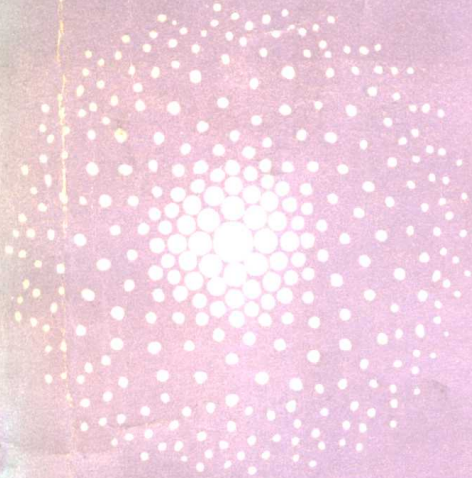




[苏联] О. Н. 卡赞金

Л. Я. 马尔科夫斯基 等著

无机发光材料

22

化学工业出版社

无机发光材料

〔苏联〕O.H.卡赞金, Л.Я.马尔科夫斯基等著

丁清秀 刘洪楷 译

金长清 校

化学工业出版社

本书叙述在各种激发作用下发光的无机发光物质,内容包括有实际应用方面最重要的无机发光材料的合成方法、物理化学和电学物理学特性;对制备发光材料用的化学原料性质也有介绍。书中分别叙述了荧光灯用发光材料、黑白电视和彩色电视用阴极射线发光材料、X射线发光材料以及其他一些发光材料。除此而外,还介绍了新的发光化合物的制备方法。

本书可供生产或使用发光材料的有关的化学和邻近工业部门的工程技术人员阅读,也可供有关专业的大专院校师生参考。

**Казанкин О.Н., Марковский Л.Я.
Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н.
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ**

Издательство «ХИМИЯ»
Ленинградское Отделение, 1975.

无机发光材料

丁清秀 刘洪楷 译
金长清 校

*

化学工业出版社 出版
(北京和平里七区十六号楼)
兰州新华印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $8^{3/4}$ 字数192千字印数1—2,950

1980年12月北京第1版1980年12月甘肃第1次印刷

科技新书目168—91 统一书号15063·3156定价0.91元

引 言

在各种类型激发作用下能发光^①的物质叫发光材料。激发方法是这些物质分类的基础，例如：

光致发光材料——用紫外光，可见或红外光激发；

阴极射线发光材料——用电子束激发；

电致发光材料——用电场激发；

X射线发光材料——用X射线激发；

放射线发光材料^②——用天然或人造放射性物质微粒辐射激发。

目前在国民经济的很多部门都使用发光材料，但是使用最广的还是用在荧光灯上——它是最经济的光源。据估计荧光灯的世界年产量达十亿支。生产这一数量的荧光灯需要10000吨发光材料，为总产量的90%以上。

使用发光材料占第二位的部门是彩色和黑白电视。除此而外，发光材料也用于示波器和雷达荧光屏，以及电子——光学转换器（夜视仪）、核辐射显示器和X射线屏上。发光材料对于制作瞬时发光和永久发光涂料也是必要的材料，发光涂料可用在事故及隐蔽发光指示器上，同样也用于装饰。可以说，除专门使用发光材料的部门之外，还有数十种其它用途，同时使用范围一年比一年扩大。例如观察红外辐射，

①发光定义见第一章。

②放射线发光材料不作单独一类，通常这种化合物在阴极射线激发时效率也很高。

别的东西代替不了发光材料。

某些无机物所以具有发光性能是与合成过程中化合物（发光材料基质）晶格里产生的结构缺陷和杂质缺陷有关。由于发光材料基质的热歧化作用出现的结构缺陷是在它们晶格结点间产生空位和离子或原子。由这些晶格缺陷所引起的发光叫非激活发光（或叫自激活发光），产生这种发光不需要加激活杂质。

在高温下向基质晶格中掺入另一种元素的离子或原子时出现杂质缺陷。由这种缺陷引起的^①发光叫激活发光，而激活杂质叫激活剂。实际上非常重要的发光材料大部分是激活型的。

发光中心的概念是和激活剂相联系的。到目前为止，晶格中激活剂的化学态和发光中心的结构一直是许多研究者的课题。掺到基质晶格的激活剂价态、在晶格中的位置（结点上离子的置换，点阵间的位置）、激活剂周围情况，是否有共激活剂（和激活剂一起加入的及与之有关的各种杂质），所有这些决定了发光中心的结构和它的性质。

