

材料的光学性质

材料的光学性质

- 光的本性
- 介质对光的反射与折射
- 材料对光的吸收和色散
- 晶体的双折射和二向色性
- 介质的光散射
- 材料的光发射
- 材料的受激辐射和激光*

光的本性

1. 光的波粒二象性

Newton: 粒子流 (反射和折射)

Huygens+Maxwell: 波动 (衍射)

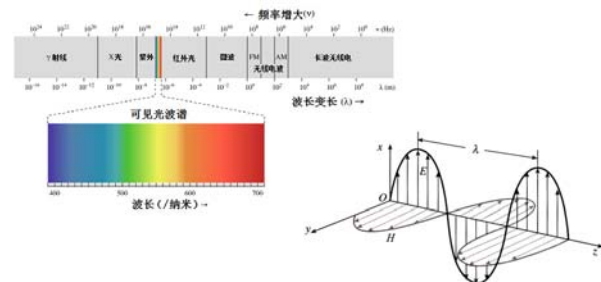
至19世纪

黑体辐射+光电效应→粒子流

Planck + Einstein → 光的量子假设

光的本性

2. 光的波动性



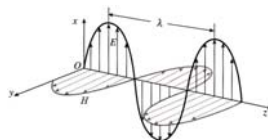
光的本性

光的波动性

人的视觉、植物光合作用、光波测量仪器对光的反应主要由电场引起。

磁场对介质的作用远比电场要弱，且可从电场算出磁场强度。

因此讨论光波时只考虑电场的作用，电场强度矢量作为“光矢量”。



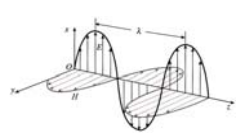
光的本性

光的波动性

光波电矢量的振动只限定在某一个确定方向，称**线偏振光**。

电矢量在垂直光传播方向的平面内随时间规则变化的轨迹为椭圆或圆，称**圆偏振光**、**椭圆偏振光**。

“自然光”。



光的本性

光的波动性

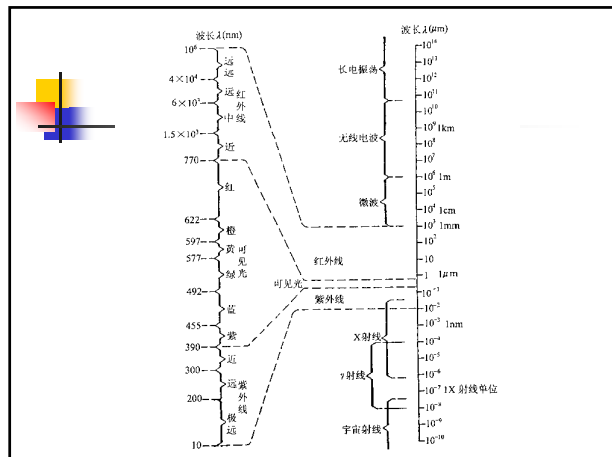
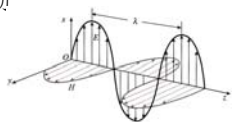
沿z轴传播线偏振光，初始简谐振动发生在 $z=0$ ：

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi_0)$$

经过时间t后振动传播到z点：

$$E = E_0 \cos\left[2\pi\nu\left(t - \frac{z}{\nu}\right) + \varphi_0\right]$$

波的相位只与坐标z有关，即x-y平面上到处都与(0,0)点同相位，称**平面波**。球面波？



光的本性

根据Maxwell方程

$$\nu = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$$

c ：电磁波在真空中速度

ϵ_r ：介电常数

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

μ_r ：磁导率

$$n = c / \nu$$

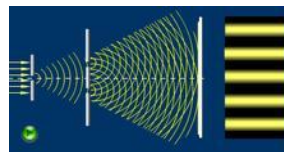
n ：折射率

能流密度 $S = E \times H$

$$\text{光波强度: } I = \frac{c}{4\pi} E_0^2$$

光的本性

3. 光的干涉和衍射



相干光源：频率相同

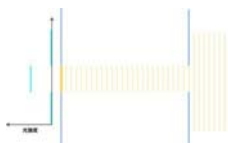
振动方向一致

有固定位相关系。

白光？

光的本性

3. 光的干涉和衍射



光的绕射

光的本性

4. 光的能量与动量

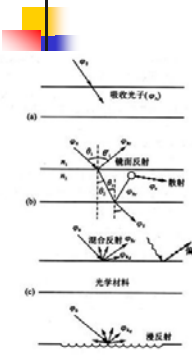
$$\epsilon = h \gamma = h c / \lambda$$

$$P = h / \lambda$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

光子的能量和动量不能再分割；

光的本性



(a) 吸收光子(ω_0)

(b) 镜面反射

(c) 漫反射

(d) 光学材料

5. 光通过固体的现象

宏观上：
透过(T) 吸收(A) 反射(R) 散射(S)；

光辐射能流率 $\phi_0 = \phi_T + \phi_A + \phi_R + \phi_S$

$T = \phi_T / \phi_0$ 透射系数
 $A = \phi_A / \phi_0$ 吸收系数
 $R = \phi_R / \phi_0$ 反射系数
 $S = \phi_S / \phi_0$ 散射系数

光的本性



(a) 吸收光子(ω_0)

