

發 光 材 料 講 義

成都電訊工程學院

1963年6月

发光材料讲义

(罗奉良等編譯)

序 言

本书为电真空化学专业“发光材料”課程教材。内容包括：第一章发光的一般知識；第二章晶态发光体的发光；第三章阴极发光質的合成；第四章发光屏的塗敷；第五章发光体物理性能的测试五个部分。对晶态发光体的发光性質，机理以及制取方法进行全面的叙述。因此，也可供从事於螢光粉生产或电子束器件的人员参考。

第三章由韓雨霖，王陵，李烈需，刘远鏐等四人譯自 A. B. Москвин: "Катодолуминесценция" 一书第二部份的第二章。其他各章在原有的基础上，由罗奉良，曾全華，趙宝云等修改，补充而成。

1963年4月3日

目 录

第一章 发光的一般知识

§1.1 引言	(4)
§1.2 发光的产生和发光物质	(7)
§1.3 发光的定义, 发光现象的特征	(8)
§1.4 对发光现象进行分类的原则	(12)
§1.5 发光现象根据发光过程性质的分类	(13)
§1.6 其他的发光分类方法	(22)
§1.7 表征发光物质特性的物理量	(25)
§1.8 物质在各种物态下的发光特点	(27)
§1.9 光的光谱转变, 斯托克司定律和瓦维洛夫定律	(32)

第二章 晶体发光材料的发光

光致发光 (39)

§2.1 晶态发光体和各种激活类型的发光	(39)
§2.2 晶态发光体的光学性质	(50)
§2.3 晶态发光体的发光产额及其淬灭现象	(62)
§2.4 晶态发光体发光的增长和衰落	(66)
§2.5 表明晶态发光体具有复合发光过程的光学和电学性质	(79)
§2.6 晶态发光体发光的能带图	(83)
§2.7 晶态发光体发光过程的复杂性	(92)

阴极射线致发光

§2.8 概述	(98)
§2.9 常用的阴极发光物质及其性质	(100)

§2·10 阴极射线致发光的实验研究。.....	(120)
§2·11 阴极射线致发光的理论研究。.....	(133)
§2·12 阴极发光体实用和基本研究的现阶段。.....	(145)
<u>场致发光、(电致发光)</u>	(150)
§2·13 概述	(150)
§2·14 场致发光的产生条件。.....	(151)
§2·15 基本特征。.....	(153)
§2·16 场致发光的机构。.....	(164)
§2·17 场致发光在技术上的应用及发展远景。.....	(170)

第三章 晶态发光体的合成

§3·1 合成的各阶段及其意义。.....	(176)
§3·2 杂质对发光性质的影响。.....	(179)
§3·3 对材料纯度的要求。.....	(184)
§3·4 发光体原料的特征。.....	(193)
§3·5 发光合成的特征。.....	(226)
§3·6 提纯原料的方法。.....	(230)
§3·7 辅助材料的提纯。.....	(278)
§3·8 提纯的检验方法。.....	(288)
§3·9 炉料的制备。.....	(301)
§3·10 热处理的加工。.....	(308)

第四章 发光屏的涂装

§4·1 发光粉的准备。.....	(329)
-------------------	-------

§4·2	屏的塗敷。.....	(335)
§4·3	复合屏幕的塗敷。.....	(353)
§4·4	屏的工艺学。.....	(365)

第五章 发光材料物理性能的测试

§5·1	测量的任务。.....	(377)
§5·2	質量的测试方法。.....	(380)
§5·3	輝光的顏色和光譜特性。.....	(387)
§5·4	亮度和光輸出。.....	(397)
§5·5	燃亮和衰減。.....	(408)
§5·6	輔助測量。.....	(421)