激发发光材料的紫外线能量可以直接被发光中心吸收（激活剂或杂质吸收），也可以被发光材料的基质所吸收（本征吸收）。

在第一种情况，吸收或伴有激活剂电子壳层内的电子向较高能级的跃迁，或电子与激活剂完全脱离及激活剂跃迁到离化态（形成“空穴”）。在第二种情况下，基质吸收能量时，在基质中形成空穴和电子。空穴可能沿晶体移动，并被束缚在各个发光中心上。辐射是由于电子返回到较低（初

^①指的是有意不激活的发光，在一系列情况下，自激活发光中心的形成是和非可控杂质或共激活剂的存在相关的。

始)能级,或电子和离化中心(空穴)再结合(复合)所致。某些材料的发光(能量的吸收和能量的辐射)只和发光中心内的电子跃迁有关,这种材料叫作“特征性”发光材料。过渡元素和稀土金属元素离子以及类汞离子是这种发光材料的激活剂。通常基质晶格对中心内电子跃迁影响不大,因此发光光谱和发光光谱主要取决于激活剂的特性。

发光过程比较简单,中心和基质间相互作用能量较低,通常是特征型发光材料发光效率高的原因,因此将它们用在气体放电光源中。用不吸收激发能量和辐射能量的物质作这些发光材料的基质,它们的禁带宽度很宽,并且在远紫外区吸收。属于这种化合物的有硅酸盐、磷酸盐以及和这些化合物相似的各种盐类(砷酸盐、锗酸盐等)。特征型发光材料中的激活剂浓度应达百分之几,这是因为激活剂必须比较充分地吸收紫外激发能量。

发光与不同符号电荷(电子和空穴)的产生和复合有关的发光材料称作“复合型”发光材料。半导体型化合物是它的基质。在这些发光材料中基质晶格是产生发光过程的介质。变换基质成分,能在很宽的范围改变发光材料的发光性质。利用同种激活剂,改变禁带宽度能在很宽的范围内均匀改变辐射光谱组成。

向基质中加形成不同深度电子陷阱的杂质,能改变发光材料的惰性(发光的增长和衰减时间)。深陷阱的存在能够把能量贮存起来,而这种能量可用红外射线(闪烁磷光体)或热能(热释发光)把它释放出来。

在基质吸收能量时能量传给发光中心,因此,复合型发光材料的能量损耗几率比特征型发光材料的损耗大,因而发光效率原则上应当是低的。

周期表中Ⅱ族金属的硫系化合物是实际上非常重要的复合发光材料的基质。这种类型化合物的互溶度范围很宽，所以能获得多种不同性质的发光材料。

在阴极射线、微粒辐射和X射线激发时，能量主要被发光材料的晶格所吸收。因此，在上述各种激发条件下，为了获得高的发光效率，必须使基质和激活剂间相互作用的能量较强。由于硫系化合物是具有高非均衡导电率的半导体化合物，是最适于合成“阴极射线、X射线和放射线”发光材料的基质。从另一方面来讲，对于适宜作为特征型光激发发光材料基质的那些化合物，由于没有高的导电率，却不适用于合成上述各种发光材料。

发光材料的工艺属于精细无机合成范畴，它有如下一系列特点：

使用高纯度原料；

合成条件规定严格；

生产规模比较小。

本书中发光材料的化学成分以 $MR:A$ 形式表示，MR为发光材料的基质，A为激活剂，例如 $ZnS:Cu$ 。当必须指出发光材料的定量组成时（以%计），在组分化学式之后的括号中注明组分的相对重量含量，例如： $ZnS(60) \cdot CdS(40):Ag(0.02)$ 。有时在化学式中还给出所用的助熔剂以及合成温度(℃)，例如 $ZnS:Ag(0.02) \cdot NaCl(2)800^{\circ}C$ 。

目 录

引 言

第一章 基本概念	(1)
1.1 吸收光谱与激发光谱.....	(1)
1.2 辐射光谱.....	(3)
光激发.....	(3)
阴极射线激发.....	(7)
电场激发.....	(8)
1.3 发光效率.....	(9)
光激发.....	(9)
阴极射线激发.....	(11)
电场激发.....	(11)
发光二极管的辐射输出、发光效率和发光亮度.....	(13)
1.4 发光材料的发光强度.....	(14)
光激发.....	(14)
阴极射线激发.....	(16)
电场激发.....	(17)
1.5 发光的增长与衰减.....	(20)
光激发.....	(20)
阴极射线激发.....	(25)
电场激发.....	(26)
1.6 热释发光曲线.....	(26)
1.7 红外辐射对发光材料的作用.....	(29)
参考文献.....	(32)
第二章 合成发光材料用的主要化合物的特性	(34)
2.1 第Ⅰ族元素的硫系化合物.....	(35)

