

固体的激发态和发光

虞家琪

(中国科学院长春物理研究所)

本文着重介绍了固体中主要的激发态和与之相关的发光现象,包括过渡金属离子和稀土离子形成的分立中心发光,半导体中的各种复合发光过程,特别是施主受主对复合发光和等电子陷阱复合发光,以及电子晶格耦合对发光的影响。

发光学是凝聚态物理的一个分支学科,它研究凝聚态物质中的发光现象,光与物质的相互作用。

凝聚态物质中的电子由于各种原因被激发到激发态,当它回到较低的能量状态或基态时,可能把多余的能量以光子形式放出,这就是发光过程。发光是和物质本身的激发态有关的本征特性,不同于物体的热辐射,是超出物体热辐射的部分。发光过程是电子从激发态跃迁到低能态而放出光子的过程,发光时间和激发态的寿命有关,不同于物体对光的反射、散射。

发光现象随处可见。日光灯发出柔和的白光,彩色电视机屏幕上绚丽多彩的画面,仪器仪表上发光二极管指示灯的红色绿色闪光,夏日夜晚萤火虫的点点荧光,这些都是发光现象。植物叶绿体,人体细胞在光照下也都会发出微弱而神秘的光。

按照物体吸收外界能量而被激发的过程,可以把发光现象分为光致发光、电致发光、阴极射线发光、化学发光、生物发光、放射线发光、X射线发光、摩擦发光等。

长期以来,发光在光源、照明、显示、显象、辐射探测等方面得到广泛应用。随着科学技术的发展,发光在通讯、光电子学、医学、农业中也得到越来越多的新应用。

发光学和化学、光电子学、材料科学、半导体科学、生命科学等学科领域的交叉渗透越来越深。由于发光过程直接和电子能量状态、物质结构有关,又由于对光子的探测手段越来越

灵敏,因而发光成为研究物质结构与性质的有力手段。例如,在现代半导体性质研究中发光手段用得越来越多,大有和电学测量手段平分秋色之势。

发光学的内容随着现代科学技术的发展不断丰富开拓,每三年召开一次国际发光学会议。1987年国际发光学会议在北京召开。为了反映发光学的进展,会议组织者给会议名称加了一个副标题——凝聚态物质的激发态过程。从下面列出的会议征文通知的选题可以领略现代发光学丰富的内涵^[1]:(1)绝缘体、半导体和非晶态的发光;(2)分子、聚合物和生物体系的发光与光化学过程,分子光谱学;(3)发光中心、缺陷和深能级;(4)激子、辐射激元(polariton)和集体现象;(5)高密度激发和非线性光学效应;(6)瞬态过程和相干过程,ps和fs光谱学;(7)无辐射过程,非平衡声子效应和过热发光;(8)激发态动力学,能量传递,发光中的分维结构(fractals);(9)表面、界面、量子阱和超晶格的光学性质;(10)电致发光,发光二极管和半导体激光器;(11)发光应用及有关问题;(12)新材料、新方法和它们的应用。

既然发光和物质激发态密切相关,下面首先介绍固体中主要的激发态和发光现象。限于篇幅,液体中的激发态和发光现象略去。

一、分立中心的激发态和发光

过渡金属离子和稀土离子在固体中形成典

型的分立发光中心。在分立中心的发光中，参与发光跃迁的电子是形成中心的离子本身的电子，电子的跃迁发生在离子本身的能级之间，中心的发光性质（如光谱等）主要决定于离子本身，基质晶格的影响是次要的。

过渡金属离子和稀土离子掺入到晶体中，受到周围晶格离子的影响，它的能级将不同于自由离子的情况。这个影响主要来自周围离子产生的静电场，后者通常称为晶体场。晶体场使离子的能级劈裂，使跃迁几率发生变化。研究这一类问题的理论称为晶体场理论^[2]。

