

Ф. Д. КЛЕМЕНТ

**О НОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ**

*(Представлено академиком А. Н. Терениным 31 V 1944)*

В работе А. Н. Теренина и автора настоящей статьи <sup>(1)</sup> сообщалось о наблюдаемом ими явлении флуоресценции щелочно-галлоидных солей, на поверхность которых испарением в вакууме наносился тот или другой металл. В данной статье излагаются некоторые результаты дальнейшего изучения этого явления, послужившего основой для разработки метода изготовления новой разновидности фосфоров.

В общих чертах суть метода заключается в следующем. В кварцевую пробирку с двумя отростками закладываются: в один отросток — щелочно-галлоидная соль, служащая основанием фосфора, в другой — вещество, являющееся активатором. Пробирка насаживается на шлиф вакуумного насоса и откачивается, прогреваясь около получаса при 200—300°С. После такой тренировки пробирка при продолжающейся откачке остужается, и на отросток с щ.-г. солью одевается маленькая электропечь. При нагревании отростка примерно до 700°С соль начинает возгоняться, летит молекулярным пучком и садится на холодную стенку пробирки или на специальный экранчик тонким мелкокристаллическим слоем. После этого нагреванием второго отростка на слой соли возгоняется тончайший налет активатора. Полученная таким образом система (основание + активатор) в зависимости от состава обеих компонент представляет собой либо готовый фосфор, либо требует некоторой дополнительной обработки, о чем см. ниже.

Основной технической особенностью метода является то, что в ходе изготовления фосфора последний получается непосредственно в виде светящегося экрана с высокими структурно-техническими качествами. Соль, сублимированная в вакууме, образует очень плотные, равномерные по толщине и однородные по величине отдельных кристалликов слои, прочно держащиеся на подложке. Толщина слоя может регулироваться в широких пределах — начиная от тончайших, обнаруживающих интерференционную окраску и совершенно прозрачных на просвет, и вплоть до нескольких десятых миллиметра. Величина отдельных монокристалликов, образующих слой, — порядка 1 $\mu$ , меняется в зависимости от температуры подложки в момент возгонки.

Так как при практическом использовании фосфоры применяются главным образом в виде экранов, а технология изготовления последних и до сих пор отстает от многих требований (в частности, в отношении «разрезающей способности» экранов), указанные особенности наших фосфоров представляют значительный технический интерес. Однако в ходе исследования обнаружилось, что и по

некоторым своим физическим свойствам фосфоры, полученные сублимацией, отличаются от фосфоров того же химического состава, приготовленных другими методами, например монокристаллических фосфоров Поля (2). Это заставило выделить их в особую разновидность, которую мы назвали «сублимат-фосфорами».

В первую очередь были более детально исследованы условия возникновения сублимат-фосфоров. Было обнаружено, что сублимат-фосфоры разного состава возникают с разной степенью легкости. В то время как при некоторых компонентах возгонка активатора на слой основания давала сразу готовый фосфор, в других случаях полученная система обращалась в фосфор лишь через некоторое время, в третьих — требовался прогрев полученного слоя при определенной температуре, различной для разных веществ. Было высказано предположение, что в ходе возникновения фосфора имеет место диффузия частиц активатора в решетку основания, а необходимость времени или нагрева для превращения системы в фосфор связана с разной легкостью диффузии в зависимости от величины диффундирующих частиц и постоянной решетки основания. Именно, чем больше постоянная решетки (чем слабее связи между составляющими ее элементами) и чем меньше частица активатора, тем легче и скорее должна идти диффузия.

Для проверки этого предположения было предпринято систематическое исследование. Сначала, при фиксированном активаторе (TlCl), были взяты разные щ.-г. основания, отличающиеся постоянной решетки. Вот результаты для различных хлоридов:

Основание фосфора . . . . .	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Необходимый прогрев в °C . . . . .	—	200—250	100—110	80—90	50—60
Постоянная решетки в Å . . . . .	2,57	2,81	3,14	3,27	3,63

С LiCl, имеющим наименьшую постоянную решетки, фосфор не образовывался даже после прогрева слоя при температуре 500—600° C, при которой активатор уже целиком улетал со слоя. Для CsCl при стоянии слоя CsCl + TlCl в течение нескольких часов фосфор возникал даже без дополнительного прогрева, т. е. при комнатной температуре. Таким образом в соответствии с высказанным предположением, наблюдается совершенно закономерное снижение необходимого прогрева с увеличением постоянной решетки основания.

Далее, при фиксированном основании (KCl) были испробованы активаторы, отличающиеся размером молекулы, при близком родстве их химических и физических свойств. Были взяты различные галоидные соли таллия. Как известно, размеры этих молекул растут при перемещении от TlCl к TlJ. Приводим полученные результаты:

Активатор . . . . .	TlCl	TlBr	TlJ
Необходимый прогрев в °C . . . . .	100—110	150—200	~ 400

Мы видим, что и эта серия измерений подтверждает наше предположение.

