

近年来中国发光学进展

徐叙瑗

(天津理工学院材料物理研究所, 天津 300191)

范希武 刘洪楷

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

本文介绍了近年来中国发光学在物理、材料、器件和应用方面的进展, 文中还介绍了中国发光学在新开拓的几个交叉学科领域中的进展。

发光现象是物体将吸收的能量转化为光辐射的过程。发光学研究内容是: 发光中心的来源及结构, 发光物质中基质及杂质中心的能量状态, 电子、声子或其他元激发态间的相互作用等。发光学的规律既可用于指导材料的选择和制备, 又可用于创造新的实验手段, 为深入地探索科学问题提供有效的实验方法, 并形成高技术基础。我国发光学及其应用的研究工作, 无论在基础理论、材料和器件以及实际应用中都取得了较大的进展。

近十多年来, 发光学的研究不断得到开拓, 我国发光学的研究, 从 1981 年起开始把研究工作扩展到以激发态过程为核心的领域中, 它的对象遍布绝缘体、半导体和非晶态, 以及有机分子、聚合物和生物体系; 它的内容包括瞬态过程和相干过程, 激子、辐射激元和集体现象, 高密度激发和非线性光学效应, 无辐射过程、非平衡声子效应和过热发光, 量子阱和超晶格的光学性质, 光化学过程和光合作用, 癌症辨认等。发光学的研究既揭示了物质的激发态及其行为, 成为了解物质及其变化, 包括和其他物质相互作用的重要途径, 又和社会生活、经济生活有着密切的联系, 在高、新技术的发展中, 将成为物理学、光电子学、化学动力学、光合作用和生命科学领域中的一个重要的前沿科学。

一、发光物理

《凝聚态物质的激发态过程》是国内、外发光物理研究的核心课题。我国发光学工作者, 围绕着这一核心课题开展了广泛而深入的研究。目前, 中国科学技术大学、厦门大学、复旦大学、北京大学、天津理工学院、上海科学技术大学、中国科学院半导体研究所、长春应用化学研究所、上海光学精密机械研究所以及长春物理研究所等单位, 在发光物理方面的研究工作已从开创阶段逐步走上系统、深入的阶段, 而且形成了各有其独自特征的研究方向和研究队伍。例如, 中国科学技术大学主要集中在三个方面, 即非晶材料, 多晶材料以及用同步辐射为源的光谱的理论和实验分析。他们提出了对可调谐激光晶体光谱进行理论分析的新方案, 从理论上分析了 d-d 跃迁的强度、声子带边及谱线形状等, 而且采用发展了的 DV-X_α 方法, 计算了过渡族金属络合离子 [CrF₆]⁻³ 和 [CrC₆]⁻⁹ 的多重态谱; 对无序体系的发光进行了系统研究, 在分析能带结构的基础上, 对类金刚石薄膜光致发光线型及其激发能量的依赖关系进行了计算。厦门大学利用密度泛函理论和第一性原理能带方法研究了 III-V 和 II-VI 族

化合物及其混晶的电子结构,并在此基础上计算了这些材料的光学声子形变势以及一系列材料异质结界面处的价带能量不连续性;探讨了碱土金属硫化物的电子结构及其发光中心电子态的性质;研究了半磁半导体 ZnMnSe 的自旋极化电子结构和带边光致发光峰的可能来源。他们还研究了 GaP 中的缺陷及其成因,找出其原子结构及电子态,对 III-V 族宽禁带半导体的激子束缚机制作了探讨,证明了 GaP 中激子的束缚机制符合 H-T-L 模型。天津理工学院研究了 CdS 晶体中电场对其非线性的影响;研究了电致发光中激发态的运动及其影响瓶颈过程的因素。上海科学技术大学研究了稀土发光中心内的电子跃迁过程。长春应用化学研究所集中系统地研究了发光中心的能级间跃迁同配位场的关系,特别是对 4f 电子的 f^6 组态离子在 32 个点群中 ${}^3D_0-{}^7F_1$ 的跃迁行为,以及晶场偶次项引起的 J 混合效应的影响。他们发现了光谱中电子云扩大效应系列、光谱化学系列和超敏跃迁系列的机理和判据,并指出了晶场零次项对 Slater 积分和组态能级中心位移的作用,交叉弛豫过程在稀土离子发光中的重要作用。他们还发展了交叉弛豫几率、浓度猝灭等的计算公式;发展了用 U 群方法表达 $4f^N$ 组态和 $4f^N-1n'L'$ 组态的波函数,谱项能级的方法;研究了发光和晶体中化学键的关系,发现发光较好的化合物具有较强的共价键。中国科学院半导体研究所主要致力于静压下 III-V 族化合物的发光、晶格动力学、量子阱和超晶格中的能谱及过热电子发光的研究。他们用皮秒技术测定了 $n = 1, 2, 3$ 子能带的能谱;研究了多量子阱中,阱中心及阱边界的杂质发光;测量了过热电子的时间常数与阱宽的关系以及电子温度的弛豫。他们发现了从低温到室温,存在保持激子发光及由激子发光转变为自由载流子发光的两种类型的量子阱。

