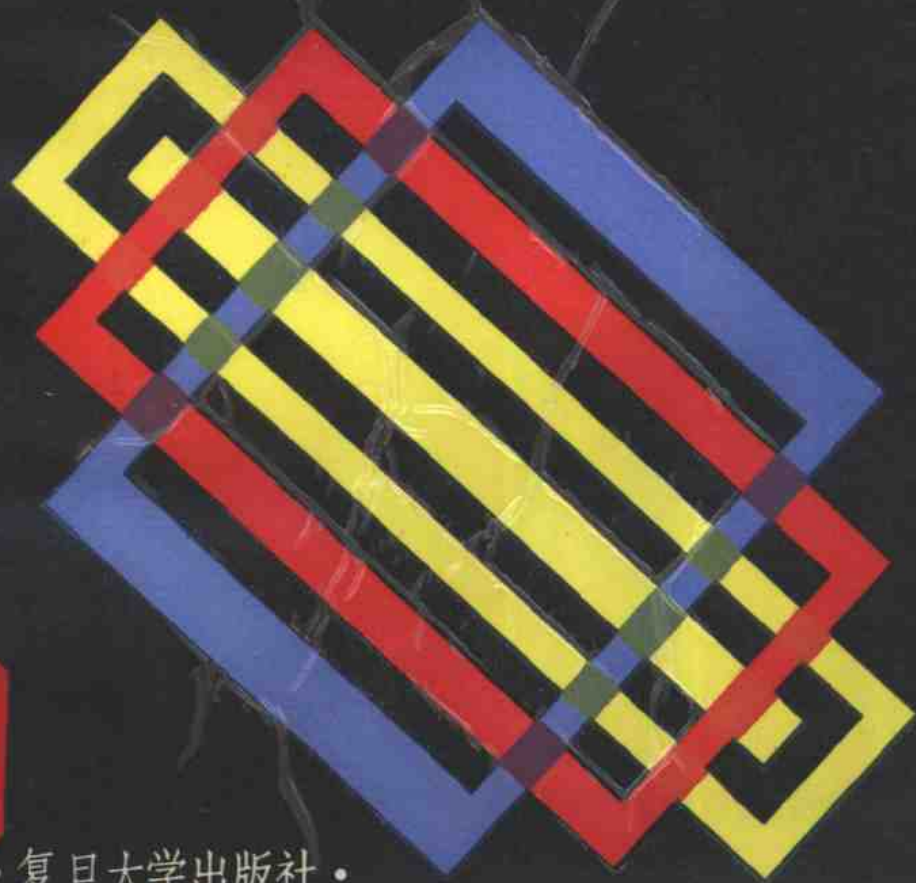


Keith H. Butler 著

# 灯用荧光粉的 工艺和理论

周太明 邵红 凌平译



• 复旦大学出版社 •

# 灯用荧光粉的工艺和理论

〔美〕 Keith H. Butler 著

周太明 邵红 凌平 译

复旦大学出版社

## 内 容 提 要

全书共十八章,可分为两大部分。前十一章为工艺部分,主要叙述各种灯用荧光粉的研究和制备、荧光粉的光学特性、荧光粉在灯中的应用以及灯的制作。后七章为理论部分,在对原子光谱和群论作了简要介绍之后,利用这些理论对各种类型的灯用荧光粉进行了理论分析和探讨。

本书可供从事荧光粉、荧光灯生产和研究的科技人员参考,也可作为高等学校有关专业的教学参考书。

**Fluorescent Lamp Phosphors Technology and Theory**

**Keith H. Butler**

**The Pennsylvania state University Press, 1980**

## 灯用荧光粉的工艺和理论

(美) Keith H. Butler 著

周太明 邵红 凌平 译

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

开本 850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张 15.75 字数 451,000

1990 年 12 月第 1 版 1990 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—3,000

ISBN 7-309-00569-4/O·83

定价: 9.80 元

## 译 者 序

人造光源对人类文明的贡献是不言而喻的。荧光灯是最重要的人造光源之一,有60%以上的人造光是由它产生的。荧光粉是荧光灯的关键材料。虽然这种材料已经开发并使用了多年,但系统论述它的书籍极少。Keith H. Butler的这本书全面系统地描述了灯用荧光粉的工艺和理论,受到同行们的赞赏和推崇。我国有很多厂家生产荧光粉和荧光灯。我们翻译这本书,希望能对我国荧光粉、荧光灯的开发研究起一定的促进作用。

