

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ и Т. В. ТИМОФЕЕВА

О ФОСФОРЕ, ОБЛАДАЮЩЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 11 III 1949)

Фосфоры со свечением в видимой части спектра весьма многочисленны, в то время как фосфоры с излучением в ультрафиолетовой области разработаны мало (¹), хотя они тоже представляют большой практический интерес.

Как известно, у.-ф. излучением обладают некоторые редкие земли (церий, неодим), однако литературные данные о фосфорах с этими редкими землями очень скудны. В 1943 г. в американской печати (²) появилось сообщение о выпуске люминесцентных ламп 360 ВЛ, в которых применялся фосфор с у.-ф. излучением. Кроме того, имелось три (³⁻⁵) американских и английских патента с указанием, что фосфаты кальция, активированные трехвалентным церием, обладают у.-ф. люминесценцией.

Ввиду большого интереса к светосоставам с у.-ф. излучением мы занялись их получением и изучением*. Нами были испытаны разные основы, активированные редкими землями. Оксидные основы не дали положительных результатов. Лучшие результаты получились на основе фосфатов при введении церия в качестве активатора. При этом фосфаты кальция и стронция дали обнадеживающие результаты, фосфаты бария и магния обладали слабым свечением, у фосфата цинка и кадмия свечение отсутствовало.

Для интенсивности свечения оказалось не безразличным, в виде какой соли вводится церий. С целью повышения эффективности фосфоров были применены различные плавни. В качестве плавней были испытаны сульфаты, хлориды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов. На фосфоры на основе фосфата стронция, активированного трехвалентным церием, ни один из испытанных плавней не оказал благоприятного действия.

Яркость кальций-фосфатных светосоставов, активированных трехвалентным церием, значительно возрастала при введении $MgCl_2$, MgF_2 , NaF . Введение плавней меняло не только интенсивность, но и положение полос, как видно из табл. 1.

Поскольку в процессе изготовления светосоставов с трехвалентным церием всегда возможен переход в четырехвалентный церий, были сделаны опыты введения в фосфат кальция солей четырехвалентного церия. Фосфаты кальция, активированные четырехвалентным церием, дали светосоставы с интенсивным у.-ф. излучением.

* После завершения настоящей работы появился еще один американский патент (⁶) и две статьи (^{7, 8}), посвященные у.-ф. фосфорам.

Было найдено, что добавление окислов кальция и магния резко повышает яркость свечения. Особенно благоприятным оказалось действие окиси магния, вводимой в виде углекислой соли магния собствен-

Таблица 1

Зависимость положения
полосы эмиссии фосфата
кадмия от плавня

Плавень	Границы полосы эмиссии в мμ
NaF	320—400
CaF ₂	Нет свечения
MgF ₂	310—390
MgCl ₂	325—440
Mg ₃ (PO ₄) ₂	310—365
MgCO ₃	335—430
K ₂ SO ₄	315—400
Na ₃ (PO ₄) ₃	300—380
CaCl ₂	325—440

ного изготовления. Применение окиси магния фирмы Кальбаум не оказало благоприятного действия.

Яркость светосоставов резко зависела от содержания углекислого магния (рис. 1), причем на необходимое количество магния и ход кри-

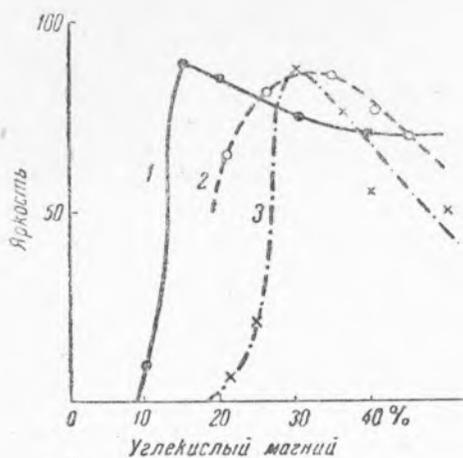


Рис. 1. Зависимость яркости фосфора от концентрации углекислого магния для разных партий фосфата кальция: 1 — основная партия фосфата кальция, 2 — средняя партия, 3 — кислая партия