第一章

发光的一般知識

§1-1 引言

1.1.1 发光材料的一般概況

磷光現象发现於十七世紀初年，大約1602年，波倫亞地方的鞋匠，研究炼金术的加西罗拉在城郊找到了一块重晶石，在他看来，重晶石的重量和光澤似乎都表示它是适於提炼貴重金属，在火爐里煅燒之后，重晶石就获得被光照后会在黑暗中发光的性質，1612年，伽利略曾让他的朋友們看过发光的波倫亞石头，这是有关磷光的第一記載，是拉加尔写的，从此以后，发光的波倫亞石头就很出名，但是这种現象的发现并未伴有系統的研究。炼金术士的意图集中在找出制备貴重金属——金和銀的方法。从这一观点出发，他們也研究了发磷光的礦石的問題，十七世紀和十八世紀前半期的几百个研究結果，對於这一現象几乎没有什么貢獻，其中最好的內容也只是描述一些制备合成磷光体的多少有些成功的实验方法。

1669年发现了元素磷，它的发光和波倫亞石头的发光表面上相似，这就使得最初研究的人們錯誤地把这个新元素归入“发光石头”的一类，从此也就产生了很大的不便，因为这两个本質上完全不同的物質却有相同的名称（元素磷的发光是由於它的氧化而引起，屬於化学发光过程），現在通用字旁来区别元素和发光材料这两个相同的名称：元素叫磷，发光材料叫做磷光体。

十八世紀是研究晶态磷光体的发光的轉折点，开始通过实验对这一現象进行研究，而以前則只是煩瑣的議論和从古希臘学者得来的引証。

十八世紀末和十九世紀初俄国科学家院士 B. B. 彼得罗夫成功地研究了发光現象，从实验划分了化学发光現象和光致发光現象。

在1839—1882年間，E. 貝克勒对磷光体的研究奠定了固体发光研究的真正科学的基础，他創造了現在使用的磷光器，研究了許多磷光体的衰落規律，提出了一些描述发光过程的变化解析式，他还研究了发光光譜和激活性質的關係。

稍迟在上世紀的七十年代末和八十年代中克洛克斯开始阴极射綫激发发光現象的研究。

E. 貝克勒和同一时代的其他人，已經应用了合成的磷光体，但还不能确定产生发光的磷光体的主要成分，磷光体的制备具有偶然性。好像在完全相似条件下得到的磷光体常常有极不相同的发光强度和光譜組成，A. 弗拉叶(1886—1888年)对发光粉进行了仔細分析发现了除其中基質以外，还有少量的各种金属 (Cu , B_i , Mn 等等) 从弗拉叶等的工作确定要制备磷光体至少需要两种成分——基質(弗拉叶的对象是碱土金属的硫化物)和激活剂——重金属(Ag , Cu , Mn , B_i)，发光光譜主要决定於激活剂。

弗拉叶及其注意原料的純度，他能在合成时得到重复的結果。

P. 連納繼續了弗拉叶的研究工作，連納和他的同事們(1888—1920年)制定了制备磷光体的工艺学，研究了許多种类型的磷光体的发光性質。他們发现要得到亮的磷光。除了激活剂和基質之外，在混合物中还需要加一种助熔剂——易熔盐类它在煅燒时加入，以便激活剂离子和基質之間容易产生紧密的相互作用，連納学派曾仔細研究过的磷光体的基質是碱土金属的硫化物和^{氧化物}硒化物，用

来作激活劑的是重金屬和希土元这些工作对燐光体发光現象有比較完整的描述，但沒有很多原則上新鮮的东西。連納和他的學生們的大多數工作帶有半定量的性質，並不很精確，这些研究工作完成了燐光現象定性理論的建立到現在只具有历史的意義。

連納等人的工作結束了晶体燐光体发光研究的旧时代，新时代的特征是：发光材料的生产工艺学得到相当大的改善，这保證了原料的純度和制备晶体燐光体的標準化，应用了新的完善的研究方法，并以現代的固体理論为基础，对发光現象做了新的解釋。

1.1.2. 发光材料在科学技术中的应用。

发光現象在技术方面有穩固的基础和深刻的意义它常常是許多技术設備和儀器的一个必要的和最重要的环节，在发光的光照工程中，我們可以举出熒光灯，特別是节省了大量电能的日光灯，还可以举出发生事故时和伪装时作照明用的发光材料。