(b) 镜面反射

(c) 漫反射

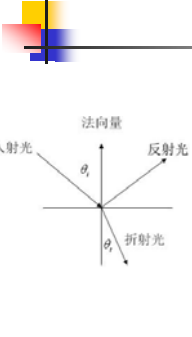
(d) 光学材料

微观上：

电子极化：电子云和原子核电荷重心移动

电子能态转变：
受激吸收 → 自发辐射或受激辐射

光的反射和折射



入射光

法向量

反射光

折射光

θ_i

θ_r

θ_t

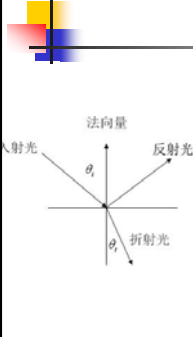
光波入射，不考虑吸收、散射等因素：反射和折射，总能量保持不变。

只关心光方向的变化（振幅和位相不太重要），只须注意光波的传播方向和光波等相面的形状：光线和波面。

几何光学基本规律：

- ① 光在均匀介质中的直线传播定律；
- ② 光通过两种介质界面时的反射定律和折射定律；
- ③ 光的独立传播定律和光路可逆性原理。

光的反射和折射



入射光

法向量

反射光

折射光

θ_i

θ_r

θ_t

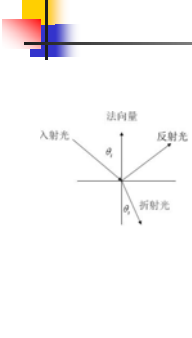
反射定律：

- ① 反射线和入射线位于同一平面（即入射面）内，并分别处在法线两侧；
- ② 反射角等于入射角。

折射定律：

- ① 折射线位于入射面内，并和入射线分别处在法线的两侧；
- ② 对单色光，入射角 θ_1 的正弦和折射角 θ_2 的正弦之比是一个常数： $\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = n_{21}$

光的反射和折射



入射光

法向量

反射光

折射光

θ_i

θ_r

θ_t

$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = n_{21}$

n_{21} 相对折射率

如介质1为真空： $\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = n_2$

n_2 折射率（对真空）

$n_{21} = n_2 / n_1$

即： $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$

材 料	平均 折 射 率	双 折 射
由正长石 (KAlSi ₃ O ₈) 组成的玻璃	1.51	
由钠长石 (NaSi ₃ O ₈) 组成的玻璃	1.49	
由霞石正长岩组成的玻璃	1.50	
氧化硅玻璃	1.458	
硼硅酸玻璃	1.47	
硫化钾玻璃	2.66	
四氯化硅晶体	1.412	
氟化锂晶体	1.392	
氟化钠晶体	1.326	
氟化钙晶体	1.434	
锗石英 ZnSiO ₄	1.95	0.055
正长石 KAlSi ₃ O ₈	1.525	0.007
钠长石 NaAlSi ₃ O ₈	1.529	0.008
钙长石 CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1.585	0.008
硅线石 Al ₂ O ₃ · SiO ₂	1.65	0.021
莫来石 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1.64	0.010

光的反射和折射

■ 影响折射率 n 的因素:

①构成材料元素的例子半径

折射率随介质 ϵ 的增大而增大,与极化有关:

介质原子受到外加电场作用而极化,正电荷沿电场方向移动,负电荷沿反电场方向移动,正负电中心发生相对位移。由于电磁辐射和电子体系作用,光波被减速。

离子半径增大, ϵ 增大, n 也随之增大。

光的反射和折射

■ 影响折射率 n 的因素:

②材料结构、晶型和非晶态

各向同性体:非晶态、立方晶体,光速不随传播方向改变,只有一个折射率,称均质介质。

非均质介质:双折射。光进入非均质介质时,两条折射光线→振动方向相互垂直、传播速度不同。

光的反射和折射

■ 影响折射率 n 的因素:

③材料结构、晶型和非晶态

透明材料有内应力时,垂直于主应力方向的 n 值大,平行于主应力方向的 n 值小。

④同质异构体

石英玻璃高温 $n = 1.46$, 室温 $n = 1.55$ 。

光的反射和折射

■ 折射率与传播速度的关系

$$n_{21} = n_2 / n_1 = v_1 / v_2$$

光密介质、光疏介质

■ 反射率和透射率

反射光、透射光功率与入射光功率之比

光的反射和折射

■ 反射率和透射率

由介质1入射介质2,反射光+折射光。

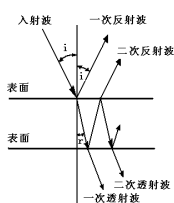
光的总能量流 W :

$$W = W' + W''$$

W 、 W' 、 W'' 分别为单位时间通过单位面积的入射光、反射光和折射光的能量流。

根据波动理论: $W \propto A^2 v S$

又反射波的传播速度及横截面积都与入射波相同,所以: $\frac{W'}{W} = \left(\frac{A'}{A}\right)^2$



光的反射和折射

■ 反射率和透射率

光波电矢量分解:

振动方向垂直于入射面, s 波;

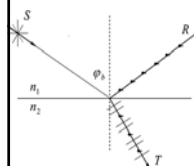
振动方向平行于入射面, p 波。

Fresnel 推导出

$$s\text{波反射率: } \left(\frac{W'}{W}\right)_{\perp} = \left(\frac{A_s'}{A_s}\right)^2 = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} = R_s$$

$$p\text{波反射率: } \left(\frac{W'}{W}\right)_{\parallel} = \left(\frac{A_p'}{A_p}\right)^2 = \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)} = R_p$$

i 、 r 为入射角和折射角



光的反射和折射

- 自然光在各方向振动的机会均等，可认为一半能量属于同入射面平行的振动，另一半属于同入射面垂直的振动，所以总的能量流之比为：

$$\left(\frac{W'}{W}\right) = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)} \right]$$

- 当角度很小，即垂直入射时

$$\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} = \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)} = \frac{(i-r)^2}{(i+r)^2} = \left(\frac{i-r}{i+r}\right)^2$$

光的反射和折射

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n_{21} \quad \text{故} \quad n_{21} = i / r$$

