

З. А. ТРАПЕЗНИКОВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АКТИВАТОРОВ В ФОСФОРАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 11 VII 1950)

В 1942 г. нами были получены SrS-Ce,Sm и SrS-Eu,Sm -фосфоры. Эти фосфоры были тщательно изучены группой исследователей и полученные результаты опубликованы в нескольких работах ⁽¹⁾. Такие же фосфоры были получены и исследованы немецкими ⁽²⁾ и американскими ⁽³⁾ учеными.

Наибольший интерес представляло изучение взаимодействия, существующего между активаторами в этих фосфорах. Прежде всего было необходимо выяснить, на далеком или близком расстоянии друг от друга располагаются активаторы в фосфорах.

С этой целью нами изучалось изменение линейчатого спектра свечения самария в фосфорах в зависимости от концентрации второго активатора Се или Еу. Было выяснено, что вероятность электронных переходов в спектре свечения иона Sm довольно резко меняется с добавлением второго активатора; одни линии свечения исчезают, другие появляются ⁽¹⁾.

Следовательно, добавление небольшого количества второго активатора Се или Еу, которое не может изменить решетку основного вещества — сульфида стронция, вызывает изменение вероятностей электронных переходов в излучении иона Sm. Это может быть только следствием наложения силовых полей активаторов, т. е. при близком нахождении их друг от друга.

Для активации сульфидов редкоземельные элементы вводятся в концентрации 10^{-4} — 10^{-5} г-ат/г-ат Sr. При таких концентрациях возможность случайного попадания одного активатора рядом с другим, т. е. образования пар, мала. Так, простой статистический подсчет показывает, что на ~ 1000 ионов Sm приходится одна пара, т. е. количество пар в фосфоре составляет $\sim 10^{-8}$ /г-ат Sr.

Нами было высказано предположение, что между редкоземельными элементами существует связь, обусловленная химическими свойствами

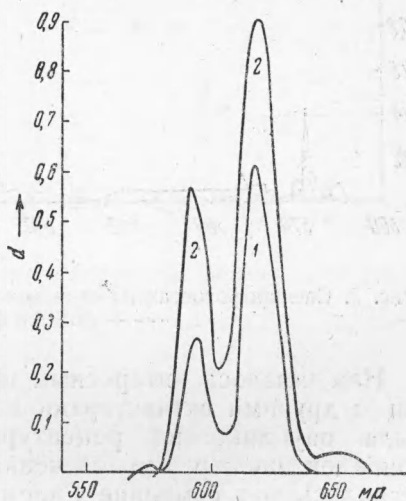


Рис. 1. Спектрофотограммы свечения водного раствора соли европия: 1 — содержащего $2 \cdot 10^{-3}$ г Еу в 1 мл; 2 — содержащего $2 \cdot 10^{-3}$ г Еу в 1 мл + $2 \cdot 10^{-3}$ г Sm в 1 мл

активаторов, а именно, способностью редкоземельных элементов образовывать комплексные анионы. В анион комплексного соединения может входить или тот же редкоземельный элемент, который является катионом соединения, или какой-либо другой. Именно склонность редкоземельных элементов к комплексообразованию и является причиной близкого расположения редкоземельных элементов в фосфоре, т. е. образования пар активаторов.

Для обоснования этого предположения по предложению С. И. Вавилова проведено исследование свечения растворов солей европия. Было обнаружено повышение яркости свечения раствора соли Eu в присутствии соли Sm (см. рис. 1).

