

012311

永久和短时的发光材料

C. A. 弗利特曼 著
A. A. 切列普聶夫

科学出版社

С. А. ФРИДМАН и А. А. ЧЕРЕШНЕВ
СВЕТЯЩИЕСЯ СОСТАВЫ ПОСТОЯН-
НОГО и ВРЕМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ

Изд. АН СССР

1945

內 容 提 要

本書簡單扼要地介紹了熾光塗料的製備方法和性能,包括發光的原理,測量方法,製備方法和材料的性能等。

這書雖然是1945年的版本,但其內容的絕大部分現在看來還是正確的和有用的,其中很多技術問題對使用熾光塗料的人和從事固體發光研究的人很有參考價值。同時本書比較通俗比較實際,想對固體發光作一個概括了解的人可以比較方便地從這本書裏獲得具體的概念。

永久和短時的發光材料

翻譯者	許	少	鴻
出版者	科	學	出 版 社
	北京朝陽門大街117號		
	北京市書刊出版發行業許可證出字第061號		
印刷者	中	國	科 學 院 印 刷 廠
總經售	新	華	書 店

1955年11月第一版

1958年7月第三次印刷

(京)3,961-6,460

書號:0331 字數:45,000

開本:787×1092 1/32

印張:2 1/4 插圖:1

定價:(10) 0.40 元

序 言

發光 (люминесценция) 這一個現象, 在不久以前還主要是理論上所注意的問題, 近十年來却有了許多有頭等價值的、並且在性質上是多種多樣的、技術上的應用。在這裏只需指出以下的一些應用範圍就夠了: 熒光燈、發光分析和結晶磷光體——在技術上稱為永久和短時的發光材料——的各種應用。

實際上用得最多的材料是硫化鋅、硫化鋅-錫和鹼土金屬 (鈣、鋇、鎂) 的硫化物, 本書的篇幅基本上也就是花費在有關這些材料的闡述上。用放射性物質激活的永久發光材料, 利用着放射性物質蛻變時放出的 α 射線的能量來發光, 就能夠不靠外界的激發而延續發光好幾年。用這些材料來塗敷必須能夠在黑暗中看得見的航空、砲兵及其他各種儀表的標度上。永久發光材料 (светящийся состав постоянного действия) 的應用之所以不能更廣泛、多樣性些, 主要是因為它們的價錢太高。

短時發光材料 (светящийся состав временного действия) 沒有這樣的缺點。它們可以由外部的可見或紫外光源來“裝滿”能量, 在激發時以及在激發停止後較長或較短的時間內發光。

可以大量製造的、便宜的短時發光材料有極多種的應用, 並且應用範圍與日俱增。在燈火管制時期、鐵路信號、飛機和船艦 (水上或水下的) 的照明系統、各種儀器的製造

和日常生活中，它們所起的作用越來越顯著。因此近年來與發光材料的應用及生產發生關係的人也相應地大大增加了。

然而，有關發光問題的俄文文獻是很貧乏的。除掉季洛夫(Жиров)的篇幅很大、供專家之用的“發光體”(“люминофоры”)一書，辽夫辛(Лёвшин)的著作——通俗科學小冊子“冷光”(холодный свет)和偏重在發光現象的物理機構和研究方法的“發光材料”(светящиеся составы)一書以外，幾乎再沒有關於發光方面的俄文書籍了*。

這本書不打算詳盡地討論發光體的製造方法或發光的機構。這書的對象是和發光材料的生產及應用發生關係的廣大範圍的人們，讓他們熟識那些在現在有最重要的和廣泛的應用的發光物質的基本性質和它們的製備方法。

第二章全部及第五章的一部分是 A. A. 切列普聶夫所寫的，其餘幾章及全書的編輯工作則是 C. A. 弗利特曼所作。

B. Г. 赫羅賓(Хлопин)院士承担了全書的校閱工作，C. И. 瓦維洛夫院士親切地審查了原稿並提供了許多寶貴的意見，著者們對他們表示深切的謝意。

* 本書是1945年出版的，在此以後，已經有了別的關於發光的俄文書籍，如 В. Л. Лёвшин 著的“液體和固體的光致發光”(Фотолюминесценция жидких и твердых веществ); Э. Н. Адирович 著的“晶態磷光體的一些理論問題”(некоторые вопросы теории люминесценции кристаллофосфоров); А. В. Москвин 著的“陰極線發光現象”(катодолуминесценция); 以及其他書籍。——譯者