$$\left(\frac{W'}{W}\right) = \left(\frac{n_{21}-1}{n_{21}+1}\right)^2 = m$$

- m —— **反射系数**，根据能量守恒定律：

$$W = W' + W''$$

$$\frac{W''}{W} = 1 - \frac{W'}{W} = 1 - m$$

$1-m$ ：**透射系数**。在垂直入射，光在界面上的反射的多少取决于两种介质的相对折射率 n_{21} 。

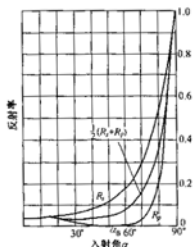
光的反射和折射

- 反射率和透射率

$$i + r = 90^\circ, \quad \tan(i+r) = \infty, \quad R_p = 0.$$

即 **反射光没有平行入射面的矢量成分**（用处？），此时入射角为 Brewster角， α_B

$$\tan \alpha_B = n_2 / n_1$$



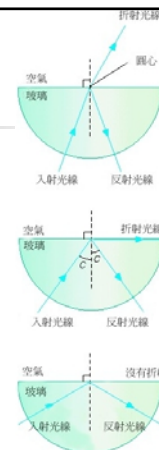
光的反射和折射

- 光的全反射和光导纤维

光密介质 → 光疏介质 $n_2 < n_1$
某一入射角 θ_c 时，折射角为 90°
 θ_c —— 全反射临界角

$$\sin \theta_c = n_2 / n_1$$

此时光波无损传播

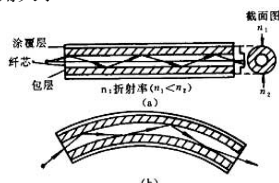


光的反射和折射

- 光的全反射和光导纤维

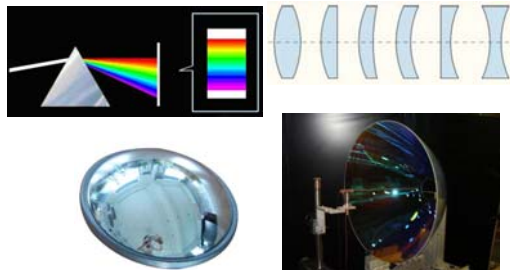
光学玻璃、光学石英或塑料包层 n_1 比纤芯 n_2 折低1%左右。

光线由纤芯一端入射，入射角大于 42° 时，全反射无损失。



光的反射和折射

- 棱镜、透镜和反射镜



材料对光的吸收和色散

光的吸收 吸收系数与吸收率

强度为 I_0 的入射束，厚度为 l 的均质体：

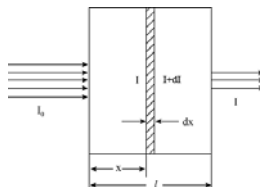
$$dI/I = -\alpha dx$$

α ：吸收系数

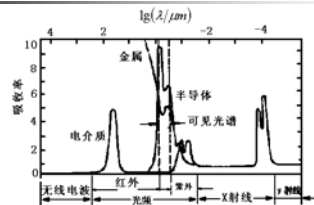
$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad \text{Lambert Law}$$

$$\text{如 } \alpha l \ll 1, \quad \alpha l = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

$$A = \alpha l \quad A: \text{吸收率}$$



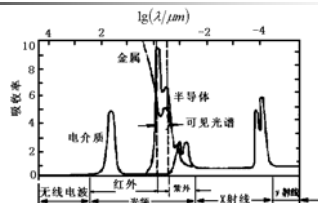
材料对光的吸收和色散



光的吸收 吸收与波长的关系

任何物质都只对特定的波长范围表现为透明，而对另一些波长范围则不透明。

材料对光的吸收和色散

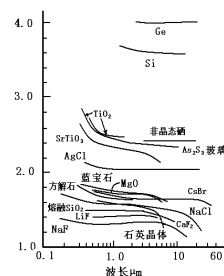
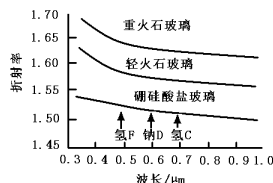