近几年来一些开放实验室的建立,为以发光学为基础的应用基础研究提供了先进的技术条件,吸引着带有发光物理新思想的研究课题。中国科学院长春物理研究所“激发态物理”开

放实验室;中国科学院半导体研究所“半导体超晶格”开放实验室;长春应用化学研究所“稀土光谱学”开放实验室等,都正在发挥“开放、联合、流动”的功能,加强了发光物理的研究工作。现以中国科学院长春物理研究所激发态物理开放实验室为例来说明。该实验室是 1989 年由中国科学院批准建立的。1989 年该实验室资助了 27 个课题,部分资助了 12 项“863 计划”和国家自然科学基金的课题,1990 年该实验室又资助了 12 个课题。这个开放实验室以该所多年来建立的先进设备为后盾,组织了精干的科研和技术队伍,形成开放和流动体制,初步形成了发光物理基础研究的基地。开放的第一年就有 33 个课题和 45 名客座研究人员到开放实验室工作,发表学术论文 97 篇。取得较大进展的研究工作,主要有以下三个方面:第一,半导体光学非线性的研究,首次实现内腔式掺半导体玻璃的光学双稳,首次在 ZnMnSe 体单晶中发现光学双稳,还首次在 ZnSe-ZnTe 超晶格中观测到皮秒量级的光学双稳等;第二,新型光存储材料的研究,首次在国际上实现了液氮温度下无机材料的光子选通光谱烧孔,在液氮温度下非均匀线型内可烧孔 3000 个,还研究了孔的热擦除和激光擦除的机理;第三,有机材料光电性质的研究,利用稀土离子作为光谱探针在配位化学研究中确定了一些有机配合物的结构和性质,有可能用于生物大分子结构与性能的研究;在分子内电子转移化合物光物理行为的研究中,发现了有机材料的倍频效应,并在一些样品中观测到上转换现象。

二、发光材料、器件和应用

发光材料和器件在工农业生产、医疗保健和国防建设上,有着广阔的应用前景。

高效稀土三基色节能灯是当前国内外极为重视的一种新型的照明光源,被视为照明工业上的一次革命。它具有显色性好、寿命长和光效高等明显的特点。它是目前国家重点开展的研究和开发的项目。稀土三基色荧光粉是研制

高性能节能灯的关键材料。国内从事稀土三基色荧光粉和节能灯的单位很多,如复旦大学、有色金属研究总院、武汉大学、中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院长春物理研究所、上海跃龙化工厂、上海特种灯泡二厂、营口荧光材料厂、广州珠江冶炼厂以及兰州荧光材料厂等几十家。目前所用的红色荧光粉是掺铕的氧化钇,绿色和蓝色荧光粉分别是铽和铕激活的多铝酸盐。虽然目前国内稀土三基色荧光粉和节能灯已具有批量生产的能力,但是在性能上和国际上相比还存在不少问题,主要是光效低、寿命短、热稳定性差等。各个科研和生产单位正在不断改进工艺技术。预计在“八·五”期间,我国稀土三基色荧光粉和节能灯的质量和产量上将有大程度的提高。