目 次

序言	1
第一章 發光的一般知識	1
第二章 發光材料製備技術的特點	9
1. 原始成分的製備及提純	10
2. 混合	11
3. 煅燒	14
4. 製出材料的加工	15
第三章 研究發光材料物理性質的方法	17
1. 發光的激發	17
2. 發光的研究	19
第四章 永久發光材料	25
1. 永久發光材料的製法	26
2. 永久發光材料的性質	31
3. 技術條件	39
4. 永久發光材料的应用	42
5. 永久發光材料的塗敷	43
第五章 短時發光材料	46
1. 硫化鋅材料	48
2. 鹼土金屬材料	53
3. 短時發光材料的应用	58
4. 短時發光材料的塗敷	62

第一章 發光的一般知識

“發光”一詞是指一切只有少量析熱伴隨的光的放射現象，這時所放出的熱比白熾金屬、黑體及其它物体作溫度輻射 (температурное излучение) 時所放的熱少得多，因此這種光的放射也叫做“冷光”*。

在自然界中所遇到的發光現象有多種不同的性質，如北極光和細菌、纖毛蟲、小昆蟲及魚類等的發光。雖然到現在為止對發光現象的研究還很不够，但我們已經人工地製出了許多能够發光的材料 (светящиеся составы, люминофоры)。其中最為人所熟知的如鐘錶和羅盤指針上所用的發光顏料，X 射線和電視陰極管熒光屏所用的材料等。上面所講的這些情形發光時只伴隨以極小量的熱的放出。

發光最特徵的定性的標幟是它的持續期間。根據這個標幟可以把發光分為二類：一為熒光 (флуоресценция)，可以說只在發光體被激發 (возбуждение) 時才發光 (如熒光素 (флуоресцин) 的發光)；一為磷光 (фосфоресценция)，發光期間比較長，有時在激發後可以持續非常久 (如發光顏料 (светящиеся краски) 的發光)。

但是這種分類是有條件的，因為隨着測量方法的改進，很多原來被認為在激發完了之後立即停止發光的过程，在

* 按照 С.Н. 瓦維洛夫後來對發光所下的定義，發光是物体除去溫度輻射以外所作的輻射，其期間 (длительность) 比光的振動週期長得多。根據這個定義才有可能區別發光和反射、散射等現象。——譯者

更精確的測量方法下則表現出是相當慢的過程。現在這種分類是過時了，只還用來作為發光期間的定性描述（期間為 10^{-6} — 10^{-8} 秒的算作熒光，比這長的為磷光）。

發光現象就是物體由於在事前吸收了能量，然後放出光來。傳給物體能量可以有各種方式，威得曼 (Wiedeman) 按照傳遞能量的方式把發光分為十四類，現在把主要的幾類列出來：

光致發光 (фотолюминесценция) —— 由光線所引起的發光，按照斯托克斯 (Stokes) 定律，發光的波長的平均值總是長於激發光的波長（如熒光素，閃鋅礦的發光）¹⁾。