硫系化合物的物理性质	(35)
制备方法	(37)
物理化学性质	(38)
杂质溶解度	(41)
以硫化锌、镉为基质的固溶体	(44)
杂质扩散	(45)
发光性质	(45)
2.2 磷酸盐及其相邻盐类体系	(48)
磷酸盐	(48)
砷酸盐	(59)
2.3 硅酸盐及其相邻的盐类体系	(61)
硅酸盐	(61)
锗酸盐、硼酸盐、钨酸盐	(68)
2.4 氧化物体系	(71)
参考文献	(74)
第三章 发光材料合成与生产方法的一般特征	(77)
3.1 工艺过程的主要步骤	(77)
3.2 发光材料生产过程的设备配置	(82)
3.3 制备荧光纯原料	(84)
杂质沉淀	(85)
杂质的色层分离	(87)
3.4 制备主要原材料工艺流程的一般特性	(89)
参考文献	(96)
第四章 光致发光材料	(97)
4.1 发光机理	(97)
4.2 荧光灯用发光材料	(100)
对发光材料的要求	(100)
低压灯	(101)
高压灯	(105)

卤磷酸盐	(106)
磷酸盐	(115)
硅酸盐	(122)
锗酸盐和砷酸盐	(126)
4.3 瞬时作用的发光材料	(129)
4.4 发光涂料用的发光材料	(134)
4.5 红外辐射转换为可见辐射的发光材料	(135)
激发机理	(136)
发光材料的制备工艺	(140)
反斯托克斯发光材料的基本特性	(141)
反斯托克斯发光材料的应用	(145)
参考文献	(146)

第五章 阴极射线发光材料

5.1 概 述	(149)
5.2 使用特性	(152)
化学稳定性	(152)
热稳定性	(154)
放射线稳定性	(154)
杂质稳定性	(157)
提高稳定性的途径	(157)
5.3 黑白电视用发光材料	(158)
直视式显像管用硫化物发光材料	(159)
投影显像管和示波管用硅酸盐发光材料	(162)
5.4 彩色电视用发光材料	(164)
5.5 稀土型的阴极射线发光材料	(167)
5.6 用于长余辉屏的发光材料	(174)
5.7 用于短余辉屏的发光材料	(178)
参考文献	(183)

第六章 电致发光材料	(185)
6.1 粉末电致发光材料	(185)
电致发光材料的合成方法及其发光特性	(186)
电致发光电容器的发光稳定性	(197)
直流电场激发时粉末发光材料的发光	(199)
电致发光机理	(201)
电场和光同时对光致、电致发光材料的作用	(205)
6.2 发光二极管 (低压电致发光光源)	(207)
注入式电致发光的激发机理	(208)
发光二极管用的材料	(209)
发光二极管的制备工艺	(212)
各种类型发光二极管的性质	(216)
参考文献	(227)
第七章 X射线发光材料	(230)
参考文献	(234)
第八章 永久发光材料	(235)
8.1 利用天然放射性物质的发光材料	(235)
8.2 利用人造 β 辐射体的发光材料	(237)
气态氚光源	(237)
自发光涂料	(239)
8.3 测定核辐射剂量用发光材料	(240)
参考文献	(242)
第九章 发光材料主要物理特性的测量方法	(243)
9.1 发光材料的激发	(243)
光致发光材料	(243)
阴极射线发光材料	(247)
电致发光材料	(248)

9.2	发光强度的测量	(249)
	辐射光谱相同的发光材料相对发光强度的测定 ...	(249)
	辐射光谱不同的发光材料发光强度的比较	(252)
9.3	发光亮度的测量	(252)
9.4	辐射光谱的测量	(253)
9.5	色坐标的测量	(254)
9.6	吸收光谱的测量	(255)
9.7	激发光谱的测量	(256)
9.8	能量效率、量子效率和光输出的测定	(257)
	光致发光材料	(257)
	阴极射线发光材料	(260)
	电致发光材料	(263)
9.9	余辉时间的测量	(264)
9.10	粒度组成的测量	(266)
9.11	电致发光材料稳定性的测量	(267)
参考文献		(269)