同样重要的是发光屏和各种射綫的指示器，在原子物理学和原子核物理学广泛发展的今天，不應該忘記X射綫和放射性物質變变的发现是和发光現象的研究联系着的。放射性現象的研究长时期内主要是藉助於发光屏，而現在发光屏是很多近代电子学儀器的必要部份，我們可以举出阴极示波器、电视、无綫电定位术，电子显微镜和其他电子光学儀器用的发光屏以及X射綫透視和照相用的发光屏等等。

从定性分析到精確而高度灵敏的定量分析以及应用发光来檢查等各种不同形式的发光分析，在科学和国民經济的各部門中，都有巨大的意义。

从上可見，发光材料在国防上和平应用原子能上，科学和国民經济各部門中都有重大的意义。本課程将分成以下幾部講授。

1. 发光的一般知識。
2. 晶态发光体的发光（阴极，光致、场致发光）
3. 阴极发光体的合成。
4. 发光屏的塗敷。
5. 測試

下面我們就分別地進行研究。

§ 1.2 发光的产生和发光物質

不少物質在外界作用下能夠从外部接收能量，过渡到新的能量状态叫做激发态。当他从激发态回到正常态时，过剩的能量有时会以不同頻率的电磁波輻射的形式放出来，要使物質过渡到激发态，可以用短波的电磁波（例如，可見光，紫外綫， X 射綫或 γ 射綫）也可以用粒子射綫（阳极射綫，阴极射綫以及放射性物体的 α 和 β 射綫）由这些外界因素的作用产生的激发了物質的輻射叫发光。一般而言，发光是由具有光頻的可見的和不可見的（紅外綫和紫外綫）輻射所組成但在粒子和极短波的电磁輻射的作用下，也可以产生具有 X 射綫頻率的发光。

不同形式的发光以期間的长短来互相区别，在有些情况下，激发停止时，发光可以說也同时消失；而在另一些情况下，在激发停止后发光可以持續相当长的時間。激发停止后立即停止发光的叫荧光，激发停止后延續相当长時間的发光叫磷光。这些在后面还要詳細討論。

在发光里研究发光光譜，发光的总亮度，发光期間以及其它性質等等。

发光現象和发光物質的組成及其結構。能量状态以及能量在物質中的各种轉变过程紧密地联系着，本質上不同的发光物質有三类。

最简单的发光体是某些元素的蒸汽或气体，例如 O_2 ， S_2 ， Jr ， Na 等等有些元素的晶体在低温下也发光，如 O_2 。

其次是純物質及其溶液，在这类材料中，首先应提到的是稀土金属的盐，例如 $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ，和鈾盐如 $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ，这种类型的物質，其次是苯系的化合物（苯和它的衍生物，如： C_6H_6 ， CH_3 ）多环芳香化合物（萘 $C_{10}H_8$ ，蒽 $C_{14}H_{10}$ 和别的，以及它們的衍生物），分子为链状而有配合鍵的物質（如多稀）以及某些染料。

最后，特別大的一类发光也是我們所需要研究的发光物質为晶态磷光体，晶态磷光体是在无机晶体物質，含有在結晶过程中加进的杂质，所用的杂质一般为重金属，例如 ZnS 和少量的重金属的盐类（例如和 $CuCl_2$ 或 $MnCl_2$ ）以及百分几有助於熔化的物質，（如 $NaCl$ ）一起煅燒，可以得到发光体。外加微量重金属叫激活剂，它的离子和在主要的晶体点陣中，被这些离子引起变形的部位合起来形成所謂这一物質的发光中心，因此晶态磷光体的发光，决定於极少量的杂质和有規則的晶体点陣的周期性的破坏，分子和晶态晶光体的发光特征和动力学完全不同，下面将要詳細的叙述。