X 射線發光 (рентгенолюминесценция) —— 在 X 射線作用下的發光（透視或加強的 X 射線熒光屏的發光）。

陰極線發光 (катодолуминесценция) —— 在電子作用下的發光（陰極示波器的發光）。

放射發光 (радиолуминесценция) —— 在放射性物質的射線作用下所產生的發光（如鐘錶針盤的發光）。

電致發光 (электролюминесценция) —— 在放電時產生的發光（如充氣發光管）。

摩擦發光 (триболюминесценция) —— 摩擦或破裂時產生的發光（如糖）。

加熱發光 (термолюминесценция) —— 在加熱溫度不高情形下的發光，這是由於放出了原來積累着的能量（如螢石）。

化學發光 (хемилуминесценция) —— 化學作用引起的發光（如磷的氧化）。

1) 有個別不符合斯托克斯定律的情形。

生物發光 (биолюминесценция) —— 活的有机体的發光 (如一些昆蟲, 纖毛蟲及細菌等的發光)。

發光現象, 特別是磷光, 很早就爲人們所知¹⁾, 但只是在十七世紀初才對它發生較大興趣並開始加以研究。

十七世紀初 (發現的年代不詳), 鍊金術士加西亞羅拉 (Casciarola, 是個鞋匠) 在找尋“哲人石”時, 在波倫亞 (Bologna) 城近郊找到了重晶石 (硫酸鋇), 並且用炭來鍊它。燒出來的東西經日光照射後會在黑暗中發出光來 (所謂“吸收日光並在夜裏放出”)。從那時起這種礦石就叫做波倫亞發光石, 它長時期地被認為是化學的奇蹟。照已有的記錄, 伽利略在 1612 年曾拿它作表演。在十七世紀末, 巴都因 (Бадун) 從別的原料——硝酸鈣和硫磺——也做出磷光物質。康同 (Canton) 在 1764 年把牡蠣殼和硫磺放在一起燒, 也得到發光物質 (即所謂康同磷光體)。

雖然人們對這些磷光體有極大的興趣, 並且學者們作了許多研究工作, 這個現象的本質還是長期地不能得到解釋。

工業上得出磷光體 (фосфор發光體) 開始於上世紀的七十年代, 英國巴爾緬廠 (Balmain) 首先在市場上出售巴爾緬發光顏料, 顏料的製法保守秘密。法國化學家弗那葉 (Verneuil) 在 1887 年細心地研究了巴爾緬發光顏料的化學成分, 發現其中主要是硫化鈣, 並含有少量的銻, 而這一小點的雜質正是發磷光的原因。

由於弗那葉的研究結果, 對發光物化學方面的研究就具有了系統性和科學性: 即說明了原來物質的純度及不同

1) 在資料中可以看到, 人們在公元 976—988 年之間已經知道發光物, 也就是大約 1000 年以前。

的雜質的意義。但到那時爲止的研究工作只有歷史意義，不够純的原料引出了偶然的和不能解釋的結果。現在我們知道，要得到好的磷光體，就需要使發光物質的主要材料（基質 основное вещество）和少量的激活雜質形成晶体。基質必須特別小心地提純，因爲非常少的一點雜質（例如痕量的鐵）就會降低、有時甚至會完全取消發光。在晶体形成的過程中如有易熔的鹽類（助熔劑 плавление）存在，可以使激活劑和基質的相互作用更方便些，改善發光的性質。助熔劑可以加強發光，但是它的存在並不是發光的必要條件。

在發磷光的物質中，按照發光的強度與持久性來說，佔最顯著地位的是第二組金屬（鈣、鋇、鐳、鋅）的硫化物，加以少量的重金屬（鉍、銅、銀、錳）做激活劑，用銣、鉀、鈉、鎂的鹽類作爲助熔劑。

對發光現象作系統的物理研究是在十九世紀中葉，由 E. 貝克勒 (Becquerel) 開始。他研究了一些發光體的衰落 (затухание) 規律，製出測量衰落很快的發光體的儀器——磷光儀，這到現在也還被使用；他也研究了發光光譜對激發光源的依賴關係。貝克勒的工作有很大的科學價值，它成爲在發光方面作進一步研究的基礎。

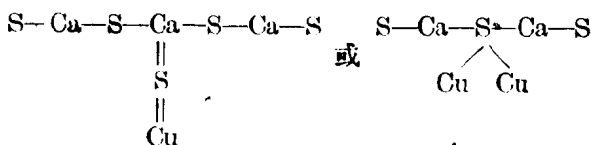
貝克勒和德貝恩 (Дебьерн) 首先企圖說明發光的本質。他們認爲，在激發源的作用下，磷光體成爲一個新的不穩定的化合物（照貝克勒的意見，它和激活劑一起形成爲複鹽），在這個不穩定的化合物復原爲穩定物質的過程中，光放射出來，這就是磷光。

但這種關於磷光的化學理論沒有得到科學上的承認，因爲它不能解釋所有的已知事實。

現在被大多數人所公認的是磷光的一些物理理論，這

些理論多數歸結到這樣的結論：發光的並不是發光体的全部分子，而只是在硫化物中的一小部分複雜分子——“熐光中心”(центр фосфоресценции)，它們包含構成基質的金屬元素、硫磺以及激活劑原子。