全书十八章,邵红译第一和第五~十一章;凌平译第十五~十八章和附录;周太明译第二~四和第十二~十四章,并负责校阅其余各章。最后,译稿又由复旦大学化学系徐燕教授校阅,并对许多章节作了不少重要的修改。

在翻译、出版过程中,得到著名的生产稀土材料的上海跃龙化工厂和生产中光牌荧光灯的河南亚星荧光灯厂的支持,得到金峰、杨百南、王能训和杨来顺等同志的帮助,在此一并表示感谢。

因我们水平有限,谬误之处,敬请指正。

一九八九年十二月  
于复旦大学电光源研究所

## 序 言

本书对荧光灯用荧光粉的科学与技术作了介绍。在过去的四十年中，人们研究了几千种可能的材料，积累并发表了相当广泛的文献资料，它们刊登在大量的刊物之中。虽然很多文章都着重于荧光粉的制备和性能等实际应用方面，但对商用荧光粉的制备方法、选用目前所用的 24 种荧光粉的原因等的论述还不够充分。本书的前半部分集中讨论荧光粉的制备和它们的实际应用。

现在公认，荧光粉的吸收光谱、激发光谱和发射光谱是由荧光粉中的激活剂离子能级之间的跃迁所决定的。自由离子通常处于气态，它们有一系列的能级。当这些离子置于固体中时，能级常常要分裂成许多晶体场能级，能级的数目则由其所占据的特定的格位的对称性所决定。某些跃迁在自由离子时是禁戒的，而对晶体中的离子来说，则变成至少是部分许可的。这些变化可由群论来预言。虽然在最近发表的文章中，群论的应用有所增加，但是，由许多激活剂所填充的格位的低对称性却阻碍了这一理论的普通应用。

本书的后半部分试图用群论对荧光粉的光谱给出一个全面的解释。除了浓缩文献中的有关文章以外，还包括在 Sylvania 实验室所测量到的光谱的基础上所做的许多未发表的工作。基于作者在过去十年中所做的研究，显而易见的是，现在已有可能进行定性的解释，要进行定量和准确的解释，还要做更进一步的工作。无论是对熟知的卤磷酸盐荧光粉，还是碱金属卤化物荧光粉，即使已做了数十年的研究工作，我们仍不能对荧光的机理做出完全的解释。

为了方便起见，本书专门用一章论述群论的基本概念，特征标表的使用，以及原子光谱理论。我们应当查阅已有的许多优秀的教科书，以便对这些复杂的课题有一个透彻的了解。除了对一些基本原理的简单

回顾外,本书还增补了一些附录和表格。给出了基本特征标表,同时还给出了表示子群、允许跃迁、自旋表示的直积以及角动量表示的分解等附表。群论对晶体中离子光谱的大部分的应用都需要这些附表。在以前的任何一本书中,都没有紧凑地把这些附表编排在一起。

在无机材料的晶体中,离子晶格的对称性极少是属于八面体或四面体的。在许多实例中,对称性可被理想化为四面体点群,因而,本书始终着重强调这些点群的性质。我们觉得,这种处理方法要比把对称性作为修正的八面对称性来考虑的惯常的做法更为有效。

# 目 录

|           |   |
|-----------|---|
| 译者序 ..... | 1 |
|-----------|---|

|           |   |
|-----------|---|
| 序 言 ..... | 1 |
|-----------|---|

## 第一章 引 言

|                      |    |
|----------------------|----|
| 1.1 荧光粉的合成 .....     | 3  |
| 1.2 灯的要求 .....       | 6  |
| 1.3 早期的荧光粉 .....     | 8  |
| 1.4 历史的回顾 .....      | 14 |
| 1.5 现在所用的荧光粉 .....   | 22 |
| 1.6 选择的常数和转换系数 ..... | 27 |
| 文献目录 .....           | 28 |
| 参考文献 .....           | 29 |