- 金属、半导体在可见光区吸收系数很大；
- 电介质（包括玻璃、陶瓷等）在该谱段透过性较好，但紫外段，能量足够激发价电子；红外段为声子吸收。

材料对光的吸收和色散

光的色散

- 折射率 n 随入射光的频率的减小而减小，称折射率的色散。色散率 $= dn/d\lambda$



材料对光的吸收和色散

光的色散

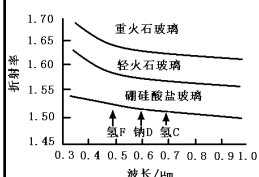
- 对于光学玻璃，色散系数：

$$\gamma_d = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

n_D 、 n_F 和 n_C 分别为以钠的D谱线，

氢的F谱线和C谱线（5893Å、

4861Å和6563Å）为光源测得的折射率。



晶体的双折射和二向色性

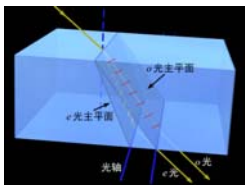
双折射



光通过各向异性介质表面，折射光分成两束沿着不同的方向传播，即由一束入射光折射后分成两束，称双折射。

晶体的双折射和二向色性

■ 双折射



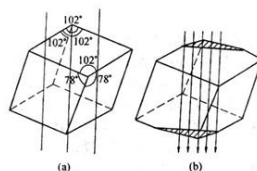
一束光的偏折方向符合折射定律, 称寻常光(o光)。

另一束光的折射方向不符合折射定律, 称非常光(e光)。

一般e光的折射线不在入射面内, 且折射角以及入射面与折射面之间的夹角和原光束入射角有关, 还和晶体的方向有关。

晶体的双折射和二向色性

■ 双折射



晶体中某些特殊方向, 沿该方向传播的光不发生双折射, 称晶体的光轴。

■ 单轴晶: 一个光轴, 方解石、石英、红宝石等。

■ 双轴晶: 具有两个光轴, 云母、蓝宝石、硫磺、黄玉等。

■ 双折射

■ 主截面: 入射界面的法线与光轴形成的平面; 与晶体相关, 与光线无关。

■ 主平面: 晶体中的光线与光轴所形成的平面。o光主平面, e光主平面。

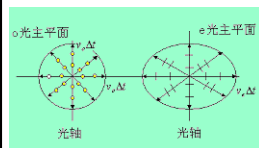
o光: 振动方向垂直于主平面, 即电矢量垂直于光轴。

e光: 振动方向平行于主平面, 即电矢量在e光主平面内。

选择合适的入射方向, 可使入射面与主截面重合, 即光轴处于入射面之中。此时, o光主平面、e光主平面重合, 均与主截面重合。

晶体的双折射和二向色性

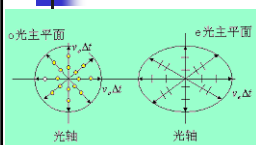
■ 双折射



■ 单轴晶体, 其中的电子存在两个固有的振动频率: 与光轴平行方向、与光轴垂直方向。

■ o光: 电矢量垂直于光轴, 所以沿各个方向传播时, 振动频率相同, 则速度也相同, 其波面为球面。

晶体的双折射和二向色性

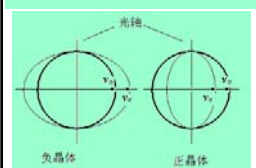


■ e光: 电矢量相对于光轴的方向不同, 其振动频率也不同, 所以速度也不同, 其波面为旋转椭球面。

■ e光的主折射率: e光沿与光轴垂直方向传播时的速度为 v_e , 主折射率 $n_e = c / v_e$ 。

■ o光折射率与方向无关: $n_o = c / v_o$ 。

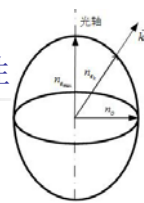
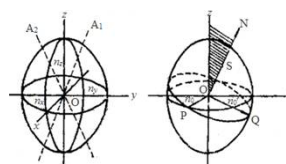
■ 正晶体和负晶体。



晶体的双折射和二向色性

■ 折射率椭球

■ 一般方程: $\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1$



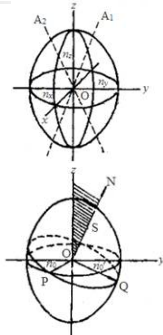
(a) 正晶体旋转椭球

(b) 负晶体旋转椭球

晶体的双折射和二向色性

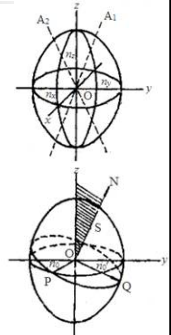
$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1$$

- 椭球三主值 n_x 、 n_y 、 n_z
- 过 O 作垂直于传播方向 N 的平面，该平面与折射率椭球相割得到一个椭圆截面。
- 椭圆长、短轴方向：沿 N 方向的光波中两个相互垂直的偏振方向，两个半轴长度即该晶体对应于这两种偏振光的折射率。



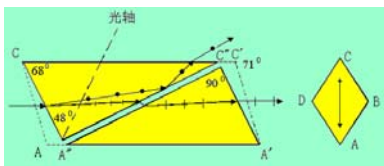
晶体的双折射和二向色性

- 双轴晶体：三个主折射率。
- 可找到两个特殊方向。当光沿着这两个方向中任一方向传播时，前述的平面与椭球相交的截面均为圆，即沿这两个方向传播的光波不发生双折射。
- 振动方向互相垂直的两个偏振光以同一速度传播，折射率相等。这两个方向即双轴晶体的光轴。
- 单轴晶方程： $\frac{x^2 + y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1$



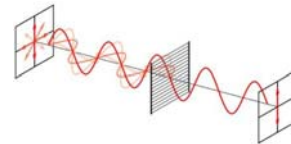
晶体的双折射和二向色性

- 偏振元件
- Nicol棱镜：方解石，剖开后树脂粘合



晶体的双折射和二向色性

- 二向色性
- 吸收率的各向异性：二向色性；二向色性偏振片。
- 电气石

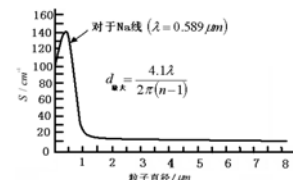


介质的光散射

- 散射与其他光学现象的关系
- 光波遇到不均匀结构产生的次级波，与主波方向不一致，使光偏离原来的方向，引起**散射**。
- $I = I_0 e^{-\alpha d} = I_0 e^{-(\alpha_a + \alpha_s)l}$

介质的光散射

- 散射系数：与散射质点的大小、数量以及散射质点与基体的相对折射率等因素有关。
- $d < \lambda$: $S \uparrow$
- $d > \lambda$: $S \downarrow$
- $d \approx \lambda$: S_{MAX}

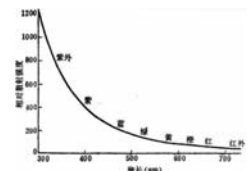
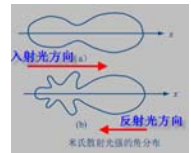


介质的光散射

- 弹性散射：散射前后，光子能量不变
一般有： $I_s \propto 1/\lambda^\sigma$
参量 σ 与散射中心尺度大小 a_0 相关。
 a_0 与 λ 比较，弹性散射可分三种情况：
- Tyndall散射：
 $a_0 \gg \lambda$ ， $\sigma \rightarrow 0$ ，
散射光强与入射光波长无关：白云

介质的光散射

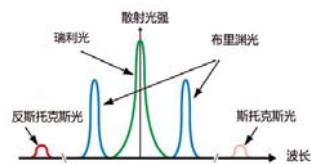
- Mie散射： $a_0 \sim \lambda$ ， $\sigma \rightarrow 0 \sim 4$ ，
散射光强随 a_0/λ 波动、空间分布不均



- Rayleigh散射： $a_0 \ll \lambda$ ， $\sigma = 4$ ，

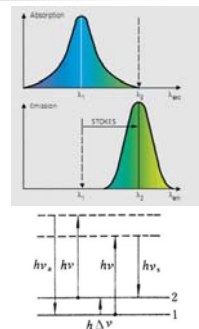
介质的光散射

- 非弹性散射
布里渊散射线：与瑞利线的频差 $10-10^2 \text{ m}^{-1}$ 量级。
拉曼散射线：与瑞利线的频差 10^2-10^6 m^{-1} 量级。
在瑞利线低频侧的散射线统称为斯托克斯线；
反斯托克斯线。



介质的光散射

- 非弹性散射
反斯托克斯位移：谱线“蓝移”



材料的光发射

- 发光的分类
- 发光：物体内部以某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程。一般以激发方式，区分发光类型。

名称	激发方式
光致发光	光的照射
电致发光	气体放电或固体受电的作用
阴极射线发光	电子束轰击
放射线发光	核辐射的照射
X射线发光	X射线照射
摩擦发光	机械压力
化学发光	化学反应
生物发光	生物过程