照連納-湯馬歇克 (Lenard-Tomaschek) 的學說，熐光中心是龐大而沉重的鍊狀物：



其特徵是它與周圍介質之間在能量上有高度的隔離，受到壓力很容易毀壞；由於硫磺原子有附屬原子價 (побочная валентность)，激活劑原子就被它抓住而成為鍊的一部分。熐光中心的大小可以不同，因此也就有不同的餘輝 (послесвечение) 期間。

史列德 (Schleede) 根據他自己的X射線照相研究，並從所有發光的硫化物都是晶体這一事實出發，把熐光中心的構成和晶体結構聯繫起來。他認為熐光物質是基質——硫化物——點陣中嵌有激活劑原子的晶体。這些激活劑原子就是熐光中心。

斯密開爾 (Smekal) 認為不能像普通晶体學那樣把所有的晶体都當作數學式的理想的原子排列，和點陣規則地發展的地方並存的還有點陣不規則地發展的地方——微小裂縫，空位置等。重金屬——激活劑的原子就澱積在點陣不規則的地方。這樣，熐光中心是由規則的點陣與由於引入了激活劑原子而引起的點陣的不規則處相結合所產生的。

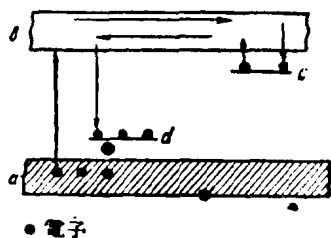
里爾 (Riehl) 根據他自己及別人所觀察到的情況，即化學純淨（沒有雜質）的硫化鋅晶體也具有餘輝，從而認為不加重金屬——激活劑，在晶體中也可以產生熾光中心。這時的激活劑就是基質本身的金屬原子（鋅）。重金屬原子或基質本身的金屬原子並不破壞晶體，而是落在晶體中一定的空位置上，這種空位置的存在是斯密開爾所證明了的。

近年來熾光學說建立在現代的量子力學觀點——半導體電導的能帶理論的基礎上，晶態熾光體 (кристаллофосфор) 也屬於半導體之列。按照這個理論，在晶體中除了下面的充滿了電子的能帶以外，還有上面的不滿的能帶——導帶。在發光體中，除了這兩種能帶，還有兩種形式的局限能級 (локальные уровни)：一種是附着能級 (уровень накопления)，電子可以長期滯留在裏面，受熱碰撞的作用時才能重新回到導帶；另一種是與激活劑的存在有關係的能級 (圖1)。

根據這個觀點，對熾光的機構可以作如下的說明：在吸收光時，電子從發光中心或基質脫離，被投到導帶中去，在那裏它不再屬於一定的中心，而是屬於整個晶體。這些電子中相當大的一部分滯留在個別的附着能級

中。當電子由於熱碰撞而從這些能級釋放出來回到導帶，並從那裏回到激活劑能級時，就產生了熾光。

關於熾光的衰落有以下幾種不同的觀點：



1) 單分子學說, 主要由連納及其學派所創立;

2) 複合學說, 由蘇聯物理學派創立(С.И. 瓦維洛夫, В.Л. 辽夫辛, Д.И. 波洛欣采夫 [Блохинцев], В.В. 安東諾夫-羅曼諾夫斯基 [Антонов-Романовский])。

按照單分子學說, 伴隨着光在磷光體中的吸收, 第一個動作就是中心的被激發, 也就是在中心裏的電子躍遷到一個較高的能級去。當電子回到正常位置時, 吸收了的能量就放出為光。如果電子真是這樣地還原, 衰落就必須按照指數函數的形式進行, 但實驗事實並非如此, 所以連納只好假設有許多衰落速度不同的中心並存。

單分子學說在現在應該看作是過了時的, 因為它不能說明在研究這現象時所有觀察到的事實。

複合學說假設隨着光在磷光體中的吸收, 第一個動作是某些中心的離解, 也就是說, 電子完全離開了中心。發光是由於電子後來和離子重新結合而產生的, 任意一個電子可以和任意一個離子重新結合。所以磷光過程的動力學 (кинетика) 與雙分子反應的動力學類似。這就証實了磷光衰落的双曲線形式 (這一形式由貝克勒發現, 並為辽夫辛及安東諾夫-羅曼諾夫斯基更精確地確定), 也証實了安東諾夫-羅曼諾夫斯基詳細研究過的其它現象。

