

N. 里耳 H. 奥特曼

硫化锌
发光体的
结构

科学出版社

中国科学院 中国科学院

中国科学院 中国科学院

理化所

发光体的

结构

中国科学院

53.7
297

硫化鋅发光体的結構

[民主德国] N. 里耳 H. 奥特曼 著

许少鸿 译

31529/04

~~科~~ ~~学~~ ~~出~~ ~~版~~ ~~社~~

1965

N. RIEHL H. ORTMANN
ÜBER DEN AUFBAU DER
ZINKSULFID-LUMINOPHORE
Verl. Chemie 1957

内 容 简 介

本书作者在发光化学方面做过不少工作。此书主要是作者在1951年以前的工作总结,原著出版于1957年。在硫化锌的发光化学方面,至今系统的文献综述并不多,本书虽然原著出版较早,仍有参考价值。

书中着重讨论的问题有:氧对硫化锌发光性能的影响,特别是它对无激活剂硫化锌的作用;铜在硫化锌中的扩散和状态;氯的作用;发光中心的模型等。最后还讨论了其他作者的实验结果。

本书可供从事固体发光的研究工作者参考。

硫化锌发光体的结构

N. 里耳 H. 奥特曼 著
许 少 鸿 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965年11月第一版 开本: 850×1168 1/32
1965年11月第一次印刷 印张: 1 7/8
印数: 0001—1,800 字数: 47,000

统一书号: 13031·2221

本社书号: 3373·13—3

定价: [科七] 0.36 元

目 次

第一章 导言	1
1. 迄今已提出的对发光中心结构的看法	2
2. 发光中心的各种可能状况	3
第二章 在制备 ZnS 磷光体时氧所起的作用	5
a) 氧对卤化物助熔剂所起作用的影响	5
1. 助熔剂的作用	5
2. 含水量的影响	7
3. 氧的来源	8
4. 助熔剂作用的实验	8
b) 发光材料中能用分析方法测出的氧	9
氧化锌的除去	12
c) 氧在发光中心结构中所占的地位	14
1. 实验的意义	16
2. 进一步的实验	17
第三章 ZnS 中各种发光中心的化学结构模型	19
1. 铜的两种状态	19
2. ZnS 中的接受体	20
3. 硫化锌的热分解	21
4. 铜在晶体中的状况	23
5. 氧在晶体中的状况	25
第四章 去硫作用对制备 ZnS 发光材料的决定性意义	27
1. 氩对 ZnS 的去硫作用	27
2. 氯的去硫作用	28
3. 用氯化氯处理过的 ZnS 的特征	31
4. 关于发光中心的构造的结论	32
第五章 激活剂原子通过扩散的迁入和迁出	35
1. 铜在蓝中心和绿中心的分布	36
2. 高温下的迁入	36

3. 在两次扩散过程中发光中心的变化	37
4. 退火时铜的迁出	38
5. 低温烧制的 ZnS 发光材料的铜迁入问题	42
6. 含氧和不含氧的发光材料的迁入迁出问题	42
7. 硫缺陷数目的增加	44
8. 其它杂质的作用	45
第六章 对其他作者的实验结果的讨论	47
第七章 结果提要	54

虽然发光的硫化锌很久就处在发光研究工作的中心地位，但是对于它的“发光中心”的化学和晶体化学结构却还没有透彻的了解。对含激活剂的硫化锌（ZnS-Cu, ZnS-Ag 等）和“无激活剂”的硫化锌（ZnS-Zn）发光材料都是这样。因此，弄清楚这个问题有着特殊的意义。人们用物理的观点从实验上和理论上对 ZnS 族发光材料作了详细的研究，希望能把光学和电学测量所定出的电子能量状态去和硫化锌晶体中某种晶体化学的或化学的变异联系起来。此外，这个问题对发光之外的领域，特别是对半导体、晶体中的扩散和反应能力以及其它的固体问题有意义。