材料的光发射

- 发光现象的定义及特征
- 自然界存在的光辐射现象：

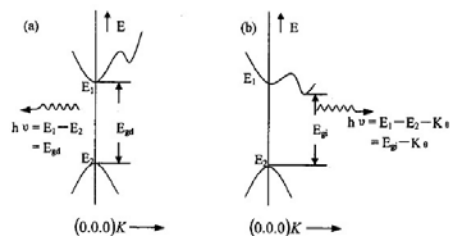
平衡辐射：炙热物体的光辐射；即热辐射，只要物体具有一定的温度，该物体即处于该温度下的热平衡态（严格的说为准平衡态），即有相应于该温度的热辐射。热辐射体的光谱只取决于辐射体的温度及发射本领。

非平衡辐射：外界的激发下，体系偏离原平衡态，发光即为其中一种。出现在热辐射背景上，例如：反射、散射和韧致辐射等。

材料的光发射

- 发光的定义：**发光是被激发的复杂粒子或由这些粒子组成的物质的本征的非平衡辐射。**
激发状态的延续时间是 10^{-11} s或更长
- 反射、折射、韧致辐射等几乎都是无惯性的，辐射期间在光波振动周期的范围，即 $< 10^{-14}$ s；而发光的辐射期间 $> 10^{-11}$ s。
- 以辐射期间作为判据，即可直接区分发光与反射、散射等这类非平衡辐射，且反映出发光过程的本质，基态、受激吸收和受激发射或自发射。

材料的光发射



材料的光发射

- 各种类型辐射的特征

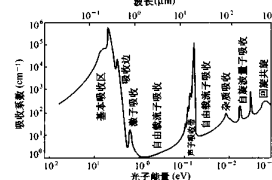
辐射类型	发光	热辐射	散射、反射
*平衡性	非	非	非
*反映辐射体本身性质的程度	强	弱	弱
*稳定的激发态	有	有	无
*发光期间(S)	$> 10^{-11}$	∞	$\sim 10^{-14}$
*能否以第二类碰撞产生淬灭	能	不能	不能
*相干性	非	非	是

材料的光发射

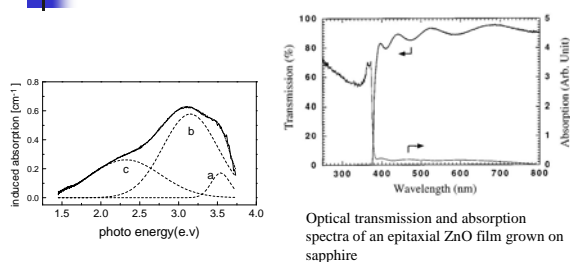
- 表征发光的物理量

1. 吸收光谱（透射光谱）

定义：吸收系数表征物质对光学频率范围内的光线的吸收能力，吸收系数的总体（即随入射光波长的变化）称为该物质的吸收光谱。



材料的光发射



吸收谱的测量：分光光度计

- 1) 单色仪—各种波长混合在一起的入射光分出所需的光谱范围；
- 2) 光度计—比较两束进入分光光度计的光线。

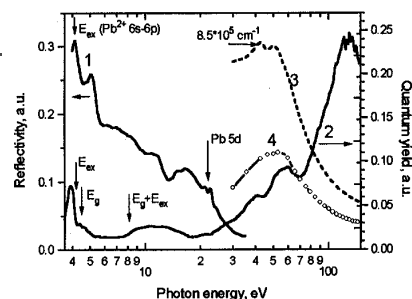
材料的光发射

2. 反射光谱

如材料为单晶，经加工可利用分光光度计（考虑反射损失）测得吸收光谱。

对于多晶粉末，吸收谱的精确测量非常困难，常采用反射光谱（即反射率 R_λ 随入射波长的变化）来估计对光的吸收。

反射率：反射光（漫反射）的总量和入射光总量之比。



PbWO₄ reflectivity (1) 400 nm excitation spectrum (2) measured at room temperature in the 3-150 eV photon energy region, total PbWO₄ absorption (3) and partial Pb absorption (4) calculated from atomic data.

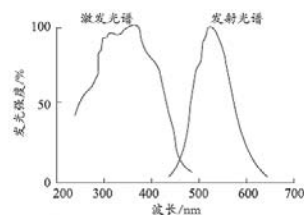
材料的光发射

3. 激发和发射光谱

激发光谱：发光的某一谱线或谱带的强度随发光波长的变化。反映不同波长的光激发材料的效果。

激发光谱表示对发光起作用的激发光的波长范围，而吸收谱则说明材料的吸收，未表征吸收光子后是否发光。比较吸收和激发光谱，可判定哪些波长的光子对发光起作用。

材料的光发射



SrAl₂O₄: Dy³⁺, Eu²⁺ 激发光谱与发射光谱

材料的光发射

发射光谱：发光的能量按波长或频率的分布谱带和谱线。

一般光谱形状可用高斯函数表述：

$$E_\nu = E_{\nu_0} \exp[-\alpha(\nu - \nu_0)^2]$$

其中： ν 是频率，

E_ν 是频率 ν 附近的发光能量密度的相对值，

E_{ν_0} 是在峰值频率 ν_0 时的相对能量，

α 为正的常数。

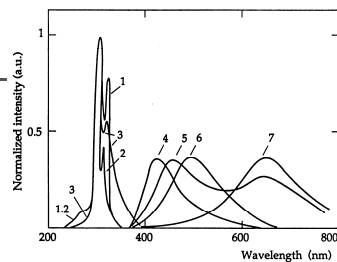
材料的光发射

- 发光中心的结构决定发射光谱的形成，不同的谱带来源于不同的发光中心，因而有不同的性能，应注意把各个谱带分开。
- 发光中心的组成及结构决定：
 - (1)某些能级的形成；
 - (2)能级的性质，如多重性；
 - (3)能级间的跃迁几率。

材料的光发射

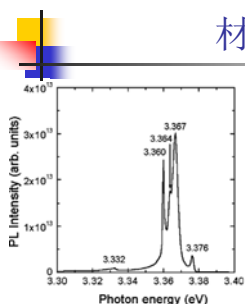
■ 介质对发射光谱的影响

- (1) 能级位置的变动以及在外场作用下的分裂;
- (2) 跃迁几率的改变, 特别是某些禁戒跃迁以及相应能级亚稳性的消除;
- (3) 电子热运动从亚稳能级迁移到较高能级而获释;
- (4) 热引起具有不同振动能量的发射中心的重新分布, 在高温下出现具有高振动能量的中心。



PbWO₄ excitation and luminescence spectra at T=300 K: excitation for: 1- $\lambda_L=420$ nm; 2- $\lambda_L=500$ nm; 3- $\lambda_L=650$ nm; luminescence for: 4- $\lambda_{exc}=275$ nm; 5- $\lambda_{exc}=308$ nm; 6- $\lambda_{exc}=325$ nm; 7- $\lambda_{exc}=350$ nm.