我们用 Ti^{3+} 离子作为例子，说明晶体场对离子能级和发光的影响^[3]。

Ti^{3+} 离子外壳层有一个 3d 电子。当 Ti^{3+} 离子是自由离子时，3d 电子有五个不同的轨道，电子在这五个轨道上运动的波函数的角度部分由球谐函数 Y_l^m 描写， $l=2$ ， $m=0, \pm 1, \pm 2$ 。3d 电子在这些不同的轨道上运动，能量是相同的，也就是说，3d 电子轨道有五度简并。把 Ti^{3+} 离子掺到晶体里面，3d 电子在不同轨道上运动时，受到晶体场的影响不同，能量就可能不同，原来简并的能级可能分裂。

假定 Ti^{3+} 掺入到有立方对称的晶体里， Ti^{3+} 离子在立方体中心，六个 O^{2-} 离子在六个面的面心。和立方晶场相匹配的五个 3d 电子轨道是 $d_{3z^2-r^2}$ ， $d_{x^2-y^2}$ ， d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx} 。它们和

球谐函数的关系如下：

$$\begin{aligned} d_{3z^2-r^2} &\propto Y_2^0, & d_{x^2-y^2} &\propto Y_2^2 + Y_2^{-2}, \\ d_{xy} &\propto Y_2^2 - Y_2^{-2}, & d_{yz} &\propto Y_2^1 + Y_2^{-1}, \\ d_{zx} &\propto Y_2^1 - Y_2^{-1}. \end{aligned}$$

3d 电子在这五个轨道上运动时，电子云分布形状如图 1 所示。在 d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx} 轨道上，运动的电子的电子云极大指向两个 O^{2-} 离子之间。3d 电子在这三个轨道上运动时，感受到的晶体场影响是相同的，因而能量相同。在 $d_{3z^2-r^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上运动的电子的电子云极大指向 O^{2-} 离子，因而电子受到 O^{2-} 离子的排斥作用比在 d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx} 上大，能量更高。计算表明， $d_{3z^2-r^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能量相同。 d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx} 构成三度简并的能级 t_{2g} 。 $d_{3z^2-r^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 构成二度简并的能级 e_g 。它们之间的能量差 $10Dq$ ， Dq 是晶场参数，决定于晶体场的强度。

如果离子外壳层有更多的 3d 电子，情况就要复杂得多。这时，晶体场对 3d 电子的作用和 3d 电子间的静电库仑作用都要考虑。以三个 3d 电子的情况为例。如果忽略晶体场作用，三个 3d 电子的能量状态有 4F ， 4P ， 2P ， 2D ， 2F ， 2G ， 2H 。根据洪德原则， 4F 能级最低。在图 2 中左侧按能级高低画出了这些能级的位置。如果晶体场作用远远大于电子间库仑作用，我们可以只考虑晶体场作用而忽略电子间库仑作用。如前所述，在立方对称的晶体场中 3d 电子能级

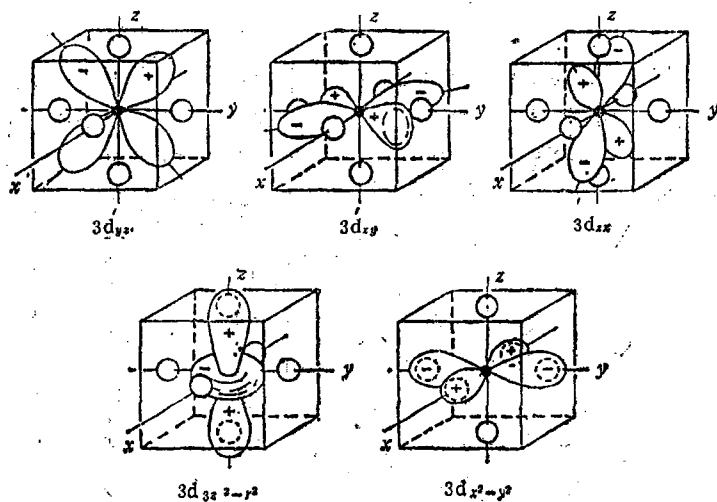


图 1 3d 轨道电子云形状(图中圆圈表示六个氧离子)