Так как диффундировать могут, конечно, лишь свободные частицы, а для создания определенной их концентрации, т. е. определенной упругости парообразной фазы активатора в уже возгонном слое, также нужна тем большая температура, чем меньше летучесть активатора, то можно было бы думать, что именно это объясняет результат (летучесть использованных солей падает в направлении TlCl → TlBr → TlJ). Однако для создания одинаковой упругости пара в интересующем нас температурном интервале для TlJ достаточно иметь температуру всего лишь на 25° больше, чем для TlCl.

Далее, в отличие от первой серии измерений, в этом случае основание и активатор отличались также своими анионами. Можно

было бы думать, что большая трудность возникновения фосфоров в данном случае связана именно с этим обстоятельством. Поэтому был сделан еще один опыт.  $TlCl$  как активатор был возогнан на  $KJ$ . У этой системы анионы тоже различны, но вместе с тем по постоянной решетки ( $3,53 \text{ \AA}$ )  $KJ$  очень близок  $CsCl$ . Температура прогрева, необходимого для возникновения фосфора из этой системы, оказалась  $\cong 60^\circ \text{ C}$  ( $50-60^\circ$  для  $CsCl$ ). И в этом случае, как и у системы  $CsCl + TlCl$ , способность свечения через некоторое время (порядка часов) возникала без дополнительного прогрева.

Наконец, был испробован в качестве основания  $CsJ$ , т. е. щ.-г. соль с наибольшей постоянной решетки ( $3,95 \text{ \AA}$ ). В полном соответствии с развиваемой точкой зрения,  $CsJ$  при том же  $TlCl$  в качестве активатора давал фосфор сразу в процессе возгонки без всякого дополнительного прогрева (несмотря на различие анионов).

В качестве активатора применялись и такие соли таллия, как  $TlNO_3$  и  $Tl_2S$ , а также металлический  $Tl$ , с которым велись все первоначальные эксперименты. И эти вещества дают с щ.-г. основаниями яркие фосфоры, однако, как и следовало ожидать, фосфоры с  $TlNO_3$  возникают труднее, чем с  $TlCl$  (с  $Tl_2S$  — еще труднее). Фосфоры с металлическим  $Tl$  возникают также несколько труднее, чем с  $TlCl$ , что объясняется, повидимому, значительно меньшей летучестью  $Tl$ .

Помимо  $Tl$  были проверены в качестве активаторов на тех же щ.-г. солях целый ряд металлов и различных их галоидных солей ( $Cu, Ag, Au, Ca, Zn, Cd, Hg, Ga, Sn, Pb, Bi$ ) — всего около 30 систем. Эти вещества, за исключением  $HgCl$  в  $KCl$ , давали обычно гораздо менее ярко светящиеся фосфоры, чем таллий. В некоторых случаях возникавшее свечение было вообще на границе наблюдаемости ( $MgCl_2, Sn, BiCl_3$  и  $KCl$ ), некоторые системы даже после сильного прогрева не образовывали фосфоров с видимым свечением ( $Ca, Ga, Pb, Bi$  в  $NaCl, Zn$  в  $NaJ, Cd$  в  $KCl, Bi$  в  $KCl, CsCl, NaBr$ ). Но во всех тех случаях, где возможны были сравнения, т. е. где в соответствующем ряду варьировался лишь один параметр, например лишь основание фосфора, либо лишь анион или катион активатора (в последнем случае сравнения делались лишь для химически родственных катионов), целиком подтверждались заключения, сделанные на таллиевых фосфорах. Время и нагрев всегда содействуют возникновению фосфора. В основании с большей постоянной решетки фосфор возникает легче. При активаторе с большей молекулой или с меньшей летучестью фосфор образуется значительно труднее. В частности, при активаторах в виде металлов фосфоры возникают труднее, чем при активаторах в виде более летучих солей этих металлов ( $Zn, Hg, Pb, Bi, Sn$ ).

На основе всех этих данных мы считаем возможным утверждать, что сублимат-фосфоры не имеют чисто поверхностной (адсорбционной) природы, а что в процессе возникновения сублимат-фосфоров действительно имеет место диффузия активатора на некоторую глубину внутрь решетки основания, причем роль термической обработки сводится к облегчению этой диффузии. Однако, на основе целого ряда дополнительных данных, относящихся к спектральным свойствам, оптимальной концентрации и длительности послесвечения сублимат-фосфоров, мы считаем, что эта диффузия для основной массы активатора ограничивается зоной небольшой глубины вблизи поверхности отдельных кристалликов основания. Вместе с тем наше утверждение имеет в виду необходимость проникновения активатора внутрь решетки основания лишь как обязательное предварительное условие тех последующих процессов внутри решетки, которые ведут к образованию самих «центров» свечения и природа которых отнюдь не предрешается нашим утверждением.

Более того, мы имеем несомненные свидетельства того, что условия возникновения самой способности свечения вовсе не исчерпываются условиями вхождения активатора в основание и что для возникновения фосфора существенны и некоторые другие свойства составляющих фосфор веществ. Так, хотя Cd имеет меньший атомный радиус, чем Tl, а также более летуч, но фосфора с KCl не образует, в то время как Tl дает прекрасное свечение. Также и различия в интенсивности щ.-г. фосфоров с разными активаторами отнюдь не могут уложиться в схему, оперирующую только условиями вхождения активатора в основание.