X射线发光材料是在医疗卫生和工业生产中有重要应用价值的一种发光材料。多年来北京大学在这一方面开展了深入的研究,取得了明显的成效。X射线检查已普遍应用于放射医学诊断、工业产品的质量检查以及机场、海关等部门的安全检查,其中以X射线放射医学诊断的要求最高。他们在采用独特的新工艺研制出颗粒细、余辉短和发光性能良好的氟氯化钡铕并投入生产后,又研制出成本较低的掺铽的硫化镧发光材料,其特点是增感屏增感速度快,为中速钨酸钙屏的5.7倍,增感屏的分辨率可达4线对/mm。他们还研制了X射线诱导的光激励发光材料,它的发光效率是通常的X射线发光材料的数十倍。这样,可以充分利用X射线的能量,使之有效地转换为可见光辐射。

电致发光材料及显示屏是发光材料和器件的重要组成部分。目前国内有中国科学院长春物理研究所、上海师范大学、天津理工学院、河北大学、中国科学技术大学、上海科学技术大学、屯溪自动化元件厂等十余个单位从事这一领域的研究和生产。粉末型交流电致发光屏和粉末型直流电致发光屏已在低照度显示器和大屏幕显示器方面得到了应用。近年来粉末型交流电致发光塑料软屏的开发和应用,使粉末型电致发光屏的应用范围扩大了。中国科学院长

春物理研究所已成功地研制了 7.5 m^2 的大型矩阵塑料电致发光显示屏,用作人民大会堂会务信息终端显示屏。此外,还用这种塑料电致发光屏制成了飞机座舱仪表显示导光板,应用于国产的飞机上。薄膜型交流电致发光屏在国际上只有少数几个国家能够制成。中国科学院长春物理研究所已在1989年研制成象元数为 112×192 ,亮度为 93.6 cd/m^2 ,分辨率为2线/mm的微机终端显示屏。天津理工学院根据碰撞激发截面的性质,提出在薄膜电致发光的有源区外加速电子的方法,可使发光强度有大幅度的提高。

各类发光二极管(LED)是一种广泛应用的发光器件。目前我国LED的生产长期依赖于进口芯片,仅1989年,据不完全统计全国进口的LED管芯达5.6亿个。因此管芯国产化是国内LED生产的一个关键任务。近几年来国内各科研和生产单位都投入了较大的力量,开展LED管芯国产化的工作。为解决GaAlAs高亮度红色LED管芯国产化的问题,中国科学院长春物理研究所与长春半导体厂和苏州半导体总厂合作,从设计和研制较为先进的外延设备入手,解决了批量生产的工艺设备问题,找出了适合批量生产的工艺条件和流程,试制出发光强度达4.0mcd的芯片,封装后的法向发光强度达100mcd,得到了芯片的最高发光强度达5.0mcd,为实现GaAlAs高亮度红色LED管芯国产化迈出了可喜的一步。GaP绿色LED是另一种广泛应用的器件。针对管芯国产化的问题,浙江大学、有色金属研究总院、厦门大学、苏州半导体总厂等单位做了大量工作。浙江大学在开展掺杂和结晶性能对GaP外延材料影响的研究基础上,设计了五层结构的外延材料,提高了发光效率,使液相外延绿色GaP LED芯片在10 mA正向电流注入下的总光通量达到24lm的水平。有色金属研究总院目前已具备小批量生产GaP外延片的能力,每炉可生产直径为45mm的外延片四片。由该院提供GaP芯片,经长春半导体厂制管,抽样测得的GaP绿色LED的性能为:正向

注入电流为 10 mA 时, 平均发光强度为 2.31 mcd, 最大发光强度可达 3.65 mcd, 总光通量为 32.6~48.9 lm。苏州半导体总厂和厦门大学合作, 也在 GaP 绿色发光二极管的国产化上取得了进展, 预计近二、三年内可形成年产 1.2—2.0 亿个管芯的生产能力。近年来, 中国科学院长春物理研究所成功地研制了具有 36、72 和 128 象元的集成化矩阵 LED 显示器。这种微型的 LED 器件体积小、重量轻、亮度均匀和光电隔离性能好。其中 36 象元的集成化 LED 组件已成功用于手持热象仪及小型超高速摄影机等国防工程上。此外, 上海冶金研究所和重庆光电技术研究所等单位研究成功了各类红外 LED 和激光器, 并广泛地应用于自动控制和光通讯中。