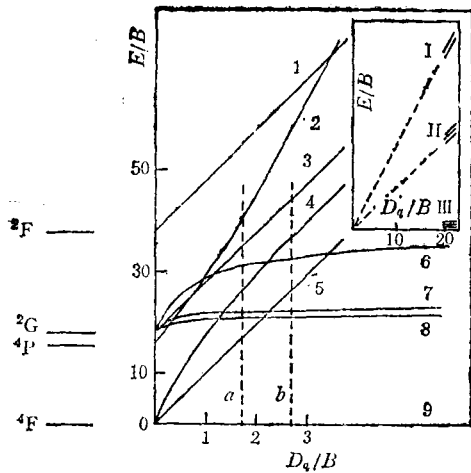


图2 正八面体对称立方晶体场中 $(3d)^3$ 电子组态的能级随晶场强度的变化[(阴离子配位如图1)]
 1— ${}^4A_{2g}(t_2^3e)$; 2— ${}^4T_{1g}(t_2^3e)$; 3— ${}^2A_{1g}(t_2^3e)$;
 4— ${}^4T_{1g}(t_2^3e)$; 5— ${}^2T_{2g}(t_2^3e)$; 6— ${}^2T_{1g}(t_2^3e)$;
 7— ${}^1T_{1g}(t_2^3e)$; 8— ${}^2E_g(t_2^3e)$; 9— ${}^4A_{2g}(t_2^3e)$;
 I— $(t_2^3e^2)$; II— $(t_2^2e^2)$; III— (t_2^2e)

分裂成 t_{2g} 和 e_g 能级. 三个 $3d$ 电子有四种可能的组合, t_{2g}^3 , $t_{2g}^2e_g$, $t_{2g}e_g^2$ 和 e_g^3 . 其中 t_{2g}^3 能量最低, e_g^3 能量最高, 如图2中右上角小图所示. 在中间情况下, 能级的位置是和晶体场强度与电子间库仑作用强度之比(D_q/B)有关的, B 是表征电子间静电库仑作用强弱的参量之一. 图2中虚线 a 对应 V^{2+} 离子在 $KMgF_3$ 中的 D_q/B , 虚线 b 对应 Cr^{3+} 离子在 Al_2O_3 中的 D_q/B . 图2注中能级上的符号是标记能级的群论符号, 括号中的符号表示该能级在强晶体场极限情况下将过渡到什么强场能级.

从图2可以看出, Cr^{3+} 离子在 Al_2O_3 中能级由低到高的顺序是 ${}^4A_{2g}$, 2E_g , ${}^2T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^2T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$, ${}^2A_{1g}$, V^{2+} 离子在 $KMgF_3$ 中的能级顺序是 ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$, 2E_g , ${}^2T_{1g}$, ${}^4T_{1g}$, ${}^2T_{2g}$, ${}^2A_{1g}$, 因而 Cr^{3+} 离子发光来自第一激发态 2E_g 到基态 ${}^4A_{2g}$ 的跃迁. V^{2+} 离子的发光来自第一激发态 ${}^4T_{2g}$ 到基态 ${}^4A_{2g}$ 的跃迁. 基质晶格对过渡金属离子的能级有相当大影响. 例如, Cr^{3+} 离子掺到不同基质中, D_q/B 值不同, 能级顺序, 发光波长就可能不同. 吸收谱线和发射谱线的宽度和图2中曲线的斜率有关. 斜率小的, 相应的谱线宽度窄, 斜率大的相

物理

应谱线的宽度大. 例如, 红宝石中 Cr^{3+} 离子在 2E_g 和 ${}^4A_{2g}$ 之间跃迁的吸收谱线和发射谱线都很窄, 而 ${}^4A_{2g}$ 到 ${}^4T_{2g}$ 的吸收谱线就很宽.