## 第二章 研究和开发技术

|                    |    |
|--------------------|----|
| 2.1 原料和混合 .....    | 32 |
| 2.2 混合物的配制 .....   | 33 |
| 2.3 灼烧方法 .....     | 36 |
| 2.4 荧光粉特性的测量 ..... | 37 |
| 2.5 发射和激发光谱 .....  | 39 |
| 2.6 反射光谱 .....     | 41 |
| 2.7 鉴别方法 .....     | 43 |
| 2.8 其他的测量 .....    | 44 |
| 2.9 荧光粉的优化过程 ..... | 45 |
| 参考文献 .....         | 46 |

### 第三章 卤磷酸盐荧光粉的优化

|                |    |
|----------------|----|
| 3.1 卤磷酸盐荧光粉的组成 | 46 |
| 3.2 卤磷酸盐的坩埚灼烧  | 49 |
| 3.3 早期的实验研究    | 51 |
| 3.4 成分的制备      | 54 |
| 3.5 控制气氛灼烧     | 62 |
| 3.6 混合物的组成     | 65 |
| 3.7 粒度控制       | 67 |
| 3.8 表面处理       | 69 |
| 3.9 质量控制       | 70 |
| 3.10 辐射的温度依赖性  | 71 |
| 参考文献           | 71 |

### 第四章 特殊荧光粉

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| 4.1 锡激活的焦磷酸盐和正磷酸盐荧光粉(Sylvania 型 281、282 和 234) | 73 |
| 4.2 二价铈激活的荧光粉(Sylvania 型 2051、212、214 和 216)   | 76 |
| 4.3 镨酸盐和铝酸盐荧光粉(Sylvania 型 213)                 | 77 |
| 4.4 铅和锰激活的硅酸钙(Sylvania 型 290)                  | 78 |
| 4.5 钒酸钇(Sylvania 型 239)                        | 80 |
| 4.6 氟钨酸铕(Sylvania 型 236)                       | 81 |
| 4.7 磷酸钛钡(Sylvania 型 242)                       | 83 |
| 4.8 铅激活的荧光粉                                    | 84 |
| 4.9 光输出的温度依赖性                                  | 85 |
| 参考文献                                           | 89 |

### 第五章 荧光灯的加工方法

|           |    |
|-----------|----|
| 5.1 玻璃的制备 | 91 |
| 5.2 涂敷方法  | 92 |
| 5.3 涂敷媒液  | 93 |



|     |             |     |
|-----|-------------|-----|
| 5.4 | 悬浮液的制备      | 94  |
| 5.5 | 烤管          | 96  |
| 5.6 | 涂层的厚度和空隙率   | 98  |
| 5.7 | 烤管过程中荧光粉的退化 | 100 |
| 5.8 | 灯的加工        | 103 |
|     | 参考文献        | 104 |

## 第六章 流明的维持特性

|     |             |     |
|-----|-------------|-----|
| 6.1 | 流明维持特性的早期研究 | 106 |
| 6.2 | 卤磷酸盐的流明维持性能 | 110 |
| 6.3 | 短期维持特性      | 112 |
| 6.4 | 紫外线和离子轰击    | 114 |
| 6.5 | 色心          | 117 |
| 6.6 | 充入气体的成分和压强  | 119 |
|     | 参考文献        | 119 |

## 第七章 荧光粉涂层的光学

|     |              |     |
|-----|--------------|-----|
| 7.1 | 粒子的平均直径      | 121 |
| 7.2 | 漫射层的特性       | 129 |
| 7.3 | 涂有荧光粉的灯的光学特性 | 131 |
| 7.4 | 荧光粉反射系数的测量   | 134 |
| 7.5 | 灯效率的预计       | 135 |
|     | 参考文献         | 140 |

## 第八章 颜色和显色性

|     |            |     |
|-----|------------|-----|
| 8.1 | 颜色的 CIE 规范 | 142 |
| 8.2 | 荧光粉与灯的颜色   | 153 |
| 8.3 | 反射的颜色      | 159 |
| 8.4 | 荧光灯的显色性    | 161 |
| 8.5 | 光谱能量分布的测量  | 164 |
|     | 参考文献       | 165 |

## 第九章 荧光粉与灯的效率

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 9.1 定义          | 167 |
| 9.2 荧光粉的流明输出    | 168 |
| 9.3 卤磷酸盐粉的流明输出  | 169 |
| 9.4 带宽对荧光粉效率的影响 | 171 |
| 9.5 两种成分的最佳混合   | 173 |
| 9.6 三种成分的最佳混合   | 175 |
| 参考文献            | 178 |