材料的光发射



PL spectrum of ZnO grown on Al₂O₃(0001) using a thin ZnO buffer layer at 10 K. From the PL spectrum, five distinct peaks were observed at 3.376, 3.367, 3.364, 3.360, and 3.332 eV. FWHM values of the peaks are in the range of 1–3 meV.

- ZnO光致发光发射带:
- 380nm的紫外窄带: 带间复合发光;
- 480nm的蓝带: 导带电子与深能级俘获空穴的复合发光; 或来自二次离化的Zn空位和一次离化的间隙Zn施主所构成的自激活发光中心。

材料的光发射

4. 发光谱的效率

量子效率 η_q : 发射光子数 N_f 和激发吸收光子数 N_x 之比。

$$\eta_q = 100\%, \text{ Stocke损失}$$

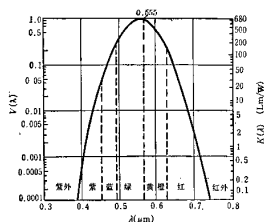
功率效率 η_p : 发射光的光功率 P_f 和激发时输入的电功率或被吸收的光功率 P_x 之比。

光度效率 η_l : 发射时的光通量 $L(lum)$ 和激发时输入的电功率或被吸收的其他形式能量总功率 P_x 之比。

$$\eta_l = \eta_p \frac{\int_0^\infty \Phi(\lambda) I(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty I(\lambda) d\lambda} \cdot 680 lum / w = \eta_p \cdot \eta_b$$

材料的光发射

$$\eta_l = \eta_p \frac{\int_0^\infty \Phi(\lambda) I(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty I(\lambda) d\lambda} \cdot 680 lum / w = \eta_p \cdot \eta_b$$



$\Phi(\lambda)$: 视见函数, 即人眼对不同波长的光的相对视感度;

$I(\lambda)$: 发光强度函数;

680lum/W: 555nm绿光的光功率率当量, 即1W光光通量相当于680lum的光通量。

材料的光发射

- 对光致发光, 量子效率 η_q 和功率效率 η_p 的关系:

$$\eta_q = \eta_p \lambda_r / \lambda_x$$

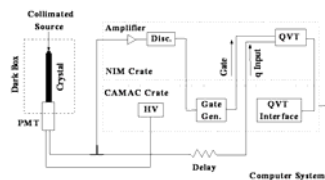
λ_x 激发光波长 (单色或接近单色)

λ_r 反射光波长 (单色或接近单色)

材料的光发射

光产额

指吸收单位能量后所释放光子的总数目，绝对光产额的计算受到光收集效率和光电倍增管量子效率的影响。



材料的光发射

5. Stokes定律和anti-Stokes发光

比较同一材料的发射光谱和激发光谱，在绝大多数情况下，发光谱带总是位于相应的激发谱带的长波边。

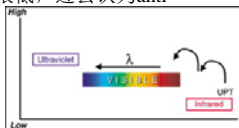
1852年，斯托克斯提出确定发射光谱和激发光频率相对关系的定律：发光的波长永远长于激发光的波长。

材料的光发射

anti-Stokes发光与光子倍增

如果发光中心从周围环境获得能量，从 E_{12} 转移到 E_{13} ，然后从 E_{13} 退激发到 E_{01} ，此时发光的能量大于激发光子能量，称为anti-Stokes发光。

1959年在多晶ZnS中观察到，早期的最好的上转换材料发光效率不超过1%，强度很低，过去认为anti-Stokes发光只存在理论意义。



材料的光发射

6. 发光的期间、发光增长与衰减

发光的持续时间来自于电子在激发态的寿命。

分立发光中心的自发光

考虑最简单情况：即符合指数式衰减。此时发光期间为分子在激发态的平均期间，即发光亮度减到1/e所需要的时间。

材料的光发射

某时刻 t 共有 n 个电子处于某一激发能级，在 dt 时间内与迁到基态的电子数目 dn 正比于 ndt ，即

$$dn = -\alpha ndt$$

α 为电子跃迁回基态的几率。

由上式： $n = n_0 e^{-\alpha t}$

n_0 ：初始时刻被激发的电子数

如 τ 表示分子在激发态的平均期间，有 $\tau = \frac{\int_0^\infty cntdt}{n_0}$

$$\text{因此 } \tau = \frac{\int_0^\infty cn_0 e^{-\alpha t} dt}{n_0} = \frac{1}{\alpha}$$