§ 1.3 发光的定义、发光現象的特征

上面所描述的发光定义是粗略的，这是以它的产生条件为根据的。在更深入的分析下这样定义就显得不够完善了，除了发光在自然界中还有其它形式的光的发射現象，这些就是：热辐射当物質热到 $400^\circ C$ 以上，这些辐射中就多少含有一些可見光綫；反射和散射光它从被照射的物体发射出来；自由电荷的运动，直接产生的光的发射現象，例如，致辐射和电子辐射（即契連柯夫效应）。前者

是帶電的粒子（電子）的速度接近光速時，經過原子核的附近受到核庫倫場的加速後輻射光子現象。後者是當電子在物質中以超過光在同一物質中的速度運動時產生的這一現象叫契連柯夫效應。

發光的定義應該完全表示出這種輻射的特徵，並且有可能由此區別它和其它輻射形式。下面的發光定義是符合這一要求的。

發光是被激發了的複雜粒子，（這裡的複雜粒子是指離子、原子、分子和它們的結合物。而有別於原子核物理學中的基本粒子）或由這些粒子組成的物質的本征的非平衡輻射。

上面的定義，是能夠用來區別發光和其他形式的輻射，依靠非平衡輻射的規定就能夠區分發光和溫度輻射，依靠輻射的本征性的規定區分了發光和反射光及散射光。最後，關於發射體的複雜性的規定和發射體有必要先過渡到激發狀態的規定，則把發光和直接由電荷運動而產生的各種形式的基本粒子（電子、質子等等）的輻射區別開來。

也可以從另一角度闡述發光的定義：

發光是物體的輻射中超出熱輻射並具有約 10^{-10} 秒或更長期間的部份。

這一定義後半部關於發光期間的規定對於區別發光和散射反射及契連柯夫輻射是必要的。

發光定義的這兩種說法並不互相矛盾，第一種說法以發光的性質和發光過程的本質為基礎，但是它在實際應用上比第二種困難，第二種說法很具體，只是前半部以發光和溫度輻射的對比為基礎，並假定輻射的性質已是大家知道的，兩種說法都包含了对發光期間

的相似的要求，在第一种說法中是以普遍的形式出現的，因为根据现在的數據，激发状态延續期間間是 10^{-10} 秒或更长些。

第二种說法，很具体，实际应用起来很方便，使得多种情形下很容易确定光的发射本質。例如很多发光物質在室溫下发出可見光，有时发出紫外光而絕對黑体在室溫下的輻射既不包含紫外綫也不包含可見光。因此在室溫下的可見光一定不是起原於热輻射的。

要判断某一光的发射是发光或是反射光，散射光或契連柯夫輻射就需要决定它的期間，后面这三种过程都是极短暫的，和激发同时停止，但是发光則由物質停留在激发状态而延續，在任何情形下都延續到 10^{-10} 秒以上，有时在激发停止后，光的发射的持續可以不要任何儀器就可以直接看出来，要决定比較短暫的发光期間，就需要特殊儀器，磷光儀和熒光儀等等。

决定小於 10^{-6} 秒的发光期間要用很多复杂的技术，这时光的发射的性質，可由发光的淬灭来决定，淬灭因第二种碰撞而发生，第二种碰撞是当碰撞时激发粒子把能量傳遞給未被激发的分子並进而变成热能，不难看出怎样可以利用第二种碰撞的現象来决定輻射的本質，第一，很明显只有在輻射和物質之間沒有溫度平衡的时候，激发粒子的能量才能单方面的轉变为热能，因此，在热輻射的情形下，不会发生由第二种碰撞引起淬灭；第二，要产生淬灭就需要两个粒子相互作用，这需要一定的時間；因此激发的时期越长，淬灭作用也越大，期間为 10^{-2} 秒的輻射的淬灭比期間为 10^{-9} 秒的强得多，因为激发粒子和淬灭剂粒子相互作用的几率在前一种情形下比在后一种情形下大 10^7 倍，淬灭的杂质完全不能影响非常短暫的輻射——反射，散射和契連柯夫輻射延續， $\ll 10^{-10}$ 秒的进程，如果可以