第一章 基本概念

发光——是物体热辐射之外的一种（过量的）辐射，这种辐射的持续时间要超过光的振动周期。

魏德曼规定了这个定义的第一部分，它强调的是发光与灼热体发光的不同，发光材料的发光不需加热（“冷光”）。瓦维洛夫补充了定义的第二部分^[1]，把这种发光与光反射、散射造成的发光及带电粒子减速辐射和瓦维洛夫-切连科夫辐射所引起的发光区别开。所有列举的上述各种类型的发光在激发停止后立即消失，但是如上定义了的这种发光在激发停止后仍持续一段时间。

一些作者从发光中分出“荧光”，指的是激发时的发光，和“磷光”——这种发光在激发停止后持续一段时间。

首先来研究一下发光材料的最基本的特性^[1~9]。

1.1 吸收光谱与激发光谱

发光材料的重要特性是吸收光谱，它反映出吸收能量值与投射到发光材料上的光波波长的关系。

光不仅可被基质“晶格”所吸收（这时吸收带叫基本吸收带或本征吸收带），而且也可被发光中心所吸收（杂质吸收）。因此，吸收和产生吸收的光谱区域由激活剂和晶格性质所决定。大多数发光材料主吸收带在紫外光谱区（图1.1）。从图1.1可以看出， $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 的主吸收带边缘在 $\lambda \approx 334\text{nm}$ 处。峰值在 $\lambda \approx 360\text{nm}$ 处的谱带是由于发光中心（铜离子）

的吸收所致。增加铜的浓度引起最大吸收的增长。

改变发光材料基质成分时，例如往ZnS发光材料基质中加Cd，主吸收带边缘移向长波波段。用锰代替铜时会改变激活剂能级上的吸收带。

以硅酸盐、磷酸盐、锗酸盐、砷酸盐为基质的发光材料由激活剂引起的吸收在 $\lambda = 200 \sim 400 \text{nm}$ 处。激活剂中的离子内电子跃迁引起了这种吸收；而激活剂离子的能量状态则和周围状况有关。例如，Sb激活的卤磷酸钙的吸收中心是Sb离子，但是吸收光谱的峰值与掺到卤磷酸盐晶体中的氟和氯的浓度有关。

有时含有两种激活剂的发光材料（如铈和锰激活的卤磷酸钙）的能量是被一种激活剂（Sb）吸收，通常称它为敏化剂，它把吸收的能量传给另一激活剂（Mn）。

为查明激活剂吸收光谱是否由自由状态激活剂原子的吸收光谱来确定的这一问题进行的研究证明，这种吻合是掺稀土激活剂发光材料固有的特性。这和上述元素的光学跃迁通过屏蔽f壳层^[11]有关。类汞激活剂^[12]也有类似的情况。

但是在大多数情况下，发光中心是一个复杂的结构，发光材料基质晶格周围的离子对它的性质有影响。结果，吸收可以由发光材料基质晶格的空位所决定，空位是在发光材料的形成过程中产生的。

用反射光谱来表征发光材料的吸收范围（图1.2）。按下式计算吸收值：

$$K_{\text{吸收}} = 1 - K_{\text{反射}}$$

在一系列情况下，吸收光谱表征总的吸收，而它由引起发光的活化吸收及不引起发光的吸收组成。除吸收光谱之外，激发光谱也是发光材料的重要特性之一，它和吸收光谱不

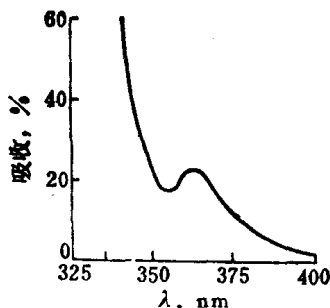


图1.1 ZnS:Cu(10)发光材料的吸收光谱

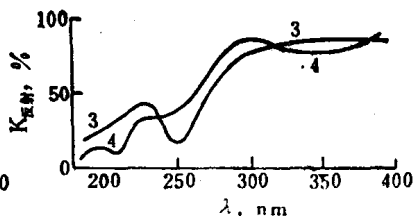
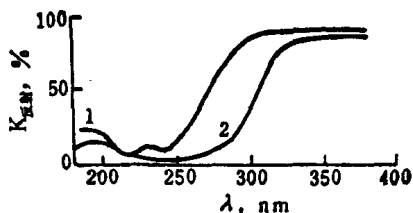


图1.2 发光材料的反射光谱[13]

1—Sb和Mn激活的以卤磷酸钙为基质的,
2— MgWO_4 ; 3— $\text{CaSiO}_3\cdot\text{Pb}\cdot\text{Mn}$,
4— $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$