在本专论中，我们将提出我们自己十多年来对这个题目所作的、至今大多数还未发表的实验研究的最重要结果。这些研究在 1951 年就基本结束了。由于客观上的原因，我们的结果没有在当时发表。一直到 1955 年，才有一部分刊登在苏联期刊上¹⁾。另外较少的一部分则于 1949 年已在苏联发表²⁾。写成德文的至今只有一篇简短的预报登在“应用化学杂志”上^{3,4)}。

第一章 导 言

要进一步弄清 ZnS 发光材料“发光中心”的本质，需要作很艰巨和范围广泛的工作，主要是化学工作。已经一再证明，至今为止提出的各种模型并不和所有的事实相符。我们将看到，在这样的系统中，乍看起来好象很简单，却可以发生相当复杂的副反应，因

1) N. Riehl u. H. Ortmann, *Ж. Общ. Хим.*, **25**, 1057, 1289, 1693 (1955).

2) N. Riehl u. H. Ortmann, *ДАН СССР*, **66**, 613, 841 (1949).

3) N. Riehl u. H. Ortmann, *Angew. Chem.*, **68**, 513 (1956).

4) 同时参看 N. Riehl u. H. Ortmann, *Zeit. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **60**, 149 (1956), 其中提到一些与发光氧化锌有关的结果。

而在研究中需要比过去更加小心。为了得到硫化锌“发光中心”结构的一个使我们感到满意的图象,还需要作极大量的实验,还要重复几乎所有其它有关的研究工作者的实验¹⁾。

1. 迄今已提出的对发光中心结构的看法

ZnS 中和碱土硫化物中的某些激活剂(如 Cu)在相当低的温度下(约 300°C)就已经有很强的扩散性²⁾,这就促使我们对这些现象进行详细的研究³⁾。当时我们提出了一个模型,其依据是,激活剂原子可能处于晶格间隙中⁴⁾。许多别的激活剂(以及所谓“猝灭剂”)还可以在晶格格点上代替锌⁵⁾。Mn、Fe、Co、Ni 特别需要这样的图象。Kröger 对 ZnS-MnS 系统的研究⁶⁾表明,ZnS 和 MnS 形成真正的替代式混合晶体。

至于“无激活剂的”硫化锌, Schleede 认为它之所以会发光,是由于 Zn 相对于 S 的过剩⁶⁾。Бундель 等新近的工作也是以硫的不足(由于 ZnS 在高温下的分解)可能产生的作用为根据⁷⁾。发绿光的“无激活剂”ZnO 的发光原因,也被认为是 Zn 的过剩。

几年以前,F. A. Kröger、J. F. Hellingmann 和 N. W. Smit 提出了他们的看法⁸⁾,认为发光中心还应包括卤素原子。它们应来自卤化物,后者在制备发光材料时多半是作为“熔剂”加进去的。后来这一看法又为另一看法所代替⁹⁾,即认为卤素不再是中心的直接组成部分,而是(一价的卤素离子)起着补偿晶格离子所减少的

1) 这里只考虑了 1951 年以前发表的文献,因为这一工作约在那时结束。

2) E. Tiede u. E. Weiss, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **65**, 364 (1932)。

3) N. Riehl u. H. Ortmann, *Z. Phys. Chem.*, (A) **188** 109 (1941)。

4) N. Riehl, *Lumineszenz*, Berlin, 1941。

5) F. A. Kröger, *Z. Kristallgr., Mineralog. Petrogr. Abt. A* **100**, 543 (1939); **102**, 132 (1939)。

6) A. Schleede, *Angew. Chem.*, **50**, 908 (1937)。

7) A. A. Бундель и А. Я. Руссанова, *Изв. АН СССР, Сер. Физ.*, **13**, 173 (1949)。

8) F. A. Kröger, J. E. Hellingmann and N. W. Smit, *Physica*, **25**, 990(1949)。

9) B. J. Verwey u. F. A. Kröger, *Philips techn. Rdsch.*, **13**, 90 (1951)。

电荷的作用。失去电荷的离子(例如 Zn^{+})才构成发光中心。这一看法的主要根据是,许多三价离子(如 Al^{3+})和一价卤离子有同样的作用。这种多加的离子叫作“共激活剂”¹⁾。