稀土离子在固体中也形成典型的分立中心. 稀土离子的 $4f$ 电子能量比 $5s$, $5p$ 轨道高, 但是 $5s$, $5p$ 轨道在 $4f$ 轨道外面, 因而 $5s$, $5p$ 轨道上的电子对晶体场起屏蔽作用, 使 $4f$ 电子受到晶体场的影响大大减小. 过渡金属离子的 d 电子裸露在最外层, 受周围晶格离子静电场的影响强. 稀土离子 $4f$ 电子受到晶体场的作用远远小于电子间库仑作用, 而且也远小于 $4f$ 电子的自旋-轨道作用. 考虑电子间库仑相互作用和自旋-轨道作用后, $4f$ 电子能级用 $2s+1L_J$ 表示. 晶体场将使具有总角动量量子数 J 的能级分裂. 分裂的型式和大小决定于晶体场的强度和对称性. 稀土离子 $4f$ 能级的这种晶场分裂, 对周围环境(配位情况、晶场强度、对称性)非常敏感, 可作为探针来研究晶体、非晶态材料、有机分子和生物分子中稀土离子所在的局部环境的结构. $4f$ 电子跃迁谱线很窄, 室温下晶体中 $4f$ 电子跃迁谱线宽度 $\sim cm^{-1}$. 过渡金属离子的谱线有宽有窄, 可以从几个 cm^{-1} 到几百, 上千个 cm^{-1} . 晶体场对稀土离子 $4f$ 电子能级的作用只是影响 J 能级的精细分裂, 这种分裂一般只有几十个 cm^{-1} , 不会对 J 能级的重心有很大影响. 因而 $2s+1L_J$ 能级重心在不同晶体中大致相同. 稀土离子 $4f$ 电子发光有特征性, 因而很容易根据谱线位置辨认是什么稀土离子发光.

二、半导体中的激发态和复合发光

在半导体中存在多种激发状态, 电子和空穴可以通过多种方式复合而放出光子, 产生复合发光. 参与复合发光的电子不一定是束缚于复合中心内部的电子. 图3表示半导体中复合发光的主要种类.

C-V 过程: 导带电子和价带空穴复合发光, 通常只能在高纯材料中看到.

E-V 过程: 半导体中自由电子和自由空穴由于库仑作用结合在一起, 形成一个类氢原

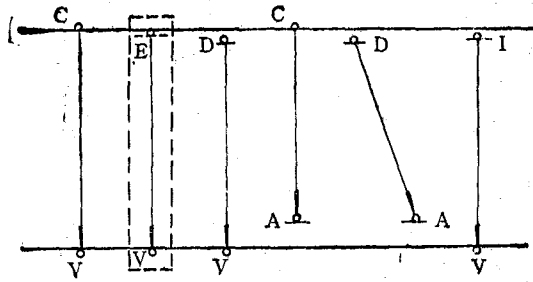


图3 半导体中复合发光示意图

子式的中性粒子,可以在晶体中运动,这种状态叫自由激子。激子的能级象类氢原子,

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}$$

式中 μ 为激子的折合质量, ϵ 为介电常数, $n=1, 2, 3, \dots$ 。 $n=1$ 的激子能级在导带下,它和导带的距离等于激子的结合能。激子还可能被束缚于杂质附近,叫束缚激子。激子的电子和空穴复合发光,其发射光子能量等于禁带能量减去激子结合能。束缚激子复合发光能量等于自由激子发光能量减去束缚激子束缚能。由于激子的结合能和束缚激子的束缚能都很小,通常只有在液氮温度下才能看到激子发光。温度升高,激子就离解。

