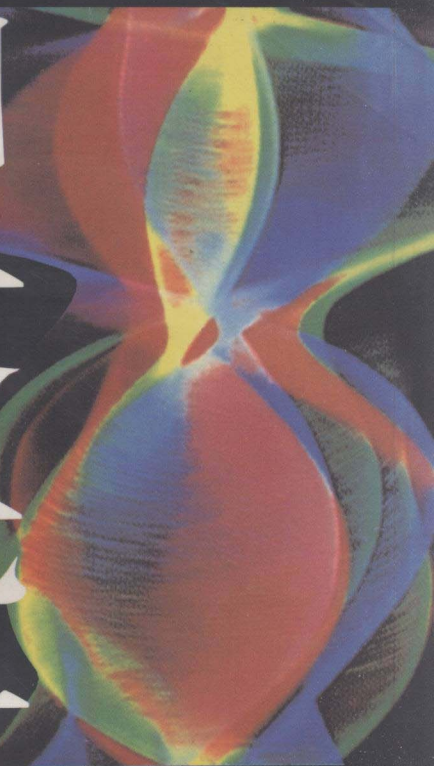


实用发光材料 与光致发光机理



余宪恩·编著

中国轻工业出版社

实用发光材料与光致发光机理

余宪恩 编著

中国轻工业出版社

内 容 简 介

发光材料在电光源行业、电子行业、医疗卫生等行业中得到广泛的应用。

本书从实践应用的目的出发,介绍了已达实用价值的发光材料,包括光致发光材料、阴极射线发光材料、放射线和X射线发光材料及电致发光材料的性能、合成方法和用途,供从事发光材料研究和生产的工作者作参考之用,以便提高荧光粉的质量,更好地为人们的日常生活、医疗卫生和国防事业服务。同时,也提供给从事电光源行业、电视和显示行业及国防事业的科学工作者们,以扩大荧光粉的应用领域。

本书以辩证唯物主义的方法论从理论上研究了光致发光的机理,提出荧光力学的新理论,全面地、系统地解释了所能碰到的各种荧光现象,研究了荧光变化的规律和内在的联系,可供从事发光学研究及有关领域的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

实用发光材料与光致发光机理/余宪恩编著. —北京:
中国轻工业出版社, 1997.12
ISBN 7-5019-1885-6

I. 实… I. 余… III. ①发光材料②光致发光-机理 IV.
①TB39②0482.3

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第05173号

实用发光材料与光致发光机理

*

中国轻工业出版社出版

(北京市东长安街6号)

中国人民警官大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/16印张: 10.75字数: 228千字

1997年12月 第1版第1次印刷

印数: 1—1000 定价: 28.00元

ISBN7-5019-1885-6/TM·012

序

《实用发光材料与光致发光机理》一书正式与广大读者见面了，这是作者集多年实验工作之经验和大量资料积累的基础上撰写而成的。

发光材料已成为人们日常生活中不可缺少的材料，广泛地用于照明，电视荧光屏，电脑显示器，X射线透射仪等方面。该书不仅介绍了各种实用发光材料的特性，制备方法和用途，还从理论上研究了光致发光的机理，并提出荧光力学的新模型，这对我国发光材料事业的发展会起到一定的促进作用。

作者运用辩证唯物主义的方法论提出发光的真正原因是外因与内因的结合，并对传统理论“能量传递学说”提出不同的看法，这是符合科学理论上“百花齐放、百家争鸣”方针的，必将推动发光学理论研究的深入发展。