闪烁体发光材料的研究主要在北京核仪器厂开展。该厂于 1989 年完成了新型丙烯酸塑料闪烁体的研制, 现已能大批量生产体积为 $100 \times 100 \times 1 \text{ cm}^3$ 以下的各种规格的闪烁板, 用在宇宙射线探测矩阵中作为 μ 子闪烁探测器。探测器的最大发射波长为 423 nm, 相对发光效率为 26.8% (相对于蒽晶体)。该厂还研制了快速长波液体闪烁体, 与美国核试验中子成像所使用的长波液体闪烁体的性能相近。闪烁体的发光峰值波长达到 820 nm, 发光衰减时间为 1.29 ns, 对 X 射线和 γ 射线的绝对能量转换效率为 3.7×10^{-1} 。

铁道部张家口发光材料厂研制了二种 β 射线激发的永久性发光材料。一种是用氙与高分子加成反应生成的液体, 经聚合生成氙盐固体, 然后将其溶解制成的溶液均匀地包膜在发光粉颗粒上, 由氙放射的 β 射线激发发光材料而发光; 另一种是将氙气直接充入灯泡, 由氙放射的 β 射线激发涂在灯泡内壁的发光材料而发光。其亮度可达 $2\text{--}6 \text{ cd/m}^2$, 寿命为 10—20 年, 放射剂量远低于国家安全标准。

三、新开拓的领域

近年来, 发光学科研究的一个主要特征是

多种学科交叉。发光学的新发现可以促进相关学科的研究, 同样, 其他学科中的问题也可以从发光学研究得到解答。下面介绍三个交叉学科的发展。

1. 发光学与光电子学

CdS 是一种良好的发光材料, 已有很长的应用历史。近年来, 人们发现利用 CdS 超微粒制成的复合材料有很强的光学非线性, 可用于制成很有应用前景的光学双稳器件。中国科学院长春物理研究所研制成一种掺半导体 CdS_{1-x}Se_x 玻璃的光学双稳器件。按结构形式有下列几种: 第一, 片状列阵型(内 F-P 型)本征光学双稳器件, 其开关时间为 31 ps, 阈值平均功率为 275 mW; 第二, 分布反馈结构波导光学双稳, 其开关时间为 63 ps, 阈值平均功率为 77 mW; 第三, 内 F-P 腔结构的条波导光学双稳器件, 其开关时间为 23 ps, 阈值平均功率为 3 mW。

半导体量子阱和超晶格的兴起是半导体学科发展中的一次革命。利用宽禁带 II-VI 族半导体量子阱和超晶格具有带宽较宽且可调, 以及激子束缚能较大的特点, 可望在可见光短波段获得室温有效蓝色自发和受激发射, 以及室温光学双稳态。近年来, 中国科学院长春物理研究所用常压 MOCVD 法制备了高质量的 ZnSe 和 ZnS 外延膜, 以及组分可调的 ZnS_{1-x}Se_x 外延膜。用 MOCVD 法在 GaAs 或 CaF₂ 衬底上分别生长了 ZnSe-ZnS 或 ZnS_{1-x}Se_x-ZnS 多层结构, 利用 X 射线衍射谱中的卫星峰验证了该材料具有超晶格结构, 利用光致发光激子谱峰的位置随阱宽变化的关系验证了该材料具有量子尺寸效应, 利用透射电镜像验证了该材料具有层状结构。首次在 77K 下, 在 ZnSe-ZnS 超晶格上观测到近带边缘发射区有二个谱峰为 421.5 和 390 nm 的谱带。根据理论计算可将它们分别归结为 ZnSe-ZnS 超晶格势阱中 $n=1, 2$ 的电子与重空穴间的激子发射。首次在 77K 下, 在用常压 MOCVD 法生长的 ZnSe 外延膜上, 当用 N₂ 激光器的 337.1 nm 谱线激发下, 得到蓝色波段区, 峰值为 448.4