D-V 过程: 中性施主上的电子和价带空穴复合发光。

C-A 过程: 导带电子和中性受主上的空穴复合发光。

D-A 过程: 中性施主上的电子和中性受主上的空穴复合发光。

I-V 过程: 等电子陷阱俘获的电子和价带空穴复合发光。

下面着重介绍施主受主对复合发光和等电子陷阱复合发光^[4]。

半导体中,中性施主上的电子和中性受主上的空穴复合,放出光子,中性施主变成带正电的离化施主,中性受主变成带负电的离化受主,这个过程叫做施主受主对复合发光。

放出的光子能量 $E = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r}$, 式中 E_g 是禁带能量, E_D 和 E_A 分别是施主

和受主的束缚能, ϵ 为半导体介电常数, r 为施主和受主之间的距离。 r 只能取由晶体结构决定的不连续的数值,因而施主受主对发射光谱是由具有不同 r 的施主受主对发射谱线叠加而成。当 r 小时,谱线是分立的;当 r 大时,谱线准连续分布。在低温下,典型的施主受主对发射光谱由高能侧的分立谱线和低能侧的宽谱带组成。

施主受主对复合发光普遍存在于 III-V 族, II-VI 族半导体中,如 GaP, GaAs, ZnS, ZnSe 等。

以 GaP 为例, C 原子代替 P 原子形成受主, O 原子代替 P 原子形成施主。这种施主和受主占据同种基质晶格位置的叫做第一类施主受主对。 Zn 原子代替 Ga 原子形成受主, O 原子代替 P 原子形成施主,这种施主受主占据不同种基质晶格位置的叫做第二类施主受主对。在液氮温度下, C-O 对和 Zn-O 对的高能侧可以清晰地测到几十条尖锐的谱线。谱线位置符合公式计算的值。这些谱线对应距离 10 \AA 到几十 \AA 的 D-A 对。最近邻的 Zn-O 对在 GaP 室温下光致发光和电致发光的红色发射带中起重要作用,其光致发光效率高达 22%。

若杂质原子具有和被代替的基质晶格原子相同数目的价电子,在有些情况下,能形成束缚电子或空穴的陷阱,称为等电子陷阱。例如 N 原子代替 GaP 中的 P 原子,形成束缚电子的等电子陷阱, Bi 原子代替 P 原子形成束缚空穴的等电子陷阱。虽然等电子杂质和被代替的基质原子有相同的价电子,但将产生大的晶格畸变,在 N 原子或 Bi 原子附近产生一个势阱,这个势阱可以俘获电子或空穴。电子或空穴被俘获后,又会吸引相反电荷的载流子,形成束缚于等电子陷阱的束缚激子。

等电子陷阱可以使间接带半导体 GaP 有高效的复合发光。GaP 是间接带半导体,它的导带底在 k 空间的 X 点,价带顶在 k 空间的 Γ 点。导带电子集中在 X 点,价带空穴集中在 Γ 点,由于它们的波矢 k 不同,要在复合发光中保持动

量守恒,就必须有声子参与,因此复合效率低.掺入等电子杂质N后,形成短程作用的势阱,被俘获的电子波函数束缚在N原子附近.根据量子力学测不准原理,这种电子波函数在 k 空间分布就会比较弥散,在导带次极小 Γ 点出现的几率比中性施主电子显著增大,和 Γ 点空穴的复合几率也显著增大,从而使复合发光效率提高.利用等电子杂质N,得到了GaP高效率的绿色发光.

三、电子和晶格的耦合对发光的影响

在前面讨论基质晶格对电子能量状态影响时,都假设基质晶格离子固定不动.实际上电子的能量状态和周围离子的状态是相互关联,相互影响的.当电子状态改变时,周围离子的平衡位置将发生变化,使整个系统能量最低.电子和晶格的耦合越强,离子平衡位置变化越大.若电子和晶格耦合很微弱,离子的平衡位置将不会随电子运动状态的改变而移动.