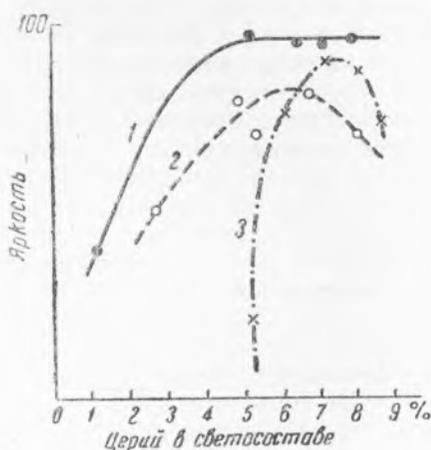


Рис. 2. Яркость в зависимости от концентрации церия: 1 — основная партия фосфата кальция, 2 — средняя партия, 3 — кислая партия

вых оказывал значительное влияние способ изготовления трехзамещенного фосфата кальция. От способа изготовления кальция зависела и оптимальная концентрация активатора, вводимого в виде гидроокиси четырехвалентного церия, как видно из рис. 2.

Наиболее яркий светосостав был получен следующим способом. Фосфат кальция получался осаждением хлористого кальция, очищенную рубеоновой кислотой. Осаждение производилось раствором трехзамещенного фосфата аммония, очищенного таким же образом. Фосфат

кальция смешивался с необходимым количеством соли магния и прокаливался при 1200°C в течение 1 часа. Вариации длительности прокаливания существенно не влияли. Прокаленная таким образом основа тщательно растиралась. Полученный порошок смешивался с гидроокисью четырехвалентного церия и смесь прокаливалась при 1200° в течение 30 мин.

Полученный светосостав обладал хорошей яркостью. На рис. 3 и 4 приведены полученные для него спектры эмиссии, поглощения и возбуждения.

После окончания работы мы ознакомились со статьей Фрелиха (8), который указывает на отрицательное действие четырехвалентного церия.

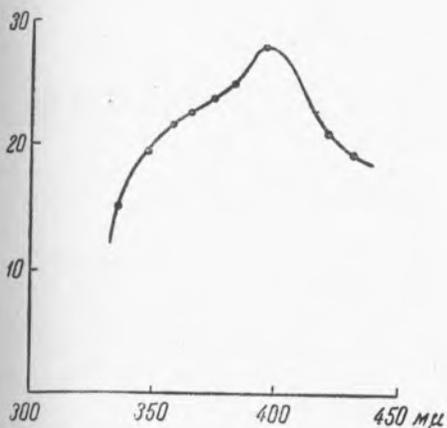


Рис. 3. Кривая распределения энергии в спектре излучения у.-ф. светосостава

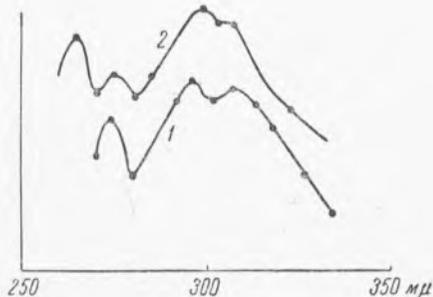


Рис. 4. 1 — спектр поглощения у.-ф. фосфора, 2 — спектр возбуждения у.-ф. фосфора

Однако люминесцентные лампы, изготовленные с нашим светосоставом, способ изготовления которого исключает восстановление четырехвалентного церия до трехвалентного, обладают свечением, не уступающим американским лампам 360 BL.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. С. И. Вавилову, по предложению и под руководством которого выполнялась настоящая работа, и Ф. М. Пекерман за любезно определенный ею для нас спектр поглощения светосостава разработанным ею методом (9).

Поступило
10 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Schellenberg, Ann. d. Phys., **11**, 94 (1931). ² E. W. Beggs, JOSA, **33**, No.2, 61 (1943). ³ U. S., 2 306 567, 29 XII 1942, Robert. ⁴ Ltd. Brit., 550 744, 21 I 1943, British Thomson-Houston Co. ⁵ U. S., 2 339 178, 11 I 1944, E. Lemmer. ⁶ U. S., 2 402 855, 25 VI 1946, Toork. ⁷ R. H. Clapp and R. J. Ginther, JOSA, **37**, No. 5, 355 (1947). ⁸ H. C. Froelich, Trans. Electrochem. Soc., **91**, 21 (1947). ⁹ Е. М. Брумберг и Ф. М. Пекерман, ДАН, **61**, № 6 (1948).