μm 的受激发射谱线,并将受激发射的起源归结为激子与激子的散射。首次在 77K 下,在 ZnSe-ZnS 超晶格上观测到 ns 量级的激子型光学双稳态,并将其机理归结为激子增强吸收型和激子色散型。最近,还在 ZnSe-ZnTe 超晶格上观测到 200—300ps 量级的光学双稳。

光子选通光存储材料是近年来发展起来的,有可能作为 21 世纪产业的基础技术而受到国际上的重视。目前光盘的存储密度约为 10^9 bit/cm²,如果采用光子选通光存储材料,就有可能将存储密度提高到 10^{11} bit/cm²。中国科学院长春物理研究所自 1987 年起在国内最早开展了光子选通光谱烧孔的研究。研制了有机和无机光子选通光存储材料。在无机材料方面主要研究了 $M_xM'_yFCl_xBr_{1-x}:Sm^{2+}$ 材料的光子选通光谱烧孔,其中 M 和 M' 分别是 Mg, Ca, Sr, Ba。首次在该材料中实现了液氮温度下的光子选通光谱烧孔,烧出的孔可在液氮温度下保存 14 天后,孔的面积仍为初始值的 40%,在 4.2K 时,可烧孔 3000 个。烧出的孔可用谱峰为 514.5 nm 的激光擦除,或升温到 330K 以上擦除。在有机材料方面主要研制了四苯基苯并卟啉锌、四苯基苯并卟啉镁、四甲苯基苯并卟啉锌和四萘基苯并卟啉锌四个给体。以常温下固态对羟基苯甲醛作受体,以 PMMA 为基质研制了四种具有光子选通光谱烧孔性能的体系。在这四种体系中实现了 20 K 温度时的光子选通光谱烧孔。烧孔的波长大于 600nm。在 20K 时烧出的孔,可在该温度下保持 5h,孔深无明显变化,将温度升高到 77K 时,可将孔擦除。

发光学与光电子学的学科交叉产生于众多领域,上面的叙述只是作为例子加以说明。开展这一方面的研究工作的主要有中国科学院半导体研究所,中国科学院上海冶金研究所,中国科学院上海光学精密机械研究所,复旦大学和中国科学院长春物理研究所等单位。

2. 发光学与农业

农作物的生长和发育从物理视角看是一个光形态建成的过程,一个需要光调控的过程。不同的光照和不同波段的光,对于植物生长和

物理

成分的影响不同。例如增加红光照射量,会抑制侧根的产生,但却能提高作物的含糖量;增加蓝光,会抑制叶柄伸长,但却能使作物的蛋白质含量增加。中国科学院长春物理研究所在多年来对生物发光和光合作用研究的基础上,研制出一种高光效与高吸收功能互促的新农肥——生物增光素,简称光助素。光助素能促进作物增产,是因为它能发射出作物生长所需要的那种光,从而提高作物的光合效率,加速光形态建成的过程,以达到农作物增产的目标。自 1988 年以来,光助素已在 43 万亩农田中推广应用,其中玉米 21 万亩,大豆 7 万亩、水稻 7.5 万亩,蔬菜 3 万亩,其余为棉花、水果和杂豆。经试验证明,使用光助素后,农作物增产效果较为明显,可使大田作物增产 10—14%,经济作物增产 10—16%,果菜类增产 15—30%。光助素的推广使用,不仅在发光为农业增产中创造了一个崭新的方法,也为农业物理技术的建立探索出一条明确的道路。

光转换膜是一种新型农用功能性高分子材料。它除了具有普通农用薄膜的特点外,还具有光转换发光的特殊性能,即吸收太阳光中对农作物生长不利的紫外光,转换成作物生长需要的长波长光。用这种光转换膜做成大棚,可以改善棚温、湿度、光线和空气条件,有利于农作物生长,促进早熟,加速光合作用,从而达到农作物增产。中国科学院长春应用化学研究所和中国科学院长春物理研究所研究都制造了这一类光转换膜。将光转换膜应用于长白人大棚上,使长白人参的单产和单支重量都达到国际领先水平。从 1983 到 1986 年共增产人参 46×10^3 kg,创经济效益达 2.8 亿元;也使长白人参的质量有明显提高,例如长白红参单体皂甙加和量为 1.786,皂甙总含量为 3.27%,这些性能指标都超过高丽参。将光转换膜应用于蔬菜大棚上,使蔬菜有明显的增产效果,如黄瓜增产 13—17%,西红柿增产 16.2% 等。现正在更大面积上推广使用这项新技术。