可以用图4上画出的基态和激发态的位形坐标曲线来讨论电子和晶格耦合的影响^[1].纵坐标 E 是系统的能量,包括电子能量和离子振动能量.横坐标 Q 表示周围离子的位形,在最简单的情况下,它可以看成是周围离子的距离. $E_g(Q)$ 是基态的位形曲线,表示电子在基态运动时,电子能量与离子弹性势能之和. $E_e(Q)$ 是激发态的位形曲线,表示电子在激发态运动时,电子能量与离子弹性势能之和. Q_g 是电子

在基态时,周围离子的平衡位置. Q_e 是电子在激发态时,周围离子的平衡位置.曲线上的水平线表示离子在不同振动态的能量.振动的零点能是 $\frac{1}{2}\hbar\omega$,振动量子数为 n 时,振动能量是 $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$.

图4上A点和D点的能量差等于 $S\hbar\omega$.若基态和激发态位形曲线曲率相同,振动频率相同,则C点和B点能量差也等于 $S\hbar\omega$. S 是黄昆因子,表征电子和晶格耦合的强弱. S 越大,基态和激发态离子平衡位置错开越大.吸收光谱峰值能量和发射光谱峰值能量差等于 $(2S-1)\hbar\omega$,这个能量差又叫斯托克斯位移.

从激发态向基态跃迁,电子可以跃迁到基

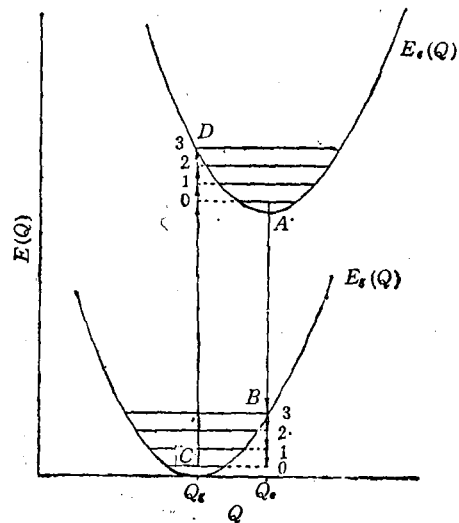


图4 位形坐标图

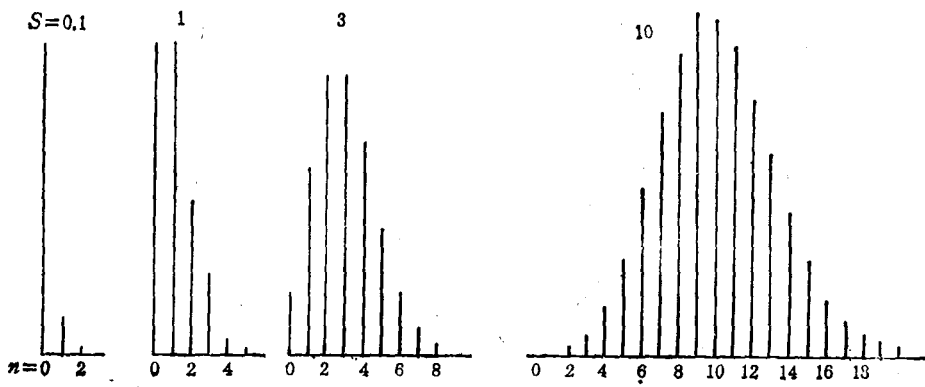


图5 零声子线和声子伴线相对强度示意图 ($T = 0K$)

态不同的振动态。图中 0-0 线是零声子发射线, 0-1 线是一声子伴线, 0-2 线是二声子伴线。在绝对零度温度, 这些发射线的相对强度 $I_n \propto e^{-S} \frac{S^n}{n!}$, S 是黄昆因子, n 是跃迁过程中发射或吸收声子的数目。图 5 中表示 S 不同时零声子线和声子伴线的相对强度。可见, S 很小时, 只有零声子线很强, 其它声子伴线很弱。三价稀土离子 4f 电子跃迁就是这种情况。我们通常测到的 4f 跃迁谱线都是零声子线。当 $S \sim 1$ 时, 声子伴线有相当的强度。例如, 在半导体中束缚激子尖锐的零声子发射线的低能侧, 间隔一个声子的地方, 往往能发现声子伴线。在有些施主受主对零声子发射带的低能侧往往能发现几个间隔声子能量的发射带。当 S 很大时, 零声子线就很弱, $n \sim s$ 的谱线强度极大。谱线的包络接近对称的高斯形。这些谱线叠加到一起, 形成高斯型的宽谱带。例如, ZnS: Mn^{2+} 的发射带就是一个宽谱带。