近几年来,关于发光中心结构的讨论,有了一个实验判据²⁾,即用磁性测量定出激活剂的电荷状况。例如 Bowers 和 Melamed 发现,铜作为激活剂应该处于一价 Cu^{+} 状态。

此外,关于在制备 ZnS 发光材料时氧的影响问题,在文献里有各种说法。氧的作用的性质的确还不清楚³⁻⁸⁾。

事实还表明,同一激活剂在 ZnS 中所处的状况并不一定总是同样的。对 Fe、Co 和 Ni,曾经提出过两种不同的结构形态⁴⁾。此外,已经可靠地证明过,研究得最仔细的激活剂 Cu 在 ZnS 中也可以有两种状态,一种发绿光,一种发蓝光,后一种几乎没有余辉⁹⁾。

讨论得很多的还有基质晶型(闪锌矿型或纤维锌矿型)对激活剂在晶体内的状况会有怎样的影响的问题¹⁰⁾。

2. 发光中心的各种可能状况

关于发光中心的晶体化学结构,总的说来有以下几种可能性可供讨论。

- 1) 在最后确定 ZnS 中的发光中心模型时,荷兰的研究工作者们(特别是 F. A. Kröger 和他的同事)的详尽而有意思的工作应该得到特别的重视。荷兰学派有很多结果和解释同我们在这一工作中所得的结果符合得很好。至今只有一个差别,就是关于“共激活剂”的作用机制。由于现在有可能和荷兰同行接触,我们将尽速进行实验结果的相互检查和讨论,以便对发光中心的结构有一个统一和确定的理解。
- 2) R. Bowers and N. T. Melamed, *Sci. Pap. Washington Res. Lab.* 1955.
- 3) A. A. Guntz, *Ann. Chimie*, V 10, 195 (1926).
- 4) A. Wakenhut, *Ap.*, 2, 136, 871 vom 15, Nov. 1938.
- 5) M. Goodman, *Ap.*, 2, 310, 424 vom 9, Feb. 1943.
- 6) A. Leverenz, *RCA Rev.*, 7, 199 (1946).
- 7) A. В. Москвин, Катодолюминесценция, Ч. II. 322, 1949.
- 8) R. Ward, *Preparations and Characteristics of Solid Luminescent Materials*, New York-London, 1948, p. 37.
- 9) S. Rothschild, *Trans. Far. Soc.*, 42, 635 (1946).
- 10) A. Schleede, *Angew. Chem.*, 48, 227 (1935); R. H. Bube, *Phys. Rev.*, 80, 655 (1950).

1. 激活剂原子(或离子)处于晶格间隙;
2. 激活剂代替正常格点上的一个锌原子(离子);
3. 在外来阴离子(如 Cl^-) 的参預下构成发光中心;
4. 激活剂处于晶格缺位的旁边, 缺位可能是缺少一个硫原子而造成的;

5. 激活剂处于一个无序的位置, 这就是说, 在这样的位置上并不缺少组成晶格的原子, 但它的顺序错了。

上面列举的有关激活剂所处状况的各种可能性不但绝不互相排斥, 而且在一个发光中心里同时含有其中几种因素也是可以想象的。

现在我们将讨论在制备发光材料时已被证明是有作用的一系列实验因素(热学的和化学的), 以便从这些因素影响发光的方式推出发光中心的化学和晶体化学性质。

第二章 在制备 ZnS 荧光体时氧所起的作用

a) 氧对卤化物助熔剂所起作用的影响

经过对不同来源的 ZnS 发光材料所做的特别仔细的分析，我们曾一再地证实，Zn:S 的比例和严格的化学比有很大的偏离，达到百分之几的数值。由于这种偏离和制备条件有关，我们研究了制备时空气中的氧、加进去的 ZnO 和 S 的影响以及热处理条件的影响；但最后我们不得不确信，要揭示某些规律性，首先应该研究在这种制备过程中所用的助熔剂的作用。