瓦維洛夫根據他自己在發光方面長期研究的結果, 從發光的機構出發, 提出一個系統化所有發光現象的新方案。根據這個方案一切的發光現象可以分為三類:

1. 伴隨着激發分子自發地 (спонтанно) 返回正常狀態的發射。這種發光的期間一般是 10^{-8} 秒, 與外界的条件無關, 衰落的形式是指數函數。

2. 亞穩定發射。它的特徵是由於有居中的亞穩定能

級 (метастабильный уровень) 的存在, 分子可以在這狀態中停留相當久時間。這種發光的期間較長 —— 從 10^{-2} 秒至幾秒。衰落的形態也是指數函數, 但與外界條件很有關係。

3. 复合发射。在這種情形下, 激發就是使光電子和它的中心完全分離。電子重新結合時發出光來。因為激發了的電子可以隨便和別的中心結合, 所以衰落形式不是指數函數式的, 而是比較複雜的。

第二章 發光材料製備技術的特點

製備永久或短時發光材料的技術特點是：要求原料具有極高的純度。普通所謂“化學純”不是經常合適的，一般都需要再加以提純。每一個所採用的成分必須是確定的單純的化合物，所有的雜質都影響發光現象，降低發光的亮度和餘輝的期間，甚至會使這些性能化為烏有。因此，對原料和用來提純的試劑的純度必須加以特別的注意，全部製備過程必須建立在沒有可能摻入雜質或污垢的條件上。如果有意地摻入極少量的重金屬的鹽類，它就會成為發光的激活者（例如在1克硫化鋅中摻入百萬分之一克的銅，就會發綠光），但同樣的鹽類如果是以雜質的形式偶然出現，則會引起不良的後果。三價鐵鹽減低餘輝的能力特別顯著，而它遍佈在試劑（鹽類，水等）中及四周的灰塵中。由於上述理由，對於用來製備發光體的材料，我們採用一個比“化學純”更高的標誌，叫做“發光純”。這個術語是為的反映出用來製備發光體的原料的化學純度，在這樣的純度下，如將發光體的各种成分煅燒，但不加激活劑，則完全沒有磷光。

不同的發光材料的製法很相近，只是材料類別不同時才有變化。因此我們可以說明一下製法的特點，它是製備發光材料用的特殊化的一種技術過程。這個過程包含以下的步驟：1) 原始成分的製備及提純，2) 原始成分的混合，也就是煅燒的準備過程，3) 熱處理，即進行煅燒（прокалка），4) 製成品的加工及試用。

1. 原始成分的製備及提純

即使已經有了化學純的鹽類，一般也要再加提純。各種化學方法，使我們可能得到特別純的物質的，在製備發光體的原始成分時都可以採用。

最通行的提純方法是：重結晶，電解，置換（цементация），氫氧化物處理（обработка окислами），部分沉澱等。

最簡單的方法是重結晶，有時要重複好幾次，用的水大都蒸餾過二次。重結晶並不是只能在水溶液裏進行，例如硫磺是從甲苯中結晶出來的。

在此以後再進行電解提純會有很好的成效，這個辦法是用通直流電 2—4 伏，0.10 安/分米² 數小時。這裏採用白金電極，在其上將析出重金屬雜質。

用化學方法提純時，原始鹽體的溶液首先在沸騰中用過氧化氫處理（3% 溶液，每升約加 2 毫升）；這樣不僅可以除掉有機雜質，而且可以把二價鐵氧化為三價鐵，然後加氨水使鐵成為不溶解的氫氧化鐵而沉澱出來。鈣，鋇，鋇，鋅，鎳等鹽類便是這樣提純的。

置換法是一個很有價值的一般提純方法，它的根據是：重金屬（銅，鉛，鐵等）的鹽體的金屬離子會沉積在電動勢序較高的金屬上（鋅，鎂，鋁等）。提純鋅鹽時可以用金屬鋅本身來作為除去重金屬離子用的金屬——鋅可以是粉末，鉀屑或顆粒狀。用鎂來提純溶液時，可在液中加入鎂粉或細鎂屑（每升加 0.5 克），煮沸 2—3 小時。用鎂提純的過程與事先加過氧化氫及銨水的辦法結合使用。不僅把製備基質用的試劑這樣提純，製備助熔劑用的試劑也是一樣。

