级系统



红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) 三能级系统

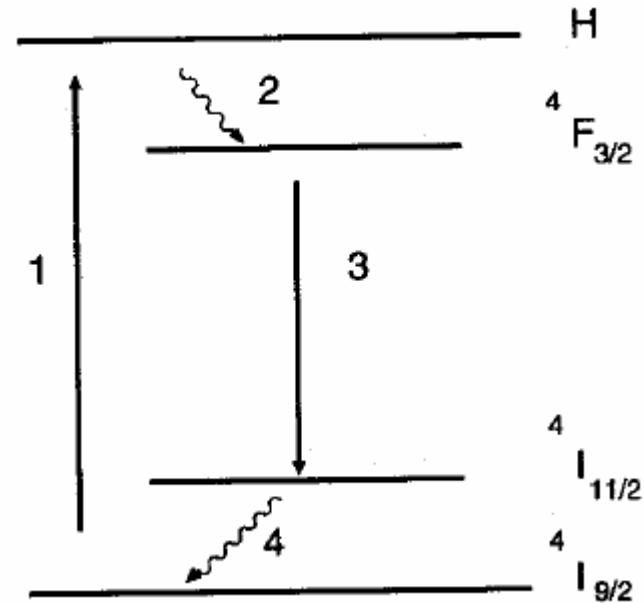
1. 泵浦过程
2. 无辐射跃迁到亚稳态
3. 激光发射过程

跃迁几率

$$p(4T_2 \rightarrow 4A_2) = 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$p(4T_2 \rightarrow 2E) = 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$p(2E \rightarrow 4A_2) = 10^2 \text{ s}^{-1}$$