材料的光发射

发光强度 I 正比于电子跃迁回基态的速率 dn/dt ，所以：

$$I = I_0 e^{-\alpha t}$$

即 τ 秒之后，发光强度将为初始强度的1/e。

实际可测得不同时间的发光强度，对数作图求解 τ 值。

长余辉材料的衰减： $I = A t^{-\alpha}$

显然不适于衰减开始的过程，可描述衰减中后期。

余辉达到几h以上时，通常 $1 < \alpha < 2$ 。

可在双对数坐标系内求解 α 。

材料的光发射

复合发光（最简形式：双曲线型衰减）

如激发停止 t 秒之后，存在 n 个自由正电荷和 n 个自由负电荷，假定每对正负电荷复合时产生一个光子。

每个电荷可以和 n 个异号电荷的任意一个复合：

$$I = -dn/dt = b n^2$$

b 为复合几率。

解方程可得：

$$n = n_0 / (1 + n_0 b t)$$

$$I = n_0^2 b / (1 + n_0 b t)^2$$

材料的光发射

7. 发光的淬灭

处于激发态的离子回到基态时不发射光子，而将激发能散发为热(晶格振动)，称无辐射跃迁或淬灭。

激发的离子是发射光子，还是无辐射跃迁，或者是将激发能量传送给别的离子，这几种过程都有一定几率，决定于离子周围的情况。

材料的光发射

7. 发光的淬灭

由激发而产生的 e 和 h ，最终会复合。

在复合之前的过程：可能分别被杂质离子或晶格缺陷所捕获，由于热振动而获释。

一般 e 和 h 总是通过某种特定的中心而实现复合的。

如果复合后发射出光子，这种中心即为**发光中心**（基质离子、离子团或掺杂剂）。

有些复合中心将电子和空穴复合的能量转变为热而不发射光子，即为**淬灭中心**。

材料的光发射

8. 发光的偏振

偏振的发光：发光中沿着垂直于光线传播方向，且互相垂直的两个方向光矢量的振幅不同。

发光偏振的产生或者是由于**发射体的各向异性**，即发射体向各个方向发出强度和偏振不同的辐射。

或者是由于**次极的原因**：发光介质的各向异性、有二向色性，次级偏振不能说明发射体的性质。

只在分立中心发光的情形下光才有偏振。在带有复合性质的发光中，特别是在长余辉晶体材料中，均未观测到发光的偏振。

发光体的结构

- 缺陷形成的定域能级可成为辐射复合中心：**结构缺陷型发光中心和杂质缺陷型发光中心**。
- ZnS中产生自激活兰色发射带的自激活发光中心就是 Zn^{2+} 空位。有认为共激活剂离子，如一价的卤素离子和三价的 Al^{3+} 、 In^{3+} 起电荷补偿作用，可以产生 Zn^{2+} 空位。有人认为共激活剂离子替代 Zn 空位周围的四个S离子之一，参与发光中心的组成。
- 兰色发射是和 Zn 空位上的电子跃迁有关的，因此尽管不同的卤素离子原子序数从36（Cl）变到127（I），离子半径从0.18 nm到0.22 nm，兰色自激活发射带的位置和形状基本不受影响。

发光体的结构

- 杂质缺陷型发光中心是激活剂离子或者激活剂离子和其它缺陷组成的缔合缺陷。
- ZnS: Mn中，发光中心是处在 Zn 离子位上的替位离子 Mn^{2+} 。中性Mn原子的电子壳层是 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^6$ 、 $3s^2$ 、 $3p^6$ 、 $3d^5$ 、 $4s^2$ 。二价锰离子的3d电子跃迁产生峰值585 nm的橙黄色发射带。稀土离子在发光体中形成的发光中心亦属该类。
- ZnS: Cu、Al中，绿色发光中心为缔合缺陷， Cu^+ 替代 Zn 在价带产生受主能级， Al^{3+} 替代 Zn 在导带产生施主能级，构成施主—受主对。

发光体的结构

- 位错的存在是在晶体中出现一些特殊的电子能量状态，位错周围晶格的畸变使禁带宽度变化：晶格受压缩部分禁带变宽，伸张部分变窄。电子将趋向趋于导带极小处，空穴趋于价带极大处，可望复合几率增大。
- 10^9 — 10^{10} cm^{-2} 密度的位错对少数载流子寿命有很大影响，如对n型Ge有： $\tau = 2.5N_d^{-1} (\text{s})$ ，有时位错具有比杂质原子更大的俘获截面。
- 在粉末电致发光中，沉积在位错线上的 Cu_2S 第二相形成高场区，是产生发光的重要条件。

发光体的结构

■ 激子

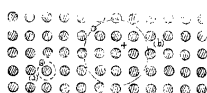
晶体激发后， $e + h$ 由于库仑作用而稳定地束缚在一起，用电中性的准粒子态—激子来描述晶体的这种激发态。

激子可以在晶体中传播，传输激发能量，但对电导无贡献。

能在晶体中运动的激子称为**自由激子**。

激子在运动过程中，受到施主、受主、施主受主对和等电子陷阱等杂质中心和晶体缺陷的束缚，称为**束缚激子**。

发光体的结构



对于激子的两种近似：

紧束缚（Frenkel exciton）：激子严格地局限在一个原子上，只适用于原子间相互作用比较弱的情况，如分子晶体，稀有气体。

弱束缚（Wannier-Mott exciton）：类氢模型处理。

发光体的结构

如碱卤晶体的吸收光谱一般是在紫外区域或远紫外区域的连续谱。在低温时，在连续谱附近出现了一系列光吸收带，其吸收系数可达 10^6 cm^{-1} 。

对这些谱带的吸收并不伴随着光电导，所以这种吸收并非价带电子直接激发到导带所引起的。这种吸收被解释为是Frenkel激子的吸收。

发光体的结构

■ 晶体发光中的能量传输现象

发光材料中吸收激发能的部分和形成发射光的部分不一致，则这两个部分之间存在着能量的输运过程。

发光体的结构

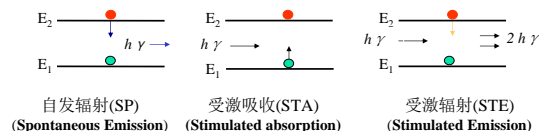
- 锰激活的磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2: \text{Mn}$ ，以阴极射线激发，得到橙红色的 Mn^{2+} 中心的发光。
若以波长为250 nm的紫外光激发时，检测不到 Mn^{2+} 中心发光。
铈激活的磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2: \text{Ce}$ ，可以在波长为250 nm的紫外光激发时发光。
若以铈、锰共同激活磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2: \text{Mn, Ce}$ ，在250 nm的紫外光激发时，能同时观测到 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的发光（橙红）。
- 显然，这时 Mn^{2+} 中心发光的能量一定来自于 Ce^{3+} 中心，即 Ce^{3+} 中心和 Mn^{2+} 中心之间存在能量的传输过程。