1. 助熔剂的作用

在试图弄清助熔剂作用的机制时，为了使问题明显，我们不采取惯用的几种卤化物的混合，而只使用 NaCl。灼烧是按通常办法用无盖坩埚在 700°C 进行的。对灼烧物的分析表明，总是有一定量的 $ZnCl_2$ 存在。这是早就知道的事实。但是通常流行的意见，即认为 $ZnCl_2$ 是由于 ZnS 和 NaCl 直接作用产生的¹⁾，在这里看来不能被接受，因为我们有意地用了较低的温度，即只有 700°C²⁾。根据 Houben³⁾，熔化的 NaCl 在 870°C 只溶解 0.1% 的 ZnS。但我们发现，在灼烧产物中， $ZnCl_2$ 可以多达 1.5%，而它又只是在 700°C 烧的。因此我们怀疑，是否有某种副反应或中间反应促使 ZnS 和 NaCl 生成 $ZnCl_2$ 。

实验方法：为了系统地研究所发生的反应，灼烧是在小舟内进行的。小

1) B. H. Schlegel, *Naturwiss.*, **30**, 242(1942).

2) NaCl 在 700°C 时还不熔化，但灼烧物确实明显地烧结了，这是生成了易熔 $ZnCl_2$ 的一个旁证。

3) J. Houben, *Metallurg.*, **9**, 592(1912).

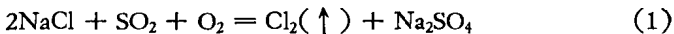
舟放在石英管中，以便收集和研究所逸出的气体。实验表明，即使在惰性气流（氮或氩）中灼烧，逸出的气体中也总是有少量的 SO_2 。“惰性”气体中所含的痕量氧是足以生成所检验到的 SO_2 的。后来，我们故意增加 SO_2 的生成，办法是把 ZnS 和 NaCl 的混合物放在空气流中灼烧。这样，我们就进行了熟知的混有 NaCl 的硫化物的“焙烧”。经过在 700°C 下两小时的灼烧，50% 的 Cl 从灼烧物中消失，这些 Cl 在逸出的气体中重新找到（这时 ZnS 完全变成 ZnO ）。由此可见，焙烧硫化物时，混入的 NaCl 是分解了。 NaCl 中的 Cl 进入了气化状态（ NaCl 本身在 700°C 的挥发性还很小，甚至到 800°C 它的蒸气压才 0.04 毫米汞柱）。

干燥的 NaCl 在 700°C 不发出气化的 Cl ；在早先的文献中提到的从 NaCl 挥发出 Cl 的现象，可以用有水汽存在来解释，水汽在 700°C 下和 NaCl 反应生成 $\text{HCl}^{1,2}$ 。

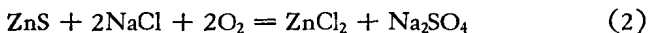
后来我们把只装 NaCl （没有 ZnS ）的小舟送进去烧，检查它在 700°C 的 $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 气流中的情况。两小时后，我们发现在导出热气的口上有很多 Cl ，而在舟中生成一些 Na_2SO_4 ，其数量精确地对应于挥发了的 Cl （留在小舟中的盐溶化了，因为在 700°C 时， $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的混合物已是流体）。

由此可见，由于氧的存在（从而有 SO_2 ）， Cl 从助熔剂的气化大大地加剧了，因而它的化学活性也加强了。

这里发生的反应



早为人所知，它是“氯化煅烧”这一冶炼过程的基本反应³⁾。这就是在有氯化物（ NaCl ）的情况下煅烧硫化物矿石的过程，在产生二氧化硫时氯从氯化物中解放出来，因而氯化了硫化物矿石。对 ZnS 而言，反应的总平衡式是



因此这也发生在制备 ZnS 发光材料的时候（只要在灼烧时有氧存在）。

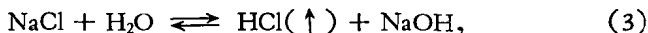
1) H. S. Hare, C. A. 1915, 3315.

2) D. G. English and E. E. Turner, Proc. Chem. Soc., 30, 162 (1914).

3) 参看 H. Ost-Rassow, Lehrbuch der Chemischen Technik Leipzig, 1938, S. 882.