## 第十章 高压汞蒸气灯的荧光粉

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 10.1 荧光粉用于高压汞灯的历史  | 179 |
| 10.2 高压汞灯的光谱辐射分布   | 180 |
| 10.3 涂有荧光粉的高压汞灯的效率 | 183 |
| 10.4 温度依赖性         | 184 |
| 10.5 高压汞灯中荧光粉的维持特性 | 185 |
| 参考文献               | 186 |

## 第十一章 荧光粉的应用

|                |     |
|----------------|-----|
| 11.1 一般目的照明    | 187 |
| 11.2 具有改进颜色的照明 | 188 |
| 11.3 装饰照明      | 189 |
| 11.4 非照明应用     | 189 |
| 参考文献           | 191 |

## 第十二章 荧光粉的基本理论

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 12.1 位形坐标模型     | 193 |
| 12.2 激发发射和激发带   | 196 |
| 12.3 温度效应       | 197 |
| 12.4 量子力学基础     | 199 |
| 12.5 激发和发射光谱的变换 | 201 |
| 12.6 吸收曲线的分析    | 201 |

|       |           |     |
|-------|-----------|-----|
| 12.7  | 荧光粉的分类和特性 | 205 |
| 12.8  | 多重发射和激发带  | 203 |
| 12.9  | 发射和吸收带的形状 | 203 |
| 12.10 | 发射带的展宽和猝灭 | 211 |
| 12.11 | 离子的大小     | 213 |
|       | 参考文献      | 215 |

### 第十三章 理论基础

|       |           |     |
|-------|-----------|-----|
| 13.1  | 光谱学的符号表示法 | 218 |
| 13.2  | 自由离子的波函数  | 219 |
| 13.3  | 光谱项的能量    | 221 |
| 13.4  | 晶体中的对称性   | 221 |
| 13.5  | 点群的符号表示法  | 222 |
| 13.6  | 群表示和特征标表  | 224 |
| 13.7  | 角动量表象     | 226 |
| 13.8  | 直积和选择定则   | 226 |
| 13.9  | 双点群       | 227 |
| 13.10 | 具有复杂特征标的群 | 227 |
| 13.11 | 晶体场理论     | 228 |
|       | 参考文献      | 229 |

### 第十四章 $\text{Sn}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Sb}^{3+}$ 激活剂

|       |                               |     |
|-------|-------------------------------|-----|
| 14.1  | $d^{10}s^2$ 离子的能级             | 231 |
| 14.2  | 在碱金属卤化物中的 $d^{10}s^2$ 离子      | 236 |
| 14.3  | $\text{Sb}^{3+}$ 激活的正磷酸铋      | 239 |
| 14.4  | $\text{Pb}^{2+}$ 激活的焦硅酸盐      | 242 |
| 14.5  | $\text{Pb}^{2+}$ 激活的重硅酸钡      | 249 |
| 14.6  | $\text{Pb}^{2+}$ 激活的偏硅酸钙      | 251 |
| 14.7  | $\text{Pb}^{2+}$ 激活的正硅酸盐      | 257 |
| 14.8  | 跃迁几率                          | 261 |
| 14.9  | 对 $\text{Pb}^{2+}$ 的总结        | 262 |
| 14.10 | $\text{Sn}^{2+}$ 的能级和激发光谱     | 264 |
| 14.11 | $\text{Sn}^{2+}$ 激活的偏硅酸盐和正硅酸盐 | 267 |

|       |                                |     |
|-------|--------------------------------|-----|
| 14.12 | $\text{Sn}^{2+}$ 激活的焦磷酸盐 ..... | 270 |
| 14.13 | $\text{Sn}^{2+}$ 激活的正磷酸盐 ..... | 278 |
| 14.14 | 对 $\text{Sn}^{2+}$ 的总结 .....   | 291 |
| 14.15 | 卤磷酸盐荧光粉 .....                  | 295 |
| 14.16 | 其他 $d^{10}s^2$ 离子激活的正磷酸盐 ..... | 303 |
| 14.17 | 在铝酸盐中 $d^{10}s^2$ 激活剂 .....    | 311 |
| 14.18 | 对 $d^{10}s^2$ 激活剂的总结 .....     | 313 |
|       | 参考文献 .....                     | 314 |