作者提出的杂质离子“电子云形变”理论将为固体化学领域中新的缺陷化学做出贡献。

中国轻工总会电光源材料研究所

所长 李士维

一九九七年九月于南京

目 录

第一章 通用名词	1
第二章 光致发光材料	6
第一节 灯用荧光粉	6
一、普通荧光灯用荧光粉	6
二、彩色荧光灯用荧光粉	8
三、紫外及近紫外荧光粉	15
四、三基色荧光粉和高显色荧光粉	20
五、高压汞灯用荧光粉	44
六、稀有气体放电灯用荧光粉	47
第二节 长余辉发光材料	48
第三节 上转换荧光粉	50
第三章 阴极射线、放射线和 X 射线发光材料	54
第一节 阴极射线发光材料	54
第二节 放射线致发光材料	72
第三节 X 射线致发光材料	74
第四节 信息存储发光材料	79
第四章 电致发光材料	87
第一节 半导体单晶发光材料	87
第二节 粉末电致发光材料	89
第三节 薄膜电致发光材料	93
第五章 荧光力学——光致发光机理的研究	97
第一节 发光的原因	97
一、发光的外部原因	97
二、发光的内部原因	97
第二节 荧光及有关现象的解释	101
一、电子的跃迁运动和电子云密度的变化	101
二、产生荧光的最基本条件，价带和价带的作用	103
三、斯托克斯效应与发光颜色的变化	104
四、反斯托克斯效应	105
五、陷阱、光衰和光激励发光	106
六、荧光寿命、余辉和光导现象	108

第三节 形变力的产生	109
一、理想晶体	109
二、不完整晶体和不对称晶体场	110
三、离子的极化	112
第四节 形变力的第一作用	113
一、荧光中心的形成	113
二、自激活发光与复合荧光中心的形成	116
三、荧光中心与荧光强度	117
四、浓度猝灭和同离子效应	118
第五节 离子的形变能力与荧光变化的规律	119
一、杂质离子的形变能力	119
二、电子构型对离子形变能力的影响	120
三、杂质离子的离子半径对荧光变化的影响	123
第六节 来自基质阴离子的形变作用力与荧光变化的 规律	126
一、形变作用力的大小	126
二、荧光变化规律的研究	126
三、温度效应	132
四、压力效应	134
第七节 来自其他阳离子的形变作用力及其对荧光变化的 影响	135
一、难变形的基质阳离子的作用	135
二、能变形的杂质阳离子的作用	138
三、在形变作用力的影响下电荷转移所造成的敏化现象	138
四、在形变作用力的影响下电荷转移所造成的猝灭现象	139
五、在形变作用力的影响下电荷转移所造成的敏化和猝 灭共存现象	140
六、稀土离子的敏化和猝灭现象	142
七、能量传递学说的剖析	142
第八节 稀土离子特殊发光现象的研究	144
一、稀土离子的特殊电子构型	144
二、三价镨的荧光特性	146
三、二价镨的荧光特性	147
四、光激励发光和热激励发光	149
五、三价钕的荧光特性和多光子发光	151
六、稀土离子对的上转换发光	152
七、在形变作用力的作用下亚稳基态能带的分裂和简并	154
第九节 硫化锌荧光体荧光特性的研究	157

一、不发光的 ZnS	157
二、ZnS 的自激活荧光中心	157
三、ZnS 的 G (绿) -Cu 荧光中心	158
四、ZnS 的 B (蓝) -Cu 荧光中心	159
五、ZnS 的 R (红) -Cu 荧光中心	160
六、ZnS 的荧光特性与温度的关系	160
第十节 结 论	161
参考文献	163

第一章 通用名词

1. 发 光

Luminescence

发光是物体内部以某种方式吸收能量后转化为光辐射的过程。光辐射按照其能量的转化过程可分为平衡辐射和非平衡辐射。发光是指光辐射中非平衡辐射的部分。任何物体只要具有一定的温度，则该物体必定具有与此温度下处于热平衡状态的热辐射。非平衡辐射是在某种外界作用的激发下，物体偏离原来的平衡状态，如果该物体在向平衡态回复的过程中，其多余的能量以光辐射方式进行发射，则称为发光。所以发光是叠加在热辐射背景上的非平衡辐射中的一种。

2. 荧光和磷光

Fluorescence and phosphorescence

在某种外界作用的激发下，物体偏离原来的平衡态，当该受激物体回复到平衡态时，随之而产生具有极少量热量的光辐射过程称为荧光。故荧光是物体热辐射之外的一种辐射，又称为冷光。一般将激发停止后仍然发出的光称作磷光，如长余辉发光材料所发的光是典型的磷光。曾将激发停止后持续时间大于 10^{-8} s 的发光叫做磷光。现在对荧光和磷光不作严格的区别。