3. 发光学与生命科学

癌症是目前尚未攻克的疑难疾病之一,早

期诊断在防治上有特殊意义。恶性肿瘤细胞与正常细胞的主要差异是分化异常和增殖速度加快。生物体的能量载体均为卟啉化合物,恶性肿瘤组织的卟啉代谢非常旺盛。中国科学院长春物理研究所分析和对比了正常人和癌症患者胃组织匀浆和血清的荧光光谱。发现在光谱的红色区域,癌症患者比正常人多出一个峰值约为630 nm的谱带。经研究,这一发射谱带可归结为Hb的卟啉环共轭 π 电子的跃迁,这是癌症患者的特异荧光谱带。出现特异荧光谱带的原因可归结为癌症患者的卟啉代谢水平高于正常人。利用胃组织匀浆和血清的荧光法可以诊断恶性肿瘤。经一千多例临床诊断,符合率达90%以上。这种方法灵敏度高,方法简便,符合率高和不破坏人体组织,在肿瘤的诊断和防治方面有明显的社会效益。

人体体表的超微弱发光是与机体的生命活动密切有关,是机体生命活动的重要信息。人体在新陈代谢过程中,在细胞生物氧化过程中会有能量导致电子在不同能级间的跃迁而产生超微弱发光。这样,对人体体表超微弱发光规律的研究将十分有助于对人体生命活动的探索。中国科学院生物物理研究所和上海中医研究所等单位开展了这一领域的研究工作,并且得到了很多有意义的结果。每个人的体表的各个部位都在不断地发出超微弱光,机体的各个部位的发光强度有一定的分布规律,例如手指尖、足趾尖的光强最强,臂、腿和躯干较弱等;尽管不同机体,或同一机体的不同部位,或同一机体处于不同生命活动状态有不同的发光,但是就某一机体的某一部位来讲,在长时间内连续观测,它的发光强度是不变的,除非生命状态结束,发光也随之消失。人体体表超微弱发光的强度与人的健康状况有关,与人的状态有关,例如体力劳动者或喜爱运动的人发光强度高于脑力劳动者,气功师的体表发光强度高于一人

好几倍。人体体表超微弱发光能够反映出机体内部的生命活动状态是因为机体内部有着极其严密的生物自控体系,体表发光也受它的控制和调节。这种体表发光信息与机体神经系统和血液循环系统有密切的联系,与机体生命活动中的新陈代谢乃至细胞内生物氧化反应过程密切相关,它是人体生命活动中的一种化学发光,是一种生命活动的信息。经过大量的实验,发现健康人的人体体表超微弱发光强度是左右对称的,其比值为1。这种发光对称信息与人体内部器官和组织的生命状态息息相关,因此可以利用人体体表超微弱发光信息点的对称与否及时反映人体内部某些器官和组织的健康状况。在这些发光信息点中,以测量手和足部位最为灵敏和方便。对各种疾病进行研究结果,可以得到不同疾病组患者会出现一个到几个和疾病相关的特有的发光不对称点,称为病理发光信息点,有意义的这些有特殊诊断意义的病理发光信息点恰好出现在人体的经络穴位上,例如感冒患者是大拇指的少商穴,心脏病患者是小指的少冲穴和少泽穴,而肾炎患者是脚心上涌泉穴等。这种诊断方法的意义,不仅在于进行疾病的诊断和判别,还在于可以预测疾病的隐患。病理发光信息点出现在经穴上,而且它们的信息量的变化规律与中医理论的部分阐述是一致的。上述结果表明,可以用现代先进的科学仪器测量人体体表超微弱发光信息的变化规律来对中医理论工作作进一步的科学验证。

发光学当前无论在它传统的领域内,还是在它新开拓的领域内,正在生机盎然、欣欣向荣地蓬勃发展着。为了适应我国经济 and 国防建设的需要,为了迎接高技术发展的挑战,我国发光学科技工作者需要从更宽的广度和更深的层次去开拓和发展我国的发光学。