这样，如果可以用第二种碰撞使某种辐射淬灭，则这一现象的本質就是发光现象。

除了以上所說的发光的基本标誌以外，我們还要举出两个輔助的标誌，就是发光的选择性和非相干性。

发光的光譜总是表征发光物質的本質的，因此有选择性，如果一种辐射具有选择性，特别是具有显著的选择性，那么它的本質就比较可能是发光的，但这一个标誌并不是充分条件，因为其他形式的辐射也可以有特征光譜，例如，在热辐射情形下元素的蒸汽光譜是綫狀的，甚至某些固体——例如氧化鋁，在受热激发时也发出很有选择性的辐射，其光譜的可見部份比較突出。

发光是一些沒有联系的粒子所发出的，因此它的光具有非干涉性，由非干涉性可以区分发光和反射，散射和契連柯夫辐射，在后面三种辐射中、从光源不同部份发出的光有一定的位相关係，而且能够产生干涉现象，但热辐射也具有非相干性，在这点上和发光相似。

最后我們列出表 1·1 扼要地比較各种类型的辐射性質。

表 1·1 各种类型的辐射特性

辐射类型	平衡性	辐射性質	发射体的激发定态是否存在	$\frac{E_A}{E_A} \text{ 黑体}$	期間	能用第二种碰撞产生淬灭。	相干性
发 光	—	本征的	+	> 1	$> 10^6$	+	—
热 辐 射	+	本征的	+	≤ 1	∞	—	—
发射和反 射	—	非本征的	—	> 1	$< 10^{-10}$	—	+
契連柯夫辐射	—	本征的	—	> 1	$< 10^{-10}$	—	+

§ 1.4 对发光现象进行分类的原则

发光现象是多种多样的，在很多种情况下表现得错综复杂，因此，按照一定的标志把它们加以系统化和合理的分类是很重要的，根据分类的目的，可以用不同的标志作为分类的基础。以下是最重要而又常用的发光现象的分类方法。

(1)根据发光动力学的性质分类：用这种方法分类时，化学上极不相同的物质，只要其发光过程动力学相同，就可列为一类。这种分类法把真正同类的过程放在一起，在科学上是有根据的，但实际上，这种分类方法只有在各发光过程都已经可靠地确定了时才能使用。

(2)根据发光的延续分类：在确定发光过程的机构时，发光期间是很重要的线索。相应地，根据期间这一标志有时可以区分同一物质的几种发光，不过近年来这一标志已不用作为一般分类的基础。

(3)根据激发的方法分类：不同的激发的方法对发光性质影响不大，但它们自己倒是各有其特点，因此按照激发方法分类是有理由的，在研究一定的技术问题时，通常采用这种方法分类，并且只研究所用的那一种激发方法，而描述所有属于这种激发方法的发光。

(4)根据化学组成加以系统化：主要是化学家用来对各种发光体的性质和制备方法作系统的描述。

(5)根据发光物质的专门用途加以系统化：这时，不管它们的化学成分或发光本质相似与否，符合某一技术要求的物质都放在一起。

我们将根据发光过程性质的分类即分立中心发光和复合发光的过程来进行重点的讨论。而对其它的分类方法只作简单的介绍。

§ 1.5 发光现象根据发光过程性质的分类:

O, H, 瓦維洛夫首先根据发光的动力学的性质, 把发光现象分为三类: 自立的发光, 非自力的(受迫的)发光和复合发光, 当已被激发了的粒子, 受粒子内部电场作用而回到正常状态时, 会产生自立发光、在发光的同时, 电子由一个能位跃进到另一个低能位, 发射出的能量就等于分子的两个状态的能量差。自立发射的特征, 与发射相应的电子跃迁的几率基本上决定于发射体内部的场, 而不决定于在激发状态下, 发射体受外界因素的作用而引起的变化。外界因素对自立发射的作用比较微弱。

C, H, 瓦維洛夫把只在外界的影响下才会发生的发射叫做受迫发光、它的特点是发射过程包括两个阶段在这种情形下, 如图 1-1

中激发电子出现于状态 III, 从状态 III 直接跃进到正常状态 I 根本不可能或者几率很小。电子一般不是从能级 I 直接跑到状态 III, 而是经过一个复杂途径, 即通过能级 II 再到 III, III 这样的状态叫做亚稳定状态。受迫发射的第一阶段是由于