3. 荧 光 粉

Phosphor

荧光粉是在一定的激发条件下能发光的无机粉末材料，有时也叫发光粉 (luminophor)。但这些材料应是粉末晶体。

按照激发方式的不同可分为：

- 光致发光材料；
- 阴极射线致发光材料；
- 放射线和 X 射线致发光材料；
- 电致发光材料等。

荧光粉按基质材料分类，主要有：

I - VI 族和 III - V 族化合物，如硫化锌为基质的荧光粉是光致发光材料，又是阴极射线、放射线、X 射线激发下很有效的发光材料，也是电致发光最重要的材料之一；

碱土金属硫化物，如 $\text{CaS} : \text{Ce}$ ；

氧化物及硫氧化物，如 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ， $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ ， $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ，主要是三基色荧光灯用荧光粉，而 $Y_2O_3S : Eu^{3+}$ 主要是彩色电视机用荧光粉；

硅酸盐，如 $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ 是彩色荧光灯和阴极射线管用荧光粉；

磷酸盐，如 $Ca_{10}(PO_4)_6(FCl) : Sb, Mn$ 是荧光灯中应用最广泛的荧光粉；

铝酸盐，如 $(CeTb)MgAl_{11}O_{19}$ 是三基色灯中用得最多的绿色荧光粉；

钒酸盐，如 $Y(PV)O_4 : Eu^{3+}$ 是高压汞灯用荧光粉；

还有卤化物，如 $BaFCl : Eu^{2+}$ 是 X 射线致发光材料。

荧光粉的生产通常采用高温固相反应的工艺技术。把适当成分的化合物按一定的精确比例混合，在控制的气氛下按预定的时间和预定的温度灼烧而成，灼烧以后经粉碎，用水或稀酸等洗涤处理，然后过滤、烘干、筛选即得成品。为了提高荧光粉的发光效率，要严格控制原材料中一些特定的杂质元素含量，并对荧光粉的晶体形貌、颗粒尺寸及粒度分布有一定的要求。

荧光粉的实用价值主要是用荧光粉的发光效率及光通维持率来衡量。荧光粉已成为日常生活中不可缺少的重要原材料，如荧光灯照明、电视机中荧光屏及各种显示装置中都离不开荧光粉。

4. 激发光谱

Excitation spectrum

激发光谱是指发光材料在以不同波长光的激发下，该材料的某一发光谱线和谱带的强度或发光效率与激发光波长的关系。根据激发光谱可以确定激发该发光材料使其发光所需的激发光波长范围，并可以确定某发光谱线强度最大时最佳的激发光波长。

5. 发射光谱

Emission spectrum

发射光谱是指发光材料在某一特定波长光的激发下，所发射的不同波长光的强度或能量分布。许多发光材料的发射光谱是连续谱带，但它常常由一个或可分解成几个峰状的曲线所组成。这些峰所对应的波长称为峰值波长。它用来描述荧光所含的主要颜色。而有一些发光材料的发射光谱比较窄，称为窄带，甚至成为谱线，如稀土激活的发光材料常常发出很窄的谱带。这种发射光谱如果以发射光的能量分布来作图称为光谱能量分布图 (Spectral energy distribution, SED)。

6. 半宽度

Half width

光谱曲线最大强度的一半所对应的两个波长之差，定义为该光谱的谱线的宽度，常称为半宽度，也称作谱线宽度 (Line width)。发射光谱半宽度的大小用来衡量发射光谱谱线宽窄程度。

7. 吸收光谱

Absorption spectrum

发光材料的吸收系数 K_λ 随入射光波长的变化称为吸收光谱。当一束光照射到发光材料上时，一部分被反射、散射，一部分透射，其他的被吸收。只有被吸收的这部分光才能对发光材料的发光起作用。当然不是所有被吸收的各种波长光都能对发光有贡献。发光材料对光的吸收遵循下述的规律：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-K_\lambda x}$$