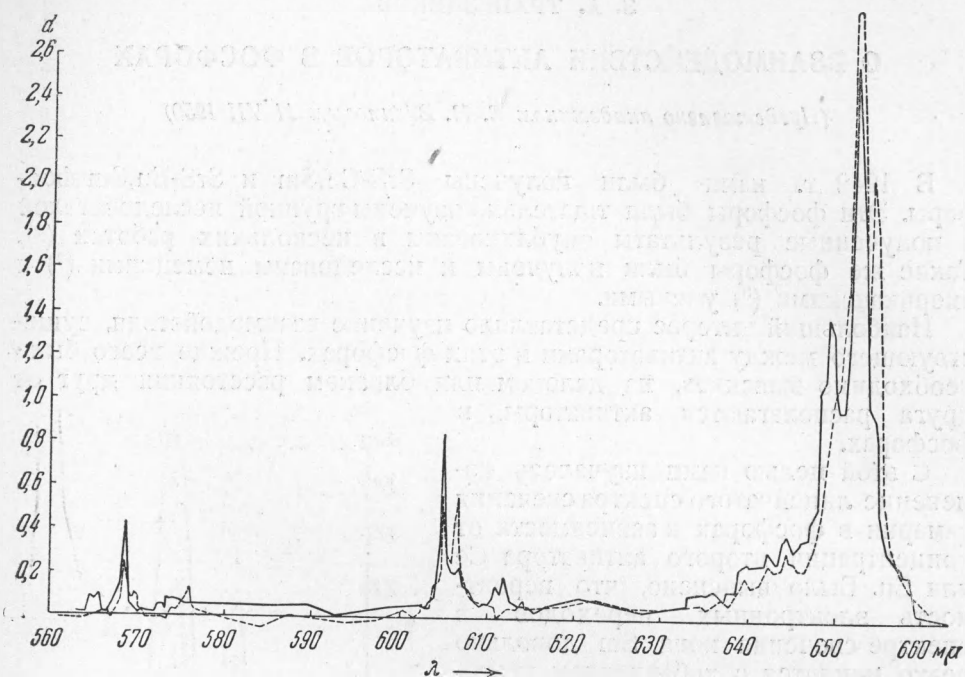


Рис. 2. Спектрофотограммы свечения во время возбуждения: — ZnS-Sm-фосфора; ---- ZnS-Sm-фосфора с добавкой NaCl

Нам казалось интересным проследить, имеется ли взаимодействие Sm с другими активаторами в сульфиде Zn. В 1924 г. Томашеком ⁽⁴⁾ была опубликована рецептура приготовления ZnS-Sm-фосфора и приведен спектр его свечения. Существование указанного фосфора ставилось под сомнение Рилем и Шлееде ⁽⁵⁾ и в 1950 г. Крёгером ⁽⁶⁾.

Нам удалось получить ZnS-Sm-фосфор с оранжево-красным свечением при возбуждении ультрафиолетовым светом и с оранжево-красной фосфоресценцией.

Спектр свечения этого фосфора приведен на рис. 2. Он состоит из трех групп линий: зеленой, оранжевой и красной. Последняя группа линий отличается очень высокой интенсивностью свечения. При добавке к ZnS-Sm-фосфору NaCl спектр свечения иона Sm меняется (см. рис. 2). Вместо дублета 649,5—652,5 мμ появляется дублет 652,5—654,5 мμ, вместо одной линии 605,3 мμ появляется дублет 605,3—606,5 мμ и вместо линии 568,5 мμ — дублет 568,5—569,5 мμ. Такое изменение спектра показывает, что хлор располагается вблизи ионов Sm.

Добавка вместо NaCl NaBr и NaI также приводит к изменению спектра свечения Sm, но менее резко. Так, интенсивность линии

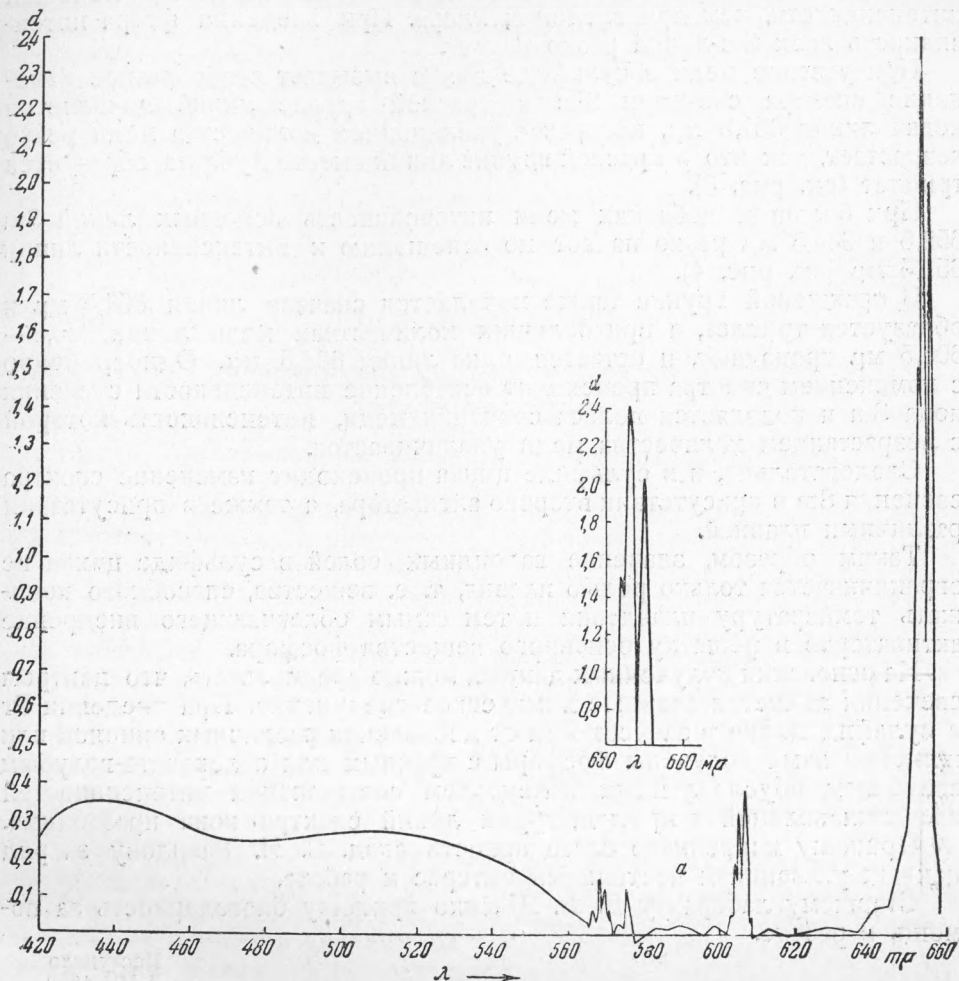


Рис. 3. α — спектрофотограмма свечения во время возбуждения фосфора ZnS-Sm в присутствии меди; δ — красная группа линий в увеличенном масштабе