2. 含水量的影响

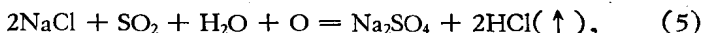
但是要促使氯化物助熔剂中的氯解放出来并使它获得活泼的化学性,这种反应绝不是唯一的途径。研究结果还表明,在不同的实验中,如果使用不同来源的硫化锌,化为气态氯的量有很大变化¹⁾。对各种硫化锌的分析表明,它们的水含量有相当大的差别。水含量较大的 ZnS 产生较多的气态氯。由此可见,在相当高的温度下,还顽固地存留在 ZnS 沉淀中的水分,一定会参预气态氯的生成。只要考虑到 H₂O 和 NaCl 的反应:



水所起的作用就清楚了。这样, Cl 以 HCl 的形式解放出来,它可以和 ZnS 作用,产生氯化物。有氧(即 SO₂)时,按照方程(3)生成的 NaOH,将消耗于中和 SO₂:



从(3)和(4)得



这个反应也是早就知道的。在工业上,它应用于制备 HCl 和 Na₂SO₄,叫做“Hargreaves 反应”²⁾。对于我们,特别重要的是,在 420—450°C 和 SO₂ 含量很低时,这个反应就可以进行。这再一次表明了氯化物助熔剂的特殊化学作用。通过 Hargreaves 反应而生成的氯化氢,将和 ZnS 起化学作用,使一部分 ZnS 生成氯化物: ZnCl₂。

ZnS 经过 HCl 作用而生成的硫化氢可以氧化(在有氧时),再变成 SO₂ 和 H₂O,以供 Hargreaves 反应之用。由此可见,水可以重新生成。这就使我们能够理解,为什么在这种情况下发生 Hargreaves 反应只要很少量的 H₂O。

1) 这就是说,沉淀、洗涤和干燥的条件不同。

2) 见 B. H. Ost-Rassow, Chemische Technologie, Leipzig 1942, S. 289.

3. 氧的来源

所有这些反应只有在有氧的时候才能发生。但是，即使发光材料是在市面上买来的惰性气体中制备，由于长时间的气流带过来的氧量就足以使这些反应进行下去。远不止此，如 2b 中的实验所表明，ZnS 沉淀本身就含有相当多的氧。例如氧的一个重要来源是 $ZnSO_4$ ，它附着在从硫酸盐溶液沉淀出来的 ZnS 上，并且在相当高的温度下还保持着结晶水。因此，要真正排除掉氧的作用，就需要一些特殊的彻底的措施。关于完全除去氧的办法将在 2c 中谈到。

4. 助熔剂作用的实验

首先我们要试验一下，能不能用简单的方法限制或完全去掉 O_2 的作用，从而防止 $ZnCl_2$ 的产生，以影响 ZnS 的结晶和发光特征。用不含 O_2 和 H_2O 的 $ZnS^{1)}$ 和熔化过并磨碎的 NaCl 混合，装在一个有合适盖子的石英坩锅中。灼烧 ($700^{\circ}C$) 以后，没有烧结现象。对洗涤的水进行粗略的分析，没有发现 $ZnCl_2^{2)}$ 。由于几乎也没有结晶³⁾，所以样品只有很弱的发光并不是什么奇怪的事。在高温下，用这个简单的方法则不能避免 $ZnCl_2$ 的生成。与此相应，也就有了结晶和蓝色发光。因此， $ZnCl_2$ 的生成看来是产生结晶的、能发光的硫化锌的决定性判据。随着灼烧产物中 $ZnCl_2$ 含量的减少，所得发光材料的发光强度也将减弱。对无激活剂的 ZnS 和 ZnS-Cu，这样的实验得到同样的结果。

当时我们想，灼烧产物中 $ZnCl_2$ 量的增加之所以引起发光强度的增加，是由于低熔点的 $ZnCl_2$ 是特别有效的矿化剂，它在一定程度上“溶解”硫化锌。为了验证这个想法，我们加了 2% $ZnCl_2$ 作为助熔剂，在 $700^{\circ}C$ 灼烧 ZnS，仍然尽一切可能除去氧。所得到的发光材料，和那些用 NaCl 作助熔剂而在 $700^{\circ}C$ 的空气中烧制的材料比较，亮度是最低的⁴⁾。另一方面，这样的材料颗