其中 $I_0(\lambda)$ 是波长为 λ 的入射光的原始光强， $I(\lambda)$ 是通过厚度为 x 的发光材料后的强度， K_λ 是不随光强但随波长而变化的一个系数，称为吸收系数。发光材料的吸收光谱首先决定于材料的基质，而激活剂和其他杂质也起一定的作用。

8. 漫反射光谱

Diffuse reflection spectrum

光线投射到粗糙表面时，它向各方向反射，称为漫反射，通常用漫反射效率表示物质的反射能力，漫反射率随入射波长（或频率）而变化的谱图，称为漫反射光谱。漫反射率是指反射光的总量和入射光总量之比。大部分发光材料是粉末状的，难以精确地测定其吸收光谱。通常只能通过粉末材料的漫反射光谱来估计其对光的吸收。但不能认为漫反射光谱就是吸收光谱，这两种光谱的概念是不同的，它们之间既有联系，又有区别。

9. 激活和激活剂

Activation and activator

晶体中对完整周期点阵或结构的任何偏离都是缺陷。在发光材料的基质晶体中加入某种杂质，造成结构上的缺陷，由于这种结构缺陷，使原来不发光或发光很弱的材料产生发光，这种作用叫做激活，所加入的杂质称为激活剂。当有两个以上的杂质共存时，它们相互影响，有的可促进激活剂发光，使发光亮度增加，这类杂质叫做敏化剂；有的削弱激活剂的发光，甚至导致不发光，称它们为猝灭剂。当两个杂质都能发光时，称它们为共激活剂，但它们也会相互影响，有的增加发光强度，有的却减弱。当不加激活剂时，因基质晶体中自身的结构缺陷而产生发光，称为自激活。

10. 斯托克斯定律

Stokes' law

发光材料的发射光波长一般总是大于激发光波长，这称为斯托克斯定律。激发光波长（或能量）与发射光波长（或能量）之差称为斯托克斯位移。或者说发光的光子能量通常要小于激发光子的能量。

11. 反斯托克斯效应

Anti-stokes' effect

物质的发射光波长短于激发光波长的反常现象，称为反斯托克斯效应。如上转换发光及多光子发光都属于反斯托克斯效应。

12. 余辉

Afterglow

激发停止后的发光称为余辉。有些光致发光材料，如 ZnS: Cu 在紫外线甚至阳光照射后，发光可延续较长时间，最长可达几个小时，这些材料称为长余辉发光材料。余辉的长短对阴极射线致发光材料极为重要，常把衰减到初始亮度的 10% 的时间称为余辉时间。余辉时间小于 $1\mu\text{s}$ 的称作超短余辉， $1\sim 10\mu\text{s}$ 间的称为短余辉， $10\mu\text{s}\sim 1\text{ms}$ 间的称为中短余辉， $1\sim 100\text{ms}$ 间的称为中余辉， $100\text{ms}\sim 1\text{s}$ 间的称为长余辉，大于 1s 的称为极长余辉。电视用荧光粉需要中余辉，雷达用荧光粉要长或极长余辉，飞点扫描管中用的要超短余辉。

13. 量子效率

Quantum efficiency

量子效率是发射的荧光光子数与被吸取的激发光子数之比。荧光粉的量子效率对了解荧光粉所达到的效率的极限是很重要的参考。

14. 色品坐标

Chromaticity coordinate

在三色系统中，任何一种颜色的色刺激可用适当数量的三个原色的色刺激相匹配，每一原色的刺激量与三原色刺激总量的比，称为该种色的色品坐标，简称色坐标。每种表色系统有其相应的色品坐标，在 CIE 1931 XYZ 表色系统中的色品坐标为：

$$x = X / (X + Y + Z)$$

$$y = Y / (X + Y + Z)$$

$$z = Z / (X + Y + Z)$$

式中 X 、 Y 、 Z —— 三基色刺激量

x 、 y 、 z —— 色品坐标

由于 $x + y + z = 1$ ，故一对色品坐标 (x, y) 就可以表示一种颜色。

15. 色温

Color temperature

一个光源发射光的颜色的色品坐标与某一温度的黑体发射光的颜色的色品坐标相同，用这个黑体的温度来表示该光源的颜色温度，简称色温 (T_c)。不同温度的黑体发射光的色品价值标在色品图上，可以连接成一条曲线，称为黑体轨迹。但实际上只有白炽