另一個廣泛使用的提純法是將鹽體的溶液和含同一金

屬的氫氧化物的新鮮沉澱物放在一起煮沸，這樣不僅重金屬會因置換而成為氫氧化物，而且還有吸作用（сорбция）發生。除了用氫氧化物，還可以用其它同金屬基的固態鹽類（無定形的新鮮沉澱）——碳酸鹽等以及別的有吸作用的物質（氧化鎂或碳酸鎂等）。提純以後濾去含有雜質的固態沉澱，然後對濾液再作進一步的處理。

有時也用預先沉澱法（предварительное осаждение）。例如，如果本來要用硫化氫得出硫化鋅沉澱，那麼可以先通過一定時間的硫化氫，濾去所得的沉澱，因為其中含有雜質。這樣也就可以進行部分沉澱（фракционное осаждение），中間的那部分沉澱是純的，開始的部分不要，也不把沉澱進行到底。

從純化後的溶液中製成將來混合時所需的固態成分這一步驟非常重要，沉澱劑必須用夠純的、並再經純化的物質，尽可能不含其它不必要的成分。因此最好用氣體或含有易揮發成分的物質如氨水。沉澱碳酸鹽用碳酸銨，沉澱硫化鋅或硫化鎘用硫化氫。

沉澱的條件（濃度，溫度，酸度，鹼度等）和沉淀的速度非常重要，應該看情形適當選擇。沉澱用別區奈漏斗（Büchner funnel）過濾，洗滌後在水鍋上或在電烘箱裏在不太高的溫度（110°C）下烘乾。

2. 混 合

正確地製備發光體的第一個步驟是配製混合物，也就是準備各種成分以便煅燒。在混合物的成分中有基質，助熔劑，激活劑，附加物，還原劑，疏鬆劑。混合物的各成分要仔細地攪拌，這裏需要強調一下碾細和混合的重要性，通

过这一手續可以使煅燒時化学过程容易進行。因此混合成分應該磨得很細（在碾臼和球磨机中碾磨），並用細篩篩过。每個成分先分別碾磨後再混合或先混合後再一起在球磨机中碾磨都可以。

助熔劑是混合物中重要的成分。它不僅能防止混合物及其各成分氧化（蒸發，分解或熔化），而且是發光体的一部分形成过程需在其中進行的媒質。助熔劑溶解激活劑，使它易於進入基質中，並促進基質形成晶体結構。所以助熔劑同時起了幫助熔化和溶媒的作用。應該注意到，助熔劑對基質及激活劑必須是化学上中性的（химически инертный）。作為助熔劑的主要有硫酸鹽，氯化物，氟化物，鹼金屬及鹼土金屬的硼酸鹽。助熔劑的選擇根據所需的熔化溫度而定，有時為降低熔點，也用幾種助熔劑的混合物。

助熔劑可以以固態或液態（溶液）形式摻入混合物裏面，用後一形式時，摻入後應將溶媒蒸發掉。助熔劑用量為基質重量的5%至25%。有時在煅燒後用洗滌法把助熔劑從發光体中除去（例如从硫化鋅中、硅酸鹽中除去）。在另外一些情形下，可以不使用助熔劑製備發光体（例如，在硅酸鹽，錫酸鹽以及按照里爾方法製備的硫化鋅的情形）。

混合物中和基質及助熔劑在一起的第三個成分是激活劑，一般都是以氯化物或硝酸鹽的溶液這類液態形式摻入。先製備出酒精溶液或水溶液，在後一種情形下要用二次蒸餾的水。溶液的濃度按照所需的激活劑量而定。激活劑量很少，在1克混合物中只有 10^{-5} — 10^{-3} 克。溶液濃度以金屬原子的重量計算，可以配成 10^{-4} 克/毫升，用微量吸移管規定劑量。摻入激活劑以後，烘乾並徹底輾磨。有時激活劑的溶媒用得有些，使它浸濕全部混合物，均勻地摻和後再