

М. КОНСТАНТИНОВА-ШЛЕЗИНГЕР, Е. Г. ВАСИЛЬЕВА и З. Н. РЕПУХОВА

**КРИСТАЛЛОФОСФОР МАГНИЙ-ЛИТИЙ ВОЛЬФРАМАТ
С АКТИВАТОРОМ МАРГАНЦЕМ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 29 XII 1953)

Фосфоры вольфраматы обладают большой светоотдачей и находят многообразные применения как фото-, катодо- и рентгенолюминофоры. Они представляют интерес и в теоретическом отношении: вольфраматы и молибдаты нередко выделяют в отдельный класс люминофоров, характерной особенностью которых считают способность светиться в чистом состоянии в отсутствие активирующих примесей (1).

Спектр излучения вольфрамовых фосфоров представлен широкими полосами, захватывающими почти всю видимую область; в зависимости от катиона, входящего в состав вольфрамата, полосы несколько смещены в сторону коротких или длинных волн. Соответственно изменяется и цвет люминесценции, например, вольфрамат кальция люминесцирует голубым светом, а вольфрамат магния зеленовато-белесым. В 1951 г. опубликован патент на новый люминофор — магний-литий вольфрамат, возбуждаемый длинноволновым ультрафиолетовым светом (360 м μ) и обладающий люминесценцией красного цвета (2).

Можно было думать, что введение в вольфрамат дополнительного катиона лития настолько изменяет энергетические уровни вольфрамата, что свечение его становится красным. Проведенным исследованием показана неправильность такого предположения; красное свечение люминофора оказалось принадлежащим активатору марганцу.

Обнаружено, что у люминофоров, синтезированных из препаратов, подвергнутых специальной очистке, красная люминесценция появляется только после внесения в шихту активатора марганца. Оптимальная концентрация активатора найдена равной $5,23 \cdot 10^{-5}$ г/г шихты, если марганец вводить в виде сульфата; в случае хлорида она несколько больше. Из рис. 1 видно, как резко изменяется интенсивность излучения при переходе к концентрациям, отличным от оптимальной.

Люминофор получается совместной прокалкой вольфрамового ангидрида (1,16 г) и карбонатов магния (0,25 г) и лития (0,5 г). В отдельном опыте было определено содержание окиси магния в препарате основного карбоната и отсюда подсчитано, что молярное отношение $WO_3 : MgO : Li_2O$ в фосфоре равно 1 : 0,54 : 1,35. Температура прокалки 750°, продолжительность 20 мин.