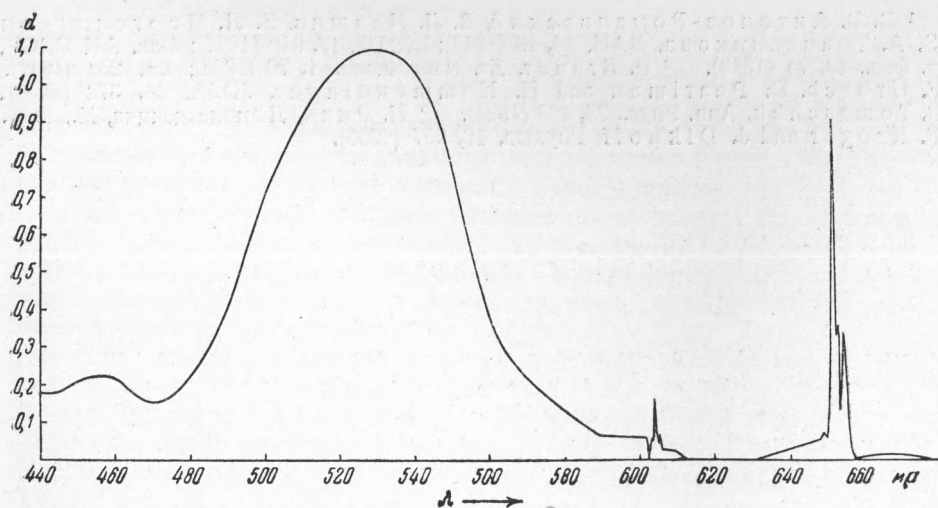


Рис. 4. Спектрофотограмма свечения во время возбуждения фосфора ZnS-Sm с большим количеством меди

649,5 мμ несколько падает и появляется линия 654,5 мμ меньшей интенсивности, чем при введении хлора. При введении фтора интенсивность всех Sm-линий резко падает.

Присутствие меди в сульфиде цинка вызывает своеобразное изменение спектра свечения Sm: в красной группе линий появляется новая линия 651,5 мμ, которая с увеличением количества меди резко возрастает, так что в красной группе линий вместо дублета образуется триплет (см. рис. 3).

При больших добавках меди интенсивность основных линий Sm 652,5 и 654,5 мμ резко падает по отношению к интенсивности линии 651,5 мμ (см. рис. 4).

В оранжевой группе также появляется сначала линия 604,5 мμ и образуется триплет, а при больших количествах меди линии 605,3—606,5 мμ пропадают, и остается одна линия 604,5 мμ. Одновременно с изменением спектра происходит ослабление интенсивности свечения иона Sm и появляется полоса свечения меди, интенсивность которой с возрастанием количества меди увеличивается.

Следовательно, и в сульфиде цинка происходит изменение спектра свечения Sm в присутствии второго активатора, а также в присутствии различных плавней.

Таким образом, значение галоидных солей в сульфиде цинка не ограничивается только ролью плавня, т. е. вещества, способного понижать температуру плавления и тем самым облегчающего внедрение активаторов в решетку основного вещества фосфора.

На основании полученных данных можно предполагать, что центром свечения является сложное химическое соединение. При введении Pr в сульфид цинка в зависимости от добавления различных анионов или катионов нами получены фосфоры с красным или зеленовато-голубым свечением, обусловленным изменением соотношения интенсивностей свечения зеленой и красной групп линий спектра иона празеодима.

Приношу искреннюю благодарность акад. С. И. Вавилову за ряд ценных указаний и постоянный интерес к работе.

Старшему лаборанту В. В. Щаенко приношу благодарность за помощь в работе.

Поступило
7 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Антонов-Романовский, В. Л. Левшин, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезникова, ДАН, **54**, 19 (1946); ЖЭТФ, **17**, 949 (1947); Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 75 (1949). ² P. Brauer, Zs. Naturforsch., **1**, 70 (1946); **2a**, 238 (1947). ³ F. Urbach, D. Pearlman and H. Hemmendinger, JOSA, **36**, 372 (1946). ⁴ R. Tomaschek, Ann. Phys., **75**, 109 (1924). ⁵ Н. Риль, Люминесценция, М., 1946. ⁶ F. Kröger and J. Diknoff, Physica, **16**, 297 (1950).