Развиваемые нами представления о диффузии активатора в щ.-г. основание согласуются с взглядами Тиде и его сотрудников на природу процессов при возникновении фосфоров<sup>(3)</sup> и с опытами Рилы<sup>(4)</sup> по диффузии Си в ZnS.

Заклучение о том, что прогрев системы «основание + активатор» необходим лишь для облегчения диффузии активатора в основание, т. е. связан с определенным агрегатным состоянием компонент фосфора, привело к мысли о некоторой вариации метода возгонки. В самом деле, если в ходе возгонки произвести смешение обеих компонент фосфора еще в парообразной фазе, когда она находится в мелекулярно-дисперсном состоянии, то при сублимации паров частицы активатора будут «закристаллизовываться» в массе основания и окажутся внутри последнего без необходимости в какой-либо диффузии, т. е. и прогрева. Была осуществлена одновременная возгонка основания и активатора. Действительно, никакого дополнительного прогрева полученной системы не потребовалось: в этом случае слой представлял собой готовый фосфор сразу же после сублимации даже при тех веществах, которые при последовательной возгонке требовали прогрева при высокой температуре. Больше того, при одновременной возгонке фосфор возникал иногда и из таких веществ, у которых диффузия не шла даже при сильном прогреве и которые, поэтому, при последовательной возгонке вообще не давали фосфора (например NaCl + Pb). Эти факты позволяют объяснить то явление, что с некоторыми активаторами (Ag, Pb и др.) метод возгонки (последовательной) дает менее яркие щ.-г. фосфоры, чем при изготовлении их из расплава (трудность диффузии активатора в основание извне).

Более детальное, чем в работе<sup>(1)</sup>, спектральное исследование сублимат-фосфоров установило, что положение основных полос и поглощения, и испускания полностью совпадает с положением соответствующих полос монокристаллических фосфоров того же состава<sup>(2)</sup>. Однако и в поглощении, и в испускании у сублимат-фосфоров наблюдается совсем иное, чем у монокристаллических, отношение интенсивностей длинноволновых и коротковолновых полос. А именно, у сублимат-фосфоров длинноволновые полосы и в поглощении, и в испускании относительно гораздо интенсивнее, чем у монокристаллических. Кроме того, у сублимат-фосфоров в испускании, помимо ультрафиолетовой и видимой полос, имеется и третья, уходящая в инфракрасную область. Имеется возможность регулировать некоторыми средствами отношение интенсивностей отдельных полос, в связи с чем и непосредственно наблюдаемый цвет свечения может меняться в известных пределах (для KCl + TlCl от голубовато-зеленого до оранжевого, включая почти чисто белый).

В зависимости от условий термической обработки и концентрации активатора оказалось возможным в широких пределах варьировать соотношение длительного и мгновенного свечения сублимат-фосфоров (от полного отсутствия длительного свечения до очень интенсивного, длящегося в течение часов). Закон затухания хорошо

укладывается в кривую, представляющую наложение экспоненты и гиперболы второго порядка, причем отношение обеих составляющих объяснимым образом меняется в зависимости от концентрации активатора.

Исследование яркости сублимат-фосфоров в зависимости от концентрации активатора показало, что оптимальная концентрация активатора в них сильно сдвинута в сторону больших концентраций по сравнению с монокристаллическими фосфорами того же состава, а соответственно этому и яркость свечения первых значительно выше и достигает значений, сравнимых с яркостью технических фосфоров.

Обнаружено интересное новое явление, а именно: кислород, как и воздух, впущенный в сосуд со слоем «щ.-г. соль + активатор», оказывает действие, аналогичное действию прогрева, т. е. слой становится фосфором без всякой дополнительной термической обработки.

Выяснено было, что щ.-г. сублимат-фосфоры дают хорошую катодолюминесценцию, большая яркость которой, в сочетании с высокими структурными качествами экранов, покрытых сублимат-фосфорами, делает последние интересными для технических приложений.

Щ.-г. сублимат-фосфоры обнаруживают также рентгенолюминесценцию. Однако яркость последней невелика, и данное явление интересно только с точки зрения тех возможностей, которые открываются для изучения самой природы этого вида люминесценции простотой состава и структуры щ.-г. фосфоров.

Ленинградский государственный  
университет

Поступило  
31 V 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Теренин и Ф. Клемент, Ученые записки ЛГУ, сер. физич., № 1, 73 (1935); Acta physicochim. URSS, I, № 6 (1935). <sup>2</sup> R. Hilsch, Proc. Phys. Soc. L., 49, 40 (1937). <sup>3</sup> E. Tiede et al., Chem. Ber., 65, 364 (1932); 66, 1681 (1933). <sup>4</sup> N. Riehl, Ann. d. Phys., 29, 636 (1937).