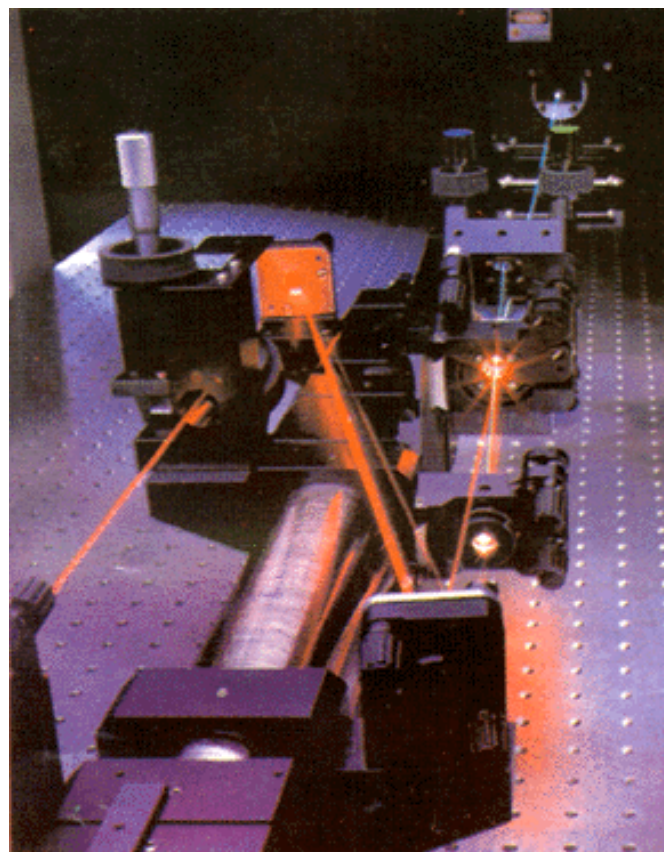


Nd^{3+} 四能级系统

1. 泵浦过程
2. 无辐射跃迁到亚稳态
3. 激光发射过程
4. 无辐射跃迁到基态

激光形成的基本条件

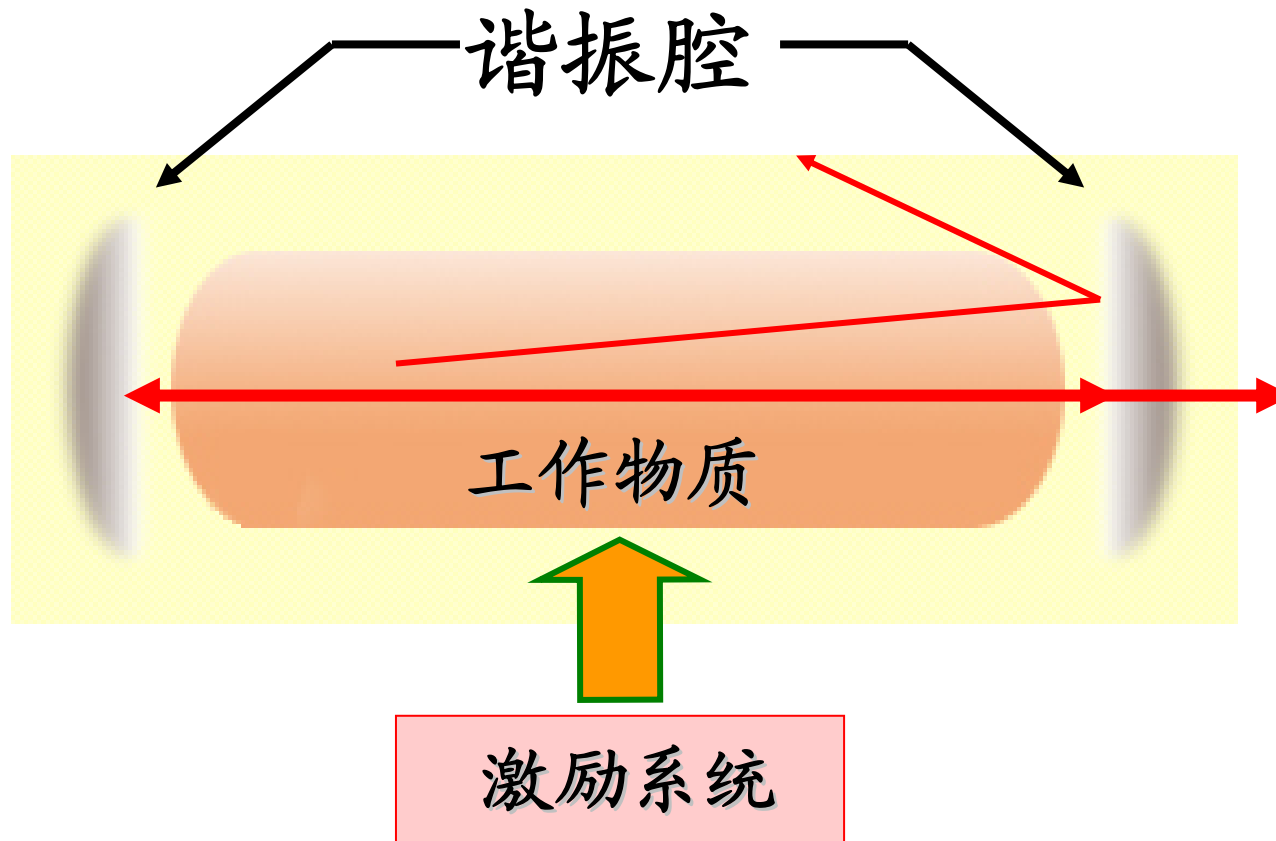
- (1) 要有适当的激光工作物质
- (2) 要有外界激励源
- (3) 要有激光谐振腔



激光工作原理总结如下：

- (1) 工作物质在激励能源激励下实现粒子数反转；
- (2) 由自发辐射产生的少数沿腔轴方向传播的光子在工作物质中引起受激辐射；
- (3) 光学谐振腔使受激辐射的光子在腔内往返振荡，不断得到放大；
- (4) 满足阈值条件下形成激光。

激光器的组成



按工作物质分类

- 固体激光器
- 气体激光器
- 液体激光器
- 半导体激光器

按波段范围分类

- 紫外激光器
- 可见光激光器
- 红外激光器

按运转方式分类

- 脉冲激光器
- 连续波激光器

激光的特点

1. 方向性好
2. 单色性好
3. 亮度高
4. 相干性好