灯一类的热辐射光源其色品坐标可以近似地落在黑体轨迹上，对许多非热辐射光源，其发射光的色品坐标离黑体轨迹甚远。此时以距离黑体轨迹上最近一点的黑体温度作为该光源的色温，称为相关色温 (Correlated color temperature)，利用色温和相关色温的概念可以简便地描述光源的光色。

16. 显色指数

Color rendering index

光源的显色指数是待测光源与参照光源分别照明某些特定的色板时显现颜色相符程度的度量，它定量地表示了光源的显色性。按国际照明委员会 (CIE) 的推荐，用一个色温接近于待测光源的普朗克辐射体作参照光源，并将其显色指数定为 100。用 8 个孟塞尔 (Munsel) 色片做测色样品，根据在参照光源下和待测光源下，上述标准色片形成的色差 ΔE_i 来评定待测光源的显色指数，光源对 $R_i = 100 - 4.6\Delta E_i$ 单块色板的显色指数称为特殊显色指数 R_i ，光源的特殊显色指数的算术平均值称为一般显色指数 R_a 。光源的显色指数越高，其显色性越好。

17. 灯的流明效率

Luminous efficiency of lamp

荧光灯的发光效率通常以流明效率来表示。流明效率即是发射的光通量 L_m (以流明为单位) 与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。用它可以表示荧光粉的发光效率。

第二章 光致发光材料

用紫外、可见光及红外光激发发光材料而产生发光的现象称为光致发光。这种发光材料称为光致发光材料，或叫光致发光荧光粉。光致发光材料分为荧光灯用发光材料、长余辉发光材料和上转换发光材料等。

第一节 灯用荧光粉

荧光灯是利用汞蒸气放电产生 253.7nm 或 365nm 等紫外光照射荧光粉而转换成可见光的原理所制成的灯。按灯中所充汞的蒸气压的不同，分为荧光低压汞灯（汞蒸气压为 4.5×10^{-3} Pa）和荧光高压汞灯（汞蒸气压大于 75Pa）。低压汞灯用荧光粉按应用领域又分为普通荧光灯用荧光粉、彩色荧光灯用荧光粉、黑光灯用荧光粉、医疗灯用荧光粉和三基色荧光灯用荧光粉。

低压汞灯用荧光粉应满足下列条件：

它们必须是白色或尽可能为白色的无机材料，以使对可见光的吸收尽可能的少；

它们必须对汞电弧的紫外线有很强的吸收带并辐射有效的可见光，这些光学特性应在 40~50℃ 范围内达到最佳值；

此外，它们应能制成细粉，而不损失荧光效率，并在长期使用过程中能保持其荧光性能不衰变。

从生产上要考虑制备难易、原料来源和生产成本等因素。高压汞灯用荧光粉涂在高压汞灯内壁上，主要用来改善高压汞灯的颜色和显色性，使红色区域的辐射更充分。其特性是：在高压汞放电辐射的范围内紫外光主要为 365nm，其次为 253.7nm，荧光粉对这些波长具有较高的吸收和辐射效率；在红色光谱区有占优势的辐射；发光要有较好的温度特性，亮度猝灭温度不低于 200℃；其他要求与低压汞灯用荧光粉相同。

荧光灯用荧光粉主要用来照明，其次是装饰。

一、普通荧光灯用荧光粉

1. 卤磷酸钙：锑，锰（Ⅱ）

Calcium halophosphate activated by antimony and manganese

锑和锰激活的卤磷酸钙荧光粉 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}) : \text{Sb}, \text{Mn}$ 简称卤粉，它为白色粉末、六方晶系、成板状或块状、相对密度为 3.14~3.17。卤粉的基质是氟氯磷灰石