不仅不同离子的黄昆因子可以有很大差别, 而且同一离子不同能级的黄昆因子也可以有很大差别。例如, Cr^{3+} 离子的第一激发态 2E 的黄昆因子就很小, 而高激发态 4T_2 的黄昆因子就大于 1。因而 2E 和基态 4A_2 间的发射线和吸收线主要是很窄的零声子线, 4A_2 到 4T_2 的吸收是宽带, 零声子线很弱。

以上主要是介绍无机固体的激发态和发光现象。超晶格、量子阱、有机分子和生物分子的激发态和与之有关的发光现象将在以后各讲中介绍。

- [1] Xu Xurong (ed.), *Proceedings of the International Conference on Luminescence*, North-Holland, (1988), vii.
- [2] 虞家琪, *发光与显示*, No. 3(1983), 88; No. 4(1983), 90; No. 1(1984), 81; No. 2(1984), 97; No. 3(1984), 97; No. 4(1984), 87; No. 1(1985), 68.
- [3] G. F. Imbusch, *Luminescence Spectroscopy*, Academic Press, (1978), 31.
- [4] E. W. Williams and R. Hall, *Luminescence and the light Emitting Diode*, Pergamon Press, (1978), 163.
- [5] J. Bourgoin and M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductor II*, Springer Verlag, (1983), 90.

(上接第 104 页)

(2) L_3 设计: 信号电压对 L_3 与样品的间距非常敏感, 提高装置灵敏度和加大鞍区宽度有矛盾, 设计时要兼顾考虑。

(3) 同相跟踪: 在闭环工作前应使 L_2 和 L_3 信号保持同相, 以保证系统在闭环条件下处于跟踪状态。

2. 应用实例

图 3 给出本装置测量的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 超导单晶样品的起始磁化曲线和低场磁滞回线。应用本装置我们还得到了该材料的下临界场数据以及 T_c 。以上磁化率热涨落等物理结果。结果的详情已另文发表^[3]。本装置还可研究超导材料零场冷却, 有场冷却和剩余磁矩曲线, 磁弛豫性质和顺磁、反铁磁材料的磁性能。

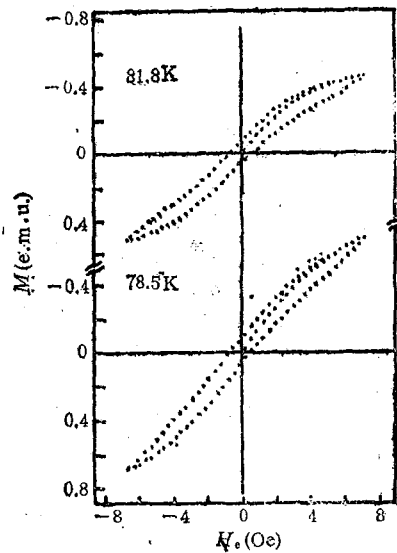


图 3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶磁滞回线

本装置在设计制作中得到赵忠贤、杨乾声、张殿霖和赵晖等同志的指导和帮助, 特向他们表示衷心的感谢。

- [1] S. Foner, *Rev. sci. Instrum.*, **30**(1959), 548.
- [2] 詹文山, *物理*, **4-2**(1975), 107.
- [3] G.H. Chen et al., *Mod. Phys. Lett. B*, **3** (1989), 1045.