同, 仅决定能量有效吸收范围。激发光谱表明了发光材料发光强度与激发光波长的关系。

1.2 辐射光谱

光 激 发

发光材料辐射光谱表示出发光能量按波长的分布。根据斯托克斯-洛麦尔定则, 辐射光谱的最大值相对于吸收光谱的最大值来说移向了更长波段(图1.3)。这是因为被发光材料吸收的能量中一部分在晶格中发生散射变为热(即所谓的“斯托克斯损失”)。

“反斯托克斯”发光材料占有非常重要的地位, 它和上述规律相反, 在红外光谱区激发时发出可见光谱。

对这种现象及类似的发光材料性质的解释在第四章中有

所论述。

下述发光材料的辐射光谱往往都是宽带谱。但是在某些情况，稀土激活的发光材料的辐射光谱是一些特征的窄带谱。基质晶格离子对激活剂离子能量状态的作用决定谱带是否加宽。

发光材料的辐射光谱和激活剂与发光材料基质的化学性质以及它们的相互作用有关，掺有几种激活剂的发光材料的辐射光谱则还和激活剂间的相互作用有关。

有时同一种激活剂，在同一种基质中其辐射光谱却不同。例如： $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 发光材料能发蓝、绿和红色，这与铜的浓度及发光材料的制备条件有关。特征型发光材料的辐射光谱同样有几个带，与“发光中心”的不同电子跃迁相对应。用Mn激活的砷酸盐和氟锆酸镁就是其中的一例。向一种基质中掺两种激活剂，例如，在敏化发光时，可引起相应激活剂辐射谱带的竞争，即一种激活剂的发光强度上升必定伴随另一种谱带发光强度的下降。

“光谱组成”与进入基质晶格的激活剂价态及其在晶格中的位置有关(点阵结点上离子的置换,位于点阵结点间),也与基质原子性质有关。可取Sb和Mn激活的卤代磷酸钙作例子,说明发光中心的结构对辐射光谱的影响。这种发光材料的辐射光谱由两个谱带组成,相应于Sb和Mn的辐射,它们的位置及发光强度和激活剂的浓度及进到卤磷酸盐成分中的 F^- 和 Cl^- 之比有关。卤素(例如 Cl^-)对Mn主要谱带位置的影响是因为 Ca^{+2} 离子有四种方法围绕 Mn^{+2} 离子所致。这些 Ca^{+2} 离子又和氟、氟、氯或氧以不同形式结合。

辐射光谱可能与激发光的“强度”及波长有关,也可能和温度有关。激发光强度的影响表现在发光材料有几个辐射

带时，每个带的“发光强度”根据激发光的强度不同而异，特别是其中的一个带强度很快达到饱和。 $\text{ZnS}:\text{Cu}^{[14]}$ 可以作为例子，其激活剂浓度在0.002~0.003%时它的辐射光谱有两个带，其发光强度 I 按 $I \sim E^\alpha$ 规律，决定于激发光的强度 E ，其中的 α 对蓝带和绿带来说与温度又有不同关系(图1.4)。

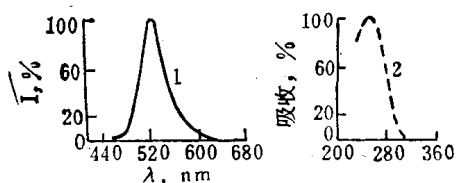


图1.3 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 发光材料的辐射光谱(1)及吸收光谱(2)

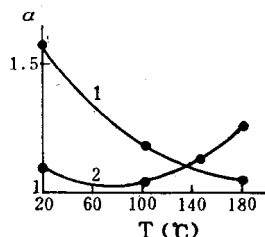


图1.4 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 发光材料浅蓝带(1)和绿带(2)固定发光亮度的非线性与温度的关系

对 $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 和 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 这些特征发光材料能很好地研究辐射光谱与激发光波长的关系。 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 的发光光谱由分布在红色、绿色光谱区的宽谱带组成^[15]。用 $\lambda = 254\text{nm}$ 光激发时主要表现为红色谱带，用 $\lambda = 313\text{nm}$ 时主要为绿色谱带(图1.5)。

斯塔德和甘兹^[16]把温度对各种类型发光材料辐射光谱的影响进行了详细的研究。根据这些作者的数据，在提高温度时，发现各种发光材料的辐射光谱有下述不同的变化：

最大值位置不变光谱加宽 (ZnO , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$)，

最大值移向长波波段，辐射光谱加宽 ($\text{ZnS}:\text{Ag}$, $\text{ZnS}:\text{CdS}:\text{Ag}$)，

辐射光谱移向短波波段 (MgWO_4)，