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$ 掺有少量的激活剂 Sb^{3+} 和 Mn^{2+} 。在 253.7nm 紫外线照射下, 发出的荧光颜色决定于锑、锰含量的比例: 单掺 Sb^{3+} , 只发射峰值波长为 480nm 的蓝光; 当同时掺入 Mn^{2+} 时, 蓝光受到抑制, 并产生第二个峰值波长为 580nm 的橙色光, 随 Mn^{2+} 的增加, 橙色光增强, 蓝色光减弱, 可得到从蓝白色到橙黄色的一系列不同荧光色的荧光粉, 或叫不同色温的荧光粉。常用的色温是 6500K 日光色, 其次有 4200K 冷白色, 3500K 白色和 3000K 暖白色等荧光粉。

卤粉生产有两种方法: 全湿法和干法。

全湿法是将按化学组成进行配方, 全部含阳离子成分的化合物溶于一种溶液, 全部含阴离子成分的化合物溶于另一种溶液, 然后在 $\text{pH}=8$ 以上条件下共沉淀而成, 经过滤、烘干即得半成品的混合料, 化学分析合格后进行灼烧。

干法是按一定的物质的量比, 分别称取 CaHPO_4 、 CaCO_3 、 CaF_2 、 NH_4Cl 、 Sb_2O_3 和 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, 充分混合均匀, 装入带盖的素瓷坩埚中, 在 N_2 气氛中, 于 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 下灼烧两次, 第一次 80min, 第二次 40min。粉碎后用稀盐酸和去离子水洗, 烘干, 过筛即得荧光粉。

不同色温的卤粉中各成分的物质的量比和发光性能见表 2-1。

表 2-1

发射颜色		日光色	冷白色	白色	暖白色
色温		6500K	4500K	3500K	2900K
物质的量比	Ca	4.86	4.80	4.77	4.71
	P	3.00	3.00	3.00	3.00
	F	0.86	0.86	0.86	0.86
	Cl	0.24	0.24	0.24	0.24
	Sb	0.076	0.076	0.076	0.076
	Mn	0.04	0.093	0.133	0.196
主峰波长		577nm	580nm	582nm	584nm
色坐标		$x=0.349$ $y=0.369$	$x=0.398$ $y=0.403$	$x=0.438$ $y=0.421$	$x=0.470$ $y=0.430$

生产高质量的卤粉必须严格控制原材料的纯度, 某些特殊杂质元素如 Fe、Co、Ni、Pb、Cu 等含量不得超过几毫克/千克。要求结晶形状为完整的片状或块状, 颗粒尺寸以 D_{50} 计, $5\sim 7\mu\text{m}$ 为最佳, 这主要取决于中间产物 CaHPO_4 的晶形和大小。

CaHPO_4 的合成方法有两种: 静态法和动态法。

静态法是将 $\text{pH}=6\sim 7$ 的 30% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液在搅拌条件下加到 pH 为 1.5 左右、温度为 85°C 、浓度为 30% 的 CaCl_2 溶液中, 溶液的 pH 值始终保持在 3.5~4 的条件下生成含有结晶水的磷酸氢钙沉淀, 将温度升到 85°C 以上, 继续搅拌 20min, 然后静置 30min, 使沉淀脱水, 过滤、漂洗、烘干即得 CaHPO_4 。

动态法是将磷酸氢铵溶液和氯化钙溶液同时匀速地加入一个容器中, pH 值始终控

制在 3.5，沉淀随溶液进入脱水装置脱水，然后陈化、过滤、烘干。

以日光色卤粉为例，组成式： $\text{Ca}_{4.86}(\text{PO}_4)_3(\text{F}_{0.86}, \text{Cl}_{0.24}) : \text{Sb}_{0.076}, \text{Mn}_{0.04}$ 主要参数如下：色温 6500K，色坐标 $x=0.349, y=0.369$ ，相对密度 3.14，在 253.7nm 紫外光激发下荧光的主峰波长 577nm，荧光粉的量子效率达 92%，激发反射率为 0.093，40W 荧光灯的流明效率可达 60lm/W，显色指数 50~60。

为了改进卤粉的光通维持率，可用镉离子取代部分钙离子，生成铈、锰激活的卤磷酸钙镉荧光粉，其组成式为 $(\text{Ca}_{0.8}\text{Cd}_{0.2})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ ，能使灯的初始光效提高 2lm/W 左右，并减缓初期的衰退。