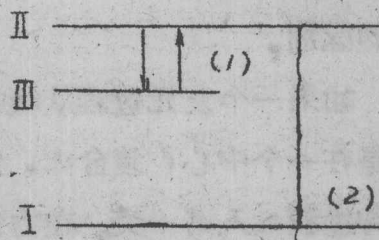


图 1-1
受迫发光图解

外界的力量, 电子从能级 III 跃进到某个较高的能位 II, 从 II 到正常能位 I 的跃迁是许可的; 这种跃迁是发射的第二阶段。在这一阶段发出光来。

复合光的产生是发光中心的两部份复合到一起的结果, 这两部

分是在激发时分开的，由於电离而产生的电子和离子的复合，或者在激发时被离解的分子的两部份复合，都屬於这一类，在电离或离解时粒子所吸收的能量在复合时又释放出来。这使发光体的粒子——离子或分子进入激发态，接着产生发光，这种发光屬於上述两种发光过程之一。复合发光的特点是在激发中分离开的两部份，一般不知它們原来的伙伴复合，而和在另一激发中产生的另一分离部份复合。

C, И, 瓦維洛夫引用的系統具有巨大的原則性的意义，它确定了发光的各种可能的基本过程，現在有关发光过程的知识表明，在实际上看到的发光常常是上述三种基本过程的复杂結合。

发光过程发展的场所及发光体中直接参加发射的及发射前的过程的組成部份，在发光过程的动力学中具有根本的意义。对各种发光形态进行研究的結果得出兩类的发光，它們就在这一方面存在重要的区别。

如果一个发光过程从吸收激发能开始到发射光量子为止，都完全是在一个中心（复合体，分子或离子）的内部进行的，我們就将这种过程列入第一类。在物質中个别粒子的范围内独立地发展起来的发光叫做分立中心的发光，分立的发光中心各自起作用，基本上互不相关，它們彼此的互相影响和周围介質对被激发的中心的影响同样具有外来的性質。并且在多种情况下都是很小的，但这并不排除构造相似的中心互相起共振的可能性，因为共振可以使能量由一个中心传到另一个中心，因此分立中心发光的特征不在於中心彼此間或中心和介質間有沒有相互作用，而在於无需外部参与就能产生

生发射，这是由於过程局限在中心范围以内的原因，在多数情形下，介质对中心作用表现为发射的熄灭。

如果激发能量转变为发光的过程是在发光体的全部物质参与下进行的。我们把这类过程列为第二类的发光，在这种情形下，激发与发射地点是分开的，而能量从吸收地点传到发射地点要藉助於一系列地中介过程。这些过程和带离子移动有关，带电粒子是电子和带正电的所谓「空穴」这种「空穴」是在激发时由於失去电子而形成。在气体和液体內还有离子，显然，这种发光过程的动力学根本不同於分立中心发光动力学，这种发光过程分为几个阶段。激发时带异号电荷的粒子分离之后，它们移动一个相当远的距离，最后，这些带电粒子又彼此复合，不过一般不是与原来的而是与新的伙伴复合。

如果发光过程在整个发光体内进行，并且和激发时分离的离子复合有关，那么，为这些过程保留复合这一名称是很自然的，必须注意虽然复合是这些过程不可缺少的环节，但它不是仅有的环节，这些过程的动力学是由若干环节组成的，这些环节可以使这些过程彼此間有所区别。

不能把自立过程和受迫过程与分立中心的发光或复合过程对立起来，在分立中心发光里，自立发射和受迫发射是两个隸属的类别。它们有很多不同的特点，但也有共同之处，而在复合发光的情形下自立发射和受迫发射是这种发光动力学不可缺少的最后环节，事实上，在复合后接着就是激发分子或离子的放光，这些分子或离子进入激发状态是由於带异电荷的粒子的复合釋出了能量，而激发粒子