## 第十五章 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}$ 激活剂

|      |                                     |     |
|------|-------------------------------------|-----|
| 15.1 | $\text{Mn}^{2+}$ 的激发与发射过程 .....     | 320 |
| 15.2 | 在 $\text{Mn}^{2+}$ 强吸收带上的直接激发 ..... | 323 |
| 15.3 | 在 $\text{Mn}^{2+}$ 弱吸收带上的直接激发 ..... | 329 |
| 15.4 | 卤磷酸盐中的 $\text{Mn}^{2+}$ .....       | 335 |
| 15.5 | $\text{Mn}^{2+}$ 的基质激活 .....        | 340 |
| 15.6 | $\text{Mn}^{2+}$ 的零声子线 .....        | 345 |
| 15.7 | $\text{Mn}^{4+}$ 激活的荧光 .....        | 349 |
| 15.8 | 有关锰的近期研究工作 .....                    | 357 |
|      | 参考文献 .....                          | 358 |

## 第十六章 镧系化合物与 $d^{10}$ 激活剂

|       |                                                  |     |
|-------|--------------------------------------------------|-----|
| 16.1  | 能级 .....                                         | 363 |
| 16.2  | 铈激活的正磷酸盐 .....                                   | 367 |
| 16.3  | 铈激活的硼酸盐 .....                                    | 373 |
| 16.4  | 铈激活的硅酸盐和铝硅酸盐 .....                               | 374 |
| 16.5  | 铈激活的钨酸盐和钨酸盐 .....                                | 378 |
| 16.6  | 二价铈的激活 .....                                     | 379 |
| 16.7  | 铈激活的磷酸盐 .....                                    | 383 |
| 16.8  | 铈激活的硅酸盐和钨酸盐 .....                                | 385 |
| 16.9  | 铈激活的钨酸盐 .....                                    | 390 |
| 16.10 | $\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 激活的荧光粉 ..... | 392 |
| 16.11 | 由一价铜激活的荧光粉 .....                                 | 393 |

|                |     |
|----------------|-----|
| 16.12 总结 ..... | 397 |
| 参考文献 .....     | 393 |

## 第十七章 络离子激活剂

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 17.1 钨酸盐和钼酸盐荧光粉 .....  | 402 |
| 17.2 钒酸盐 .....         | 407 |
| 17.3 钛酸盐 .....         | 409 |
| 17.4 铈酸盐、钽酸盐、锆酸盐 ..... | 410 |
| 17.5 络离子荧光理论 .....     | 412 |
| 17.6 混合晶体中的络离子 .....   | 418 |
| 17.7 来自络离子的能量转移 .....  | 421 |
| 17.8 络离子的衰减时间 .....    | 423 |
| 17.9 双光子发射 .....       | 424 |
| 参考文献 .....             | 426 |

## 第十八章 能量转移

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 18.1 能量转移理论 .....                                                          | 430 |
| 18.2 卤磷酸盐中的能量转移 .....                                                      | 437 |
| 18.3 从 $\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 到锰的能量转移 .....                   | 440 |
| 18.4 来自于 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{+}$ 的能量转移 ..... | 442 |
| 18.5 能量转移到三价镧系离子 .....                                                     | 446 |
| 18.6 浓度猝灭 .....                                                            | 447 |
| 18.7 对能量转移的限制 .....                                                        | 450 |
| 参考文献 .....                                                                 | 454 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 附录 特征标表和补充表 ..... | 456 |
|-------------------|-----|

# 第一章 引言

荧光是一种产生具有很少热量的光的过程。适当的材料吸收高能辐射,接着就发出光,其发射出的光子的能量比激发辐射的能量低。当呈现荧光的材料是固体时,该材料通常被称为荧光粉。激发的高能辐射可以是电子或者是具有中等速度的离子;也可以是从 $\gamma$ 射线到可见光范围内的光子,其波长仅仅比所发射的光的波长稍短。为了方便起见,我们可以把光的定义拓宽到从近紫外(略低于可见光的极限 360 nm)到近红外(略高于可见光极限 780 nm)。