也可以加入一价 Cs 和三价 Al 等离子以平衡三价 Sb 离子的电荷，加强铈离子的稳定，促使卤粉的光衰下降。

卤粉用于直径为 26~38mm 的普通管型和环型荧光灯中，是目前世界上产量最大的一种荧光粉。

2. 氟磷酸锶：铈，锰

Strontium fluophosphate activated by antimony and manganese

$3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2, \text{SrF}_2 : \text{Sb}, \text{Mn}$ 是白色晶体粉末，六方晶系，在 253.7nm 紫外线激发下，根据 Sb/Mn 的比例不同，产生不同色温的荧光，如主峰波长为 554nm，则粉的量子效率为 92%，激发光的反射率为 0.146，荧光灯的流明效率约 86lm/W。主要用于普通荧光灯中。合成方法与卤磷酸钙：铈，锰荧光粉相似。

二、彩色荧光灯用荧光粉

1. 钨酸钙

Calcium tungstate

$\text{CaWO}_4 : (\text{W})$ ，白色粉末，相对密度 6.0，正方晶系。在 X 射线、电子束和紫外线 253.7nm 激发下均是很有效的发光材料。它是自激活荧光粉。

在 253.7nm 紫外线照射下发出蓝色荧光，发射光谱峰值波长在 423nm，半宽度 120nm，色坐标 $x=0.171, y=0.116$ 。

在阴极射线激发下，阳极电压 3kV，发光颜色为蓝色，峰值波长 415nm，色坐标 $x=0.169, y=0.132$ ，10% 余辉时间为 1ms，为中短余辉，光视效能 85lm/W。

合成方法：按化学计量将 H_2WO_4 和 CaCO_3 混合均匀，在 1050℃ 灼烧两次，然后水磨、过滤、烘干即得荧光粉。

主要用于彩色荧光灯和霓虹灯，以及作 X 射线增感屏用发光材料，在作阴极射线荧光粉时可用于摄影记录。

2. 钨酸钙：铕 (Ⅱ)

Calcium tungstate activated by europium

$\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ，白色粉末，它是 X 射线、电子束、紫外线激发下很有效的发光材料，

比钨酸钙荧光粉亮度提高 1.3 倍。发出峰值波长为 420nm 的蓝色荧光。

合成方法：先合成 CaWO_4 ；将 CaCl_2 水溶液与重钨酸铵水溶液混合，得钨酸钙沉淀，过滤，干燥。再将 EuCl_3 在 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 流中 600°C 烧 2h，得 EuCl_2 。

称取 CaWO_4 288g， EuCl_2 11.5g，混合充分，在 $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ 流中， 1000°C 灼烧 2h，得到 $\text{CaWO}_4 : 0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。

如 Sr、Ba 取代 Ca，可写成通式：

$(\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x) \text{WO}_4 : y\text{Eu}^{2+}$ ，其中 $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ； $x = 0 \sim 1$ ； $y = 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1}$ 。

$(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}) \text{WO}_4 : 0.05\text{Eu}^{2+}$ 峰波长 425nm

$(\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}) \text{WO}_4 : 0.05\text{Eu}^{2+}$ 峰波长 430nm。

3. 钨酸钙：铅

Calcium tungstate activated by lead

$\text{CaWO}_4 : \text{Pb}$ ，白色粉末，相对密度 6.1，正方晶系，它在 253.7nm 紫外线激发下发出蓝白色荧光，发射光谱峰值波长为 440nm，半宽度 124nm，粉的量子效率 75%，激发光的反射率 0.140，单色荧光灯的流明效率约 34lm/W。

合成方法：按物质的量比称取 CaWO_4 、 WO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.04mol)，加水湿磨 4h，烘干，研碎，先在 850°C 、后在 1050°C ，两次灼烧 1.5h，粉碎后湿磨、漂洗、过滤、烘干，再在 800°C 灼烧 1h，即得荧光粉。