发光体的结构

- 吸收激发能后，随即发生能量的传递和输运过程。
- 几乎是所有的发光材料都发生能量的传递和输运现象：敏化剂的敏化、淬灭剂的淬灭、上转换发光、光子倍增、合作和组合发光、电致发光中的载流子运动等等都和能量的传递和输运过程有关。

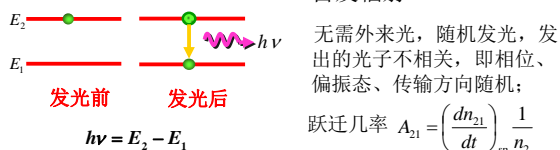
激光 受激辐射

- 1917年，爱因斯坦、黑体辐射问题时提出：光吸收、光发射以外 + **光的受激辐射**。



激光 受激辐射

■ 自发辐射



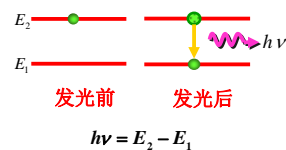
$$\text{跃迁几率 } A_{21} = \left(\frac{dn_{21}}{dt} \right)_{sp} \frac{1}{n_2}$$

- 自发跃迁几率（自发跃迁爱因斯坦系数 A_{21} ）

$A_{21} = 1 / \tau_s$ τ_s : 原子在能级 E_2 的平均寿命
只与原子本身性质有关，与辐射场无关。

激光 受激辐射

■ 自发辐射

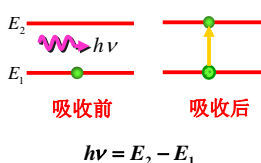


普通光源（白炽灯、日光灯、高压水银灯）的发光过程为自发辐射。

各原子自发辐射发出的光彼此独立，频率、振动方向、相位不一定相同——为**非相干光**。

激光 受激辐射

■ 受激吸收



受激吸收跃迁几率：

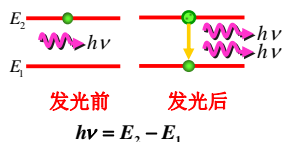
$$R_{12} = B_{12} \rho_\gamma$$

与原子本身性质和辐射场能量密度有关；

B_{12} : 受激吸收跃迁爱因斯坦系数；只与原子本身性质有关。

激光 受激辐射

■ 受激辐射



当外来光子的频率满足：

$$h\gamma = E_2 - E_1$$

使原子中处于高能级的电子在外来光子的激发下向低能级跃迁而发光。

受激辐射跃迁几率： $W_{21} = B_{21} \rho_\gamma$

与原子本身性质和辐射场能量密度有关；

B_{21} : 受激辐射跃迁爱因斯坦系数；只与原子本身性质有关。

激光 受激辐射

■ 爱因斯坦三系数的关系

处于 E_2 和 E_1 能态的原子个数为 N_2 、 N_1 ，作用于此系统的光谱能量密度为 $\rho(\gamma, T)$ ，受激吸收几率：

$$R_{12} = B_{12} \rho(\gamma, T)$$

总辐射几率：自发 + 受激

$$R_{21} = A_{21} + B_{21} \rho(\gamma, T)$$

热平衡态，发射光子数=吸收光子数

$$N_1 B_{12} \rho(\gamma, T) = N_2 [A_{21} + B_{21} \rho(\gamma, T)]$$

激光 受激辐射

$$N_1 B_{12} \rho(\gamma, T) = N_2 [A_{21} + B_{21} \rho(\gamma, T)]$$

■ 热平衡下原子密度分布满足波尔兹曼定律：

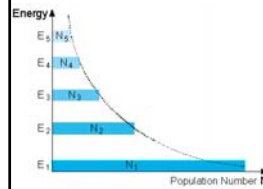
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/kT}$$

g_1, g_2 为高低能态的简并度。

平衡条件下 $N_1 \gg N_2$

由上两式：

$$\rho(\gamma, T) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{g_1 B_{12}}{g_2 B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1$$



激光 受激辐射

$$\rho(\gamma, T) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{g_1 B_{12}}{g_2 B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1 \quad \text{对比普朗克公式} \quad \rho(\gamma, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

自发辐射几率与受激辐射几率之比 $\propto \nu^3$ ，即**能级差越大，自发辐射几率越大于受激辐射几率。**

激光 受激辐射

$$\text{■ 同时有} \quad \frac{A_{21}}{B_{21} \rho(\gamma, T)} = e^{h\nu/kT} - 1$$

即在热平衡时：

若 $h\nu \gg kT$ ：自发辐射几率 \gg 受激辐射几率

$h\nu \approx kT$ ：受激辐射几率显著增加

$h\nu \ll kT$ ：受激辐射几率占主要

激光 受激辐射

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

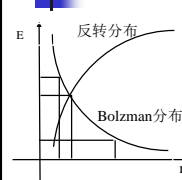
\downarrow
 $g_1 = g_2$

$$\begin{cases} B_{12} = B_{21} \\ R_{12} = R_{21} \\ A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \end{cases}$$

■ 其他条件相同，受激辐射和受激吸收具有相同几率。

■ 热平衡状态下，高能级上原子数少于低能级上原子数，故正常情况下，吸收比发射更频繁，其差额由自发辐射补偿。

激光 激活介质



■ 与自发辐射相比，在热平衡条件下受激辐射完全可以忽略。怎样才能使受激辐射占主导地位呢？

■ **设法突破玻耳兹曼分布**，使上能级的粒子数大于下能级的粒子数，这个条件称为“**粒子数反转**”。

■ 即高、低能级无简并时， $N_2 > N_1$

■ 实现粒子数反转的工作物质：激活介质



激光 激活介质

- 只有依靠外界向物质提供能量(**泵浦**或**激励**)才能打破热平衡, 实现粒子数反转。

泵浦方法 :

- ◆ 光学 a) 闪光灯; b) 其它激光器 (如半导体激光器)
- ◆ 电 a) 气体放电; b) 大能量电子束;
c) 注入电流 (产生电子-空穴对)
- ◆ 化学反应 a) 火焰; b) 爆炸
- ◆ 电离性辐射 a) 核弹 b) X-ray
- ◆ Thermal oven