

В. Ф. ТУНИЦКАЯ
О ПРОИСХОЖДЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ ПОЛОС СВЕЧЕНИЯ
CaSВi-ФОСФОРОВ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 22 V 1953)

Сведения о спектре свечения CaSВi-фосфоров, имеющиеся в литературе, весьма противоречивы. Активатору висмуту в решетке CaS приписывается большое число (около 15) полос излучения, причем данные различных авторов (¹⁻⁶) не совпадают между собой. Были найдены полосы с максимумами 615, 595, 570, 560, 528, 450, 380, 362, 321 м μ и др. Отмечалось также (⁷), что появление тех или иных полос зависит от условий приготовления фосфоров.

В связи с разногласиями в литературных данных мы поставили себе целью выяснить, какие именно полосы принадлежат висмуту, условия возникновения каждой из полос и их происхождение.

Так как многие полосы, приписываемые висмуту, могли быть вызваны загрязнениями шихты, было уделено особое внимание условиям приготовления люминофоров и очистке исходных препаратов. Таковыми служили, как принято при приготовлении CaS, карбонат или окись кальция и сера, плавнями — наиболее часто употребляющиеся Na₂SO₄ и Li₂CO₃.

При исследовании влияния условий приготовления и соотношения исходных компонентов на появление различных полос свечения висмута было установлено существование сильной зависимости состава излучения фосфора от условий прокалики и примененных плавней.

Фосфоры без плавня. Фосфоры, приготовленные без плавня (0,5 г S на 1 г CaCO₃, концентрация Вi 10⁻⁴ — 10⁻³ на 1 г CaCO₃, время прокалики 15 мин.), обладают свечением, состоящим из двух полос с максимумами 390 и 450 м μ . Спектры были измерены на фотоэлектрической установке. Соотношение интенсивностей этих полос сильно зависит от температуры прокалики. Для появления полосы 390 м μ благоприятна более низкая температура приготовления. На рис. 1 изображены спектры свечения фосфоров без плавня, изготовленных при температурах 950, 1050 и 1080°; заметная полоса 450 м μ появляется при температуре прокаливания не ниже 1050° (для хорошего развития полосы с максимумом 390 м μ в свечении люминофора применялось возбуждение ртутной линией 366 м μ ; при более коротковолновом возбуждении полосы 390 м μ едва заметна).

Кроме того, весьма существенным оказалось влияние иона хлора. При изготовлении фосфоров из тех партий CaCO₃, которые обладали хотя бы

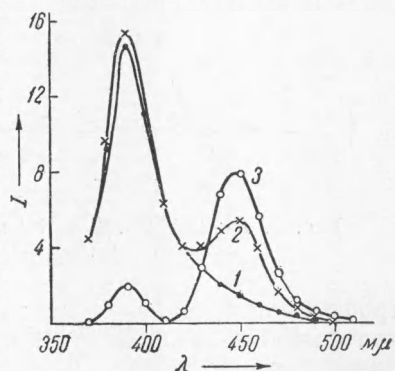


Рис. 1. $\lambda_B = 366$ м μ . 1 — 950°, 2 — 1050°, 3 — 1080°

следами хлора, неполностью отмытого при приготовлении CaCO_3 из CaCl_2 , полоса висмута с максимумом 450 м μ была значительно подавлена, полоса же 390 м μ оказалась весьма интенсивной. При больших концентрациях иона хлора удается получить фосфоры, в которых полоса 450 м μ практически отсутствует, и обнаружить ее можно только по наличию некоторого послесвечения, которым полоса 390 м μ не обладает.