用于彩色荧光灯和霓虹灯。

4. 铝酸铈：铈

Cerium aluminate

$\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18} : [\text{Ce}]$ ，它是一种自激活的白色荧光粉，在 253.7nm 紫外线激发下，发射光谱范围为 300~600nm，峰值在 450nm，半宽度 110nm，色坐标 $x = 0.170$ ， $y = 0.188$ 。可作蓝色彩色荧光粉。

5. 正硅酸钙：锡 (I)

Calcium silicate activated by tin

$\text{CaSiO}_4 : \text{Sn}^{2+}$ ，在 253.7nm 紫外线激发下发出蓝色荧光，峰值波长 455nm。

合成方法：按物质的量比将 CaCO_3 、 H_2SiO_3 用水调成浆状，于 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 烘干，混合均匀，在 $1150 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 气流中进行灼烧。生成 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Sn}_{0.003}$ 荧光粉，温度超过 1200°C 生成 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Sn}$ ，发射峰向长波方向移动。

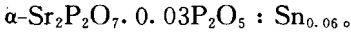
6. 焦磷酸锶：锡 (I)

Strontium pyrophosphate activated by tin

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}^{2+}$ ， α -焦磷酸锶：锡荧光粉为白色粉末，相对密度 3.63，斜方晶系。在 253.7nm 紫外线激发下发出蓝色荧光。发射光谱的峰值波长位于 460nm 处，半宽度 107nm，色坐标 $x = 0.160$ ， $y = 0.179$ ，量子效率 86%，激发光的反射率 0.160，单色荧

光灯流明效率达 35.0lm/W。

合成方法：按物质的量比称取，并将 SrHPO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 SnO 混合均匀，在还原条件下 1150℃ 灼烧 1~2h，冷却粉碎即得荧光粉。典型组成式：



主要用于彩色荧光灯，也可与发红光和发绿光的非稀土荧光粉混合成非稀土的三基色荧光粉。

相似组成的荧光粉的比较如下：

荧光粉	峰值波长/nm	灼烧温度/℃
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}$	364	1300
$\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}$	460	1150
$\alpha\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}$	508	650
$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}$	357	1175
$\beta\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}$	396	650
$\beta\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}$	676	980

7. 钨酸镁

Magnesium tungstate

$\text{MgWO}_4 : [\text{W}]$ ，白色粉末，正方晶系，相对密度 6.6。它是一种自激活荧光粉，在 253.7nm 紫外线激发下发出浅蓝白色荧光，发射光谱峰值波长位于 480nm，半宽度为 140nm，色坐标 $x=0.236$ ， $y=0.301$ ，粉的量子效率达 96%，激发光的反射率 0.092，单色荧光灯的流明效率约为 57.4lm/W。

合成方法：由 WO_3 和 MgCO_3 按 1 : 1.4 比例混合均匀，在 1000℃ 空气中灼烧而成。用作彩色荧光灯用荧光粉。

8. 卤磷酸钙：锑

Calcium halophosphate activated by antimony

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}$ ，白色粉末，相对密度 3.2，六方晶系，在 253.7nm 紫外线激发下发出浅蓝色荧光，发射光谱峰值波长为 481nm，色坐标 $x=0.230$ ， $y=0.299$ ，荧光粉的量子效率为 80%，激发光的反射率是 0.170，日光灯的流明效率约为 57.4lm/W。主要用作蓝色荧光灯用荧光粉，还可作调色用。合成方法与卤磷酸钙：锑，锰荧光粉相似。典型组成式： $\text{Ca}_{4.9}(\text{PO}_4)_3, (\text{F}, \text{Cl}) : \text{Sb}_{0.076}$ 。

9. 焦磷酸钡：钛

Barium pyrophosphate activated by titanium

$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Ti}$ ，白色粉末，相对密度 4.06，在 253.7nm 紫外线激发下发出蓝绿荧光，峰值波长为 490nm，半宽度 170nm，色坐标 $x=0.261$ ， $y=0.335$ 。

合成方法：按物质的量比将 BaHPO_4 、 TiO_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 BaF_2 干法混合均匀，在 1040℃ 高温灼烧而成。