荧光粉总含有激活中心,它们都是特定的离子,或者是单个的阳离子,或者是络阴离子,它们由一个带有高电荷的过渡金属离子及其周围的氧离子所组成。按照某一荧光机理,一个激活中心的束缚电子被入射辐射激发到在大大高于基态能级的能级上,但其仍然被束缚于该特定的离子中。一部分吸收能量通过振动能的形式转移给周围的固体离子,而该电子就跌落到它的最低激发态。电子在该激发态停留的时间从 $10^{-9}$ 秒到长达 10 秒之久,然后以光子的形式辐射能量而返回到基态。

通常,白炽体的光谱是一个峰值在红外区域的很宽的带,其带宽和峰值位置以及发射的强度,几乎完全由白炽体的温度所决定。用绝对温度表示的白炽体的颜色温度是说明发射光谱的通常方法。处在气态中的原子或离子的光谱,含有大量的狭的特征谱线,它们由发射离子的电子组态确定。同上述几种形式的光形成对照的是,荧光粉的发射光谱,不仅取决于形成激活中心的离子,同时还取决于周围离子的性质、对称性和离子之间距离。通常,荧光粉的发射光谱是单个谱带,其带宽(半宽度)可以在 30~160 nm 之间变化。当用紫外光做激发光源时,荧光粉也有特征激发光谱。

自本世纪 30 年代中期以来,荧光粉已经成为电视显像管和荧光灯

的必不可少的部分。因此，荧光粉在工业中占有很重要的地位。在1938年荧光灯问世以前，荧光粉的研究主要是在科研机构中进行，但从那以后，工业实验室已经成为这种研究的主要研究中心。荧光粉的合成、改进以及应用的实际问题已经受到了较大的重视。但是，理论上的进展远远落后于实验上的成就。

本书的主题内容将限于作为荧光灯中的荧光粉来用的无机晶态固体材料。它们也就是光致发光材料。在电视机显像管中所用的荧光粉是电子致发光的荧光粉。这两类荧光粉激发方式不同，有很重要的差别。一个254 nm的光子的能量仅足以使固体中的电子激发，而一个阴极射线的电子则足以使固体中的电子电离，这就导致了在激发机理上的差别。因此，具有很好的光致发光的荧光粉对于阴极射线可以有很好的或较差的或没有响应，反之亦然。

我们可将光致发光荧光粉分成三类：

1. 不加任何激活剂的荧光材料。
2. 带有一种激活剂的荧光材料。
3. 带有二种激活剂的荧光材料。

在所有的情况下，我们都论及构成具有确定结构的晶态固体的纯化合物。当采用标准的X射线粉末法时，这些化合物呈现特有的可鉴别的图样。这些固体被称为基质晶体，而不加激活剂的荧光粉通常称为自激活的基质。这里离子或离子团担负着发光，它们是晶体结构中的一个组成部分。

激活剂是一个带正电的外来离子，它通常不是晶体结构的组成部分。它是被有意加入的，置换结构中的一部分阳离子。当采用单一的激活剂时，尽管受到晶体场的影响，激发光谱和发射光谱由这种离子的能级图所决定。激发光谱表示当激发辐射的波长改变时光输出的变化，当使用两种激活剂时，它几乎完全取决于两种激活剂中的某一种。这种激活剂被称为是敏化剂，或主激活剂。主激活剂一词是本书中所选用的。这些荧光粉的发射光谱通常是由来自于主激活剂的发射谱和来自其他激活剂(次激活剂)的发射谱的组合。这两个发射谱带的相对强度取决于次激活剂的浓度。当次激活剂的浓度增加时，主激活剂的辐

射被逐渐抑制，次激活剂的辐射则增加。涉及到的机理是从主激活剂到次激活剂的非辐射的能量转移。如果不加主激活剂，而只使用次激活剂，那么这种材料就不能发光，除非是使用非常短的紫外线。

在上面已经提到，激发的荧光粉储能时间有长有短。这导致了在激发辐射停止后光输出持续一段时间，即有一个发射的光的强度减少的特征衰减时间。假如衰减时间是短的，就用“荧光”来描述这种发光；而“磷光”被用于鉴别具有较长衰减时间的发光。在“荧光”和“磷光”之间并没有公认的差别，但我们将假定荧光材料具有的衰减时间（衰减到原来光输出的 10%）为  $10^{-9}$  秒到  $10^{-1}$  秒；而磷光材料具有的衰减时间从 10 秒到几个小时。如果衰减时间在  $10^{-1}$  秒到 10 秒之间，我们可以用这两个名称中的任一个。