Фосфоры с плавнем Na_2SO_4 . Фосфоры, приготовленные с плавнем Na_2SO_4 , вводимом в количестве от 4 до 15%, обладают теми же двумя полосами свечения, однако полоса 450 м μ настолько интенсивна, что присутствие полосы 390 м μ можно обнаружить только при тщательном спек-

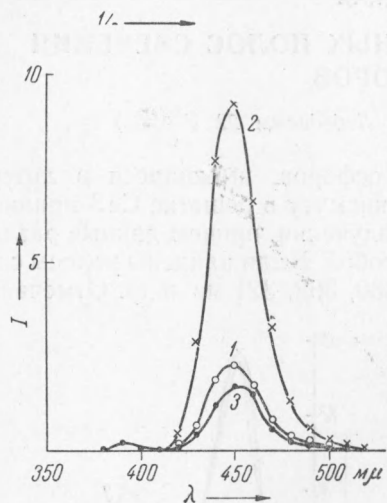


Рис. 2. 1—254 м μ , 2—312 м μ , 3—366 м μ

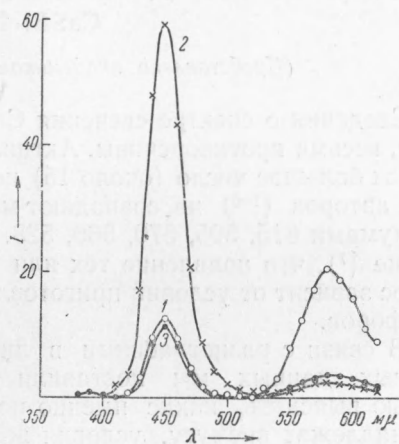


Рис. 3. 1—254 м μ , 2—312 м μ , 3—366 м μ

трофотометрировании и при возбуждении линией ртути 366 м μ , которой полоса 450 м μ возбуждается слабее, а 390 м μ хорошо. Но и при наиболее благоприятных условиях возбуждения полосы 390 м μ она имеет очень малую интенсивность, как это видно из рис. 2, на котором нанесено спектральное распределение энергии излучения фосфора с плавнем Na_2SO_4 при возбуждении разными длинами волн. Было отмечено также, что во всех образцах, изготовлявшихся из CaCO_3 , сердцевина королька фосфора оказывалась более темной, чем окраинные области. Путем спектрофотометрирования было установлено, что спектр порошка, взятого из середины тигля, содержит полосу 390 м μ в большей доле, чем остальная часть.

Фосфоры с плавнем Li_2CO_3 . Поскольку в обоих указанных случаях отсутствовала оранжевая полоса, приписываемая висмуту многими авторами и в том числе Ротшильдом, мы приготовили люминофоры по данному им рецепту: на 1 г CaCO_3 0,575 г S, 0,1 г Li_2CO_3 , 10^{-4} г Bi, температура прокалки 850°, время прокалывания 35 мин. (5).

Так как при изготовлении Li_2CO_3 мы получали продукт, несколько отличавшийся по внешнему виду в зависимости от партии исходных солей лития, мы изготовили фосфоры, употребив Li_2CO_3 из разных партий. Из полученных образцов обладали значительной оранжевой полосой лишь те, которые изготовлялись с Li_2CO_3 , имевшим внешне несколько сероватую окраску. На рис. 3 изображены спектры такого образца при возбуждении разными длинами волн. В остальных случаях оранжевая полоса отсутствовала и спектр свечения CaSbI , как и прежде, состоял из очень интенсивной полосы 450 м μ , к которой примешивалась слабая полоса 390 м μ .

Исходя из этих результатов, можно было предположить, что оранжевая полоса обусловлена примесью, имевшейся в некоторых препаратах