- 1) ZnS 先在 $500^{\circ}C$ 的 H_2S 气流中烧过。在这里以及以后的实验中所用的 H_2S 是从 HCl 和分析纯的 Na_2S 作用而产生的，然后先用硅胶、再用 $MgClO_4$ 去水。
- 2) 在“正常”的情况下，平行的实验总是发现在 $700^{\circ}C$ 灼烧后生成 0.2—1% 的 $ZnCl_2$ 。
- 3) 样品放在水中搅拌过，要一小时后才能澄清。
- 4) 完全没有助熔剂时，在 $700^{\circ}C$ 所得的是完全不发光的样品。

粒极细,所以结晶程度是很微小的¹⁾。

因此, ZnS 的氯化作用的好处不在于因氯化而产生的氯化锌,而在于氯化反应本身有矿化作用,并以某种方式促进了发光中心的形成²⁾。

我们关于助熔剂作用的化学过程的实验和 Kröger 等用气态 HCl 制备 ZnS 材料的实验结果³⁾完全一致。

当不用任何助熔剂而在 H₂S 气流中灼烧 ZnS 时, Kröger 获得完全不发光的产物 (Lorenz⁴⁾ 早已指出,这样做时, ZnS 结晶得很好,因为 H₂S 是一种很好的矿化剂)。甚至在 ZnS 中加了铜也不发光,只是由于生成 Cu₂S 而使材料变灰。但是如果在 HCl 气中灼烧或再处理,就可以得到发光很好的材料。

通常用固态氯化物作助熔剂制备 ZnS 材料时也有这种情况 (至少在不太高的灼烧温度下), 其结果和使用对生成发光材料有决定性贡献的 HCl 或 Cl₂ 是一样的。不过我们首先要进一步深究一下氧的意义,在早先的文献中⁵⁻⁷⁾, 就已经有关于它的特殊作用的个别提示。

b) 发光材料中能用分析方法测出的氧

对各种来源和各种规格的工业发光材料以及自己实验室制备的发光材料,我们用化学分析方法检查了它们的成分。

测定总的含硫量的方法是用溴氧化以后,使其变为 BaSO₄。硫化物中的硫在密闭的仪器中用 HCl 抽取,使成为 H₂S,再加以滴定。在发光材料中取 SO₄²⁻形式的硫则被分离成为 BaSO₄。Zn²⁺ 用电位滴定法测定,或变为 Zn₂P₂O₇ 后加以测定。ZnO 的含量由计算得出。

- 1) 应该指出,和只有弱的矿化作用的 ZnCl₂ 相反,对掺入量只有灼烧物的 0.2% 的 NaCl, 如有空气并在 700°C 灼烧,就显出明显的矿化作用。
- 2) 参看过去关于各种气体对 ZnS 的矿化作用的实验(见注 4)。
- 3) 参看第 2 页注 8)。
- 4) R. Lorenz. *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **24**, 1501 (1891)。
- 5) 见第 3 页注 3—8 及本页注 6, 7。
- 6) E. Grillot, M. Bancie-Grillot, *C. R. Acad. Sci.*, **231**, 966 (1950)。
- 7) A. L. Smith, *Trans. Electrochem. Soc.*, **93**, 324 (1948)。

在材料中还有一些其它杂质，使得对分子式 ZnS 的偏离更大些，但它们对发光特征似乎没有太大的影响。例如在制备时，如果除了常用的氯化物，还用 $BaCl_2$ ，则会生成 $BaSO_4$ ，并留在烧制好的发光材料中而不分离出来，从而影响了分析结果的平衡（材料 12、14、15 和 65 等号就是这种情形）。

表 1 列出对各种 ZnS 发光材料进行仔细分析的一些结果¹⁾。

表 1 对某些 ZnS 发光材料的分析结果

编号	ZnS 发光材料的种类	Zn + S 含量%	欠缺的 S 量 (与 Zn 比较) %
	ZnS 的理论值	100	0
12	无激活剂，在 $850^{\circ}C$ 烧制	97.2	8.3
14	$ZnS-Cu$ ，Cu 量为 10^{-4} ，在 $850^{\circ}C$ 烧制，灼烧物中加了硫磺	98.4	0.9
15	同 14 号，但灼烧物中加 5% ZnO （而非硫磺）	96.0	9.2
254	Riedel de Haën 厂出品，作永久发光材料用	99.9	0
19	Auer 厂出品，作永久发光材料用	100.0	0
3	Riedel de Haën 厂出品，荧光特别长	99.1	2.7
65	Auer 厂出品，荧光特别长	99.0	1.5
109	$ZnS-Cu$ ，Cu 量为 10^{-4} ，在 $850^{\circ}C$ 烧制，加 5% $NaCl$ 作助熔剂	98.95	3.9
109e	同 109 号，用醋酸洗过	100.0	0
115	$ZnS-Cu$ ，Cu 量为 10^{-4} ，在 $850^{\circ}C$ 烧制，加 5% $NaCl$ 作助熔剂，另加 5% ZnO	98.9	5.7
115e	同 115 号，用醋酸洗过	99.9	0
460	$ZnS-Cu$ ，在 $850^{\circ}C$ 烧制，用的是先在 $500^{\circ}C$ 的 H_2S 气流中烘干的 100% ZnS 助熔剂：5% $NaCl$	100.1	0

1) 如没有特别指明，则所用的助熔剂是：125 克 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、15 克 $NaCl$ 、6 克 $ZnCl_2$ 和 6 克 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶在 1 升水中，取 40 毫升溶液和 100 克 ZnS 混合，然后烘干。

从这里可以看到，大多数样品的锌和硫的含量和化学比有显著的偏离。

氧化锌对化学分析的平衡和发光的特征，都起着决定性的作用。它的生成一方面是由于灼烧时 ZnS 的氧化，另一方面是由于沉淀的硫化物在烘干时的水解，再一方面是由于 ZnSO₄ 的分解，ZnSO₄ 是大多数沉淀的硫化物所含有的。此外，在制成的样品中（同时也在灼烧后经过彻底洗涤的样品中）还残留少量的 Cl⁻、Na⁺、SO₄²⁻ 以及其它和助熔剂或硫化锌原料混杂在一起的东西。

即使用同样的助熔剂并在相同的条件下灼烧，我们还是常常在制成的发光材料中得出不同的 ZnO 含量。这种起伏部分地是由于坩埚对外界空气的严紧程度有所不同，但除此以外，ZnO 含量还和所用 ZnS 沉淀的制备条件有密切关系。因此，我们也仔细分析了在不同沉淀条件下制出的硫化锌。虽然我们所分析的硫化锌都能制成合用的高质量发光材料，但是结果仍然表明，几乎所有各种硫化锌的成分都和理论上的化学比相差很远（表 2）。

表 2 某些硫化锌原料(用来制备 ZnS 发光材料的 ZnS 沉淀)的分析结果

硫化锌种类 (未灼烧的沉淀的原料)	含量百分			
	ZnS	ZnSO ₄	ZnCl ₂	H ₂ O
由工厂买来的产品	89.7	3.5	2.4	4.4
从硫酸锌溶液中沉淀出来的自制硫化锌 (H ₂ SO ₄ 终点浓度 7%)	96.8	1.9	0	1.3
从氯化锌溶液中沉淀出来的自制硫化锌 (HCl 终点浓度为 3%)	93.6	0.2	2.8	3.4
由硫酸锌溶液中沉淀出来的硫化锌在 500℃ 的 H ₂ S 气流中烘干后	100	0.03	0	0

根据表 2 所列的对 ZnS 的分析结果就可以理解，为什么在制成的发光材料中 ZnO 的含量起伏那么大。这些结果给了我们有关 ZnS 沉淀含氧量的基本概念。硫化锌沉淀的氧含量是如此之多，以至即使在坩埚盖紧到合乎理想的程度或在惰性气体中灼烧，单