## 1.1 荧光粉的合成

荧光粉的合成通常是把适当成分的混合物按一定的精确比例混合在一起，然后在控制的气氛下按预定的时间和预定的温度灼烧而成。荧光粉的混合成分都是高纯度的化合物。这些化合物，可以由精选过的和纯化过的原料经过沉淀而特别制备的；也可以按所要求的纯度从市场上买来。

在荧光粉的生产和加工中，要使用 20 到 30 种化学药品。在电视显像管中使用硫化物荧光粉，这种荧光粉的激活剂浓度是低的，并且所允许的杂质总量也极小，根据经验，允许的杂质浓度要比激活剂浓度低  $10^{-2}$  到  $10^{-4}$  量级。在灯用荧光粉的情况，激活剂的浓度平均值为 0.005 ~ 0.02 原子/mol。因此对关键杂质我们通常允许  $10^{-8}$  ~  $10^{-4}$  原子，而对其他的离子（如碱金属离子）允许量可大一些。

通过离子能级表的研究，我们能够识别有害的杂质，通常称它们为荧光的死敌。假如，一个离子具有很多能量在 30 千凯塞 (kK;  $1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) 以下的激发态，在这些能级之间的逐级跃迁将可能发生，能量或是被直接吸收或是从激活剂转移给有害的杂质离子，从而将损失掉。这样的离子的例子是， $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 。某些其他



的杂质离子,如  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  还必须保持在低能级上。此时的影响是间接的,通常是增加在灯工作期间对光子、电子和离子轰击的敏感性。

分析纯化学制品的制造者,在早先的荧光粉生产中起了很重要的作用。他们生产出在最初的荧光粉中需要的高质量的硅酸、硷式碳酸镁、氧化铍、碳酸镁、硼酸和氧化镉。现在仍然依靠这些厂家生产同样的材料,以及其他各种用量较少的材料。

在用于颜料的白色料的制造中,纯度的要求与对荧光材料的要求很相似。因此,优等的四种白色料可用于荧光粉的生产。它们是: $\text{ZnO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ 。其中第一种( $\text{ZnO}$ )是生产原硅酸锌的主要成分,同时还用于硅酸锌铍的生产中。而其他三种在最近研制出的荧光粉中作为激活剂。 $\text{WO}_3$ (三氧化钨)是从钨矿中提炼出来的,具有较高纯度。由于  $\text{WO}_3$  是白炽灯钨丝生产的中间产物,所以对荧光粉的生产来说该材料容易得到。

1948年,突然转向生产卤磷酸钙荧光粉。这种荧光粉具有相当复杂的成分,可写为: $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{F},\text{Cl})_2\text{Sb}, \text{Mn}$ 。它是通过混合并烧灼  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnCO}_3$  的混合物而制成的,这就需要迅速扩大这些不同的高纯度成分的供应。人们意识到,美国化学工业生产的  $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  工业品的成本低而纯度高。这使得大部分荧光粉工厂开始生产自己所需要的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaHPO}_4$ 。将纯净的  $\text{CaCl}_2$  溶液与  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液混合,结果形成  $\text{CaCO}_3$  的沉淀,而在溶液中使用  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  则能形成  $\text{CaHPO}_4$  沉淀。在第三章将对这些材料做进一步的讨论。目前,为荧光粉生产所使用的其他主要的混合原料,如  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SrHPO}_4$ 、 $\text{BaHPO}_4$  和  $\text{CaF}_2$ ,也有专门制造。这里硝酸盐通常被用作为原料,因为它具有较高的溶解度。

化学工程工业提供基本设备,比如玻璃衬里容器,橡皮衬里容器、旋转式真空滤器和不同型号的干燥器。实际的设备视材料所需要的容积而异。某些特殊的荧光粉应用稀有化学药品,如  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。这些材料通常是从生产厂按需要规定的纯度购买来的。

控制荧光粉组分的粒度分布是非常重要的。特别是那些含有络离