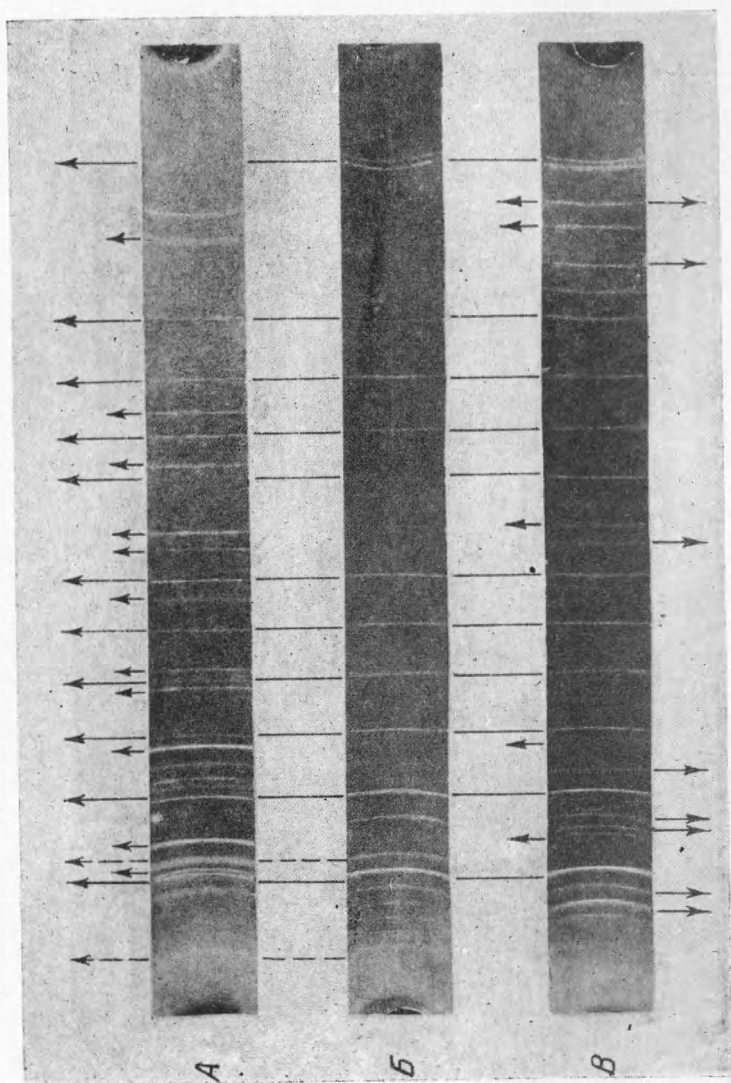


Рис. 4. А — образец без плавня, свечение которого состоит из интенсивной полосы 390 м μ и весьма слабой полосы 450 м μ ; Б — образец с плавнем Na_2SO_4 ; В — образец с плавнем Li_2CO_3 , приготовленный по рецепту Ротшильда

Li_2CO_3 , а не висмутом. Для подтверждения этого был приготовлен образец, содержащий 0,1 г Li_2CO_3 из такого препарата, но не содержащий висмута. Этот образец давал яркое желто-оранжевое свечение при возбуждении линии ртути 254 мμ. Свойства этого свечения (спектр излучения, спектр возбуждения, затухание) оказались полностью тождественными со свойствами полосы Mn в CaMn-фосфоре, приготовленном при тех же условиях. Качественный химический анализ на Mn темноватого Li_2CO_3 при помощи надсернистого аммония показал, что в нашем препарате действительно содержался марганец.

Таким образом, можно было считать установленным, что активатор висмут в фосфорах на основе сернистого кальция может давать лишь две полосы свечения: полосу с максимумом 450 мμ, доминирующую в фосфорах с плавнем, и полосу с максимумом 390 мμ, особенно интенсивную в фосфорах, приготовленных без плавня при достаточно низкой температуре прокаливания. Полосы эти сильно отличаются по своим свойствам (спектр возбуждения, длительность).

Различие свойств двух полос излучения CaSb-фосфоров, а также сильная зависимость их соотношения от условий приготовления дают повод сделать предположение о возможном различии кристаллических решеток основного вещества в фосфорах, приготовленных при разных условиях. Нами было проведено рентгенографическое исследование структур нескольких образцов фосфоров. Были сняты дебаграммы в камере РКУ-86 на медном излучении. Репродукции дебаграмм для трех образцов фосфоров даны на рис. 4. На рисунке длинными стрелками вверх отмечены линии структуры CaS, короткими стрелками — линии CaO, стрелками вниз — линии CaSO_4 , пунктирными стрелками — нерасшифрованные линии (остальные линии принадлежат β-излучению).

Из расшифровки дебаграмм вытекает:

1. Фосфор, приготовленный без плавня и обладающий свечением, состоящим в основном из полосы 390 мμ и небольшой полосы 450 мμ, представляет собой не CaS, а решетку CaO с примесью CaS (А).

2. Фосфор, приготовленный с плавнем Na_2SO_4 и обладающий свечением в полосе 450 мμ и очень слабой полосой 390 мμ, представляет собой решетку CaS (Б).

3. Фосфор, приготовленный с плавнем Li_2CO_3 и обладающий сильным свечением в полосе 450 мμ, а также слабой полосой 390 мμ, представляет собой структуру CaS с примесью CaSO_4 и очень небольшим количеством CaO (на рентгенограмме обнаруживаются только самые интенсивные линии решетки CaO) (В); образованию кристаллов CaSO_4 в этом случае, вероятно, благоприятствует более длительное время прокалики (35 мин.) при низкой температуре (850°), в течение которого успевают улетучиться большая часть серы.

Из приведенных данных следует заключить, что в решетке CaS висмут дает лишь одну полосу свечения — полосу с максимумом 450 мμ. Свечение в полосе 390 мμ в фосфорах без плавня и с плавнями Na_2SO_4 и Li_2SO_3 обусловлено свечением висмута в решетке CaO, которую в случае фосфора с Na_2SO_4 не удалось открыть рентгенографически из-за слишком небольшого ее количества*. Этим и объясняется отличие свойств полосы 390 мμ от свойств полосы 450 мμ.

Для проверки того, что висмут в решетке CaO действительно дает полосу свечения с максимумом 390 мμ, был приготовлен люминофор CaO:Bi при прежних условиях. Этот образец обладает полосой свечения с максимумом 390 мμ, которая имеет те же свойства, что и в фосфоре со смешанным основанием CaO + CaS.

Таким образом, нами установлено, что свечение CaSb состоит только из одной полосы с максимумом 450 мμ, остальные же приписывавшиеся

* Этот случай можно считать примером применения люминесцентного анализа к определению структуры основной решетки светящегося состава.

висмуту различными авторами полосы следует отнести к загрязнениям, имевшимся в исходных препаратах, или к неоднородному составу основного вещества.

Из сопоставления результатов, полученных для образцов с различными плавнями, можно также сделать вывод, что роль плавня заключается не только в облегчении равномерного распределения ионов активатора в основной решетке, но, главным образом, в изменении хода реакции образования структуры основного вещества. Такую же роль, вероятно, играют и некоторые анионы, в частности ионы хлора.

В заключение отметим, что две нерасшифрованные линии в дебаеграммах, очевидно, обусловлены наличием добавочной фазы, определить которую не удалось. Однако, поскольку в третьем образце этих линий не обнаружено, а свечение этого образца состоит из тех же полос, следует считать, что эта добавка несущественна для решения поставленной задачи.

Настоящая работа проводилась под руководством проф. В. Л. Левшина, которому приношу глубокую благодарность.

Рентгеновские исследования были проведены на кафедре рентгеноструктурного анализа Московского государственного университета. Автор искренне признателен доценту этой кафедры М. М. Уманскому за предоставленную возможность воспользоваться аппаратурой и за ценные советы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
15 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Lenard, V. Klatt, Handb. d. exp. Phys., 23, p. 1 (1928). ² П. П. Борисов, Ann. d. Phys., 42, 1321 (1913). ³ W. E. Pauli, *ibid.*, 34, 739 (1911). ⁴ В. А. Ястребов, Тр. ФИАН, 3, 121 (1946). ⁵ S. Rotschild, Phys. Z., 35, 557 (1934); 37, 787 (1936). ⁶ Н. Ф. Жиров, Люминофоры, 1940. ⁷ O. Schellenberg, Ann. d. Phys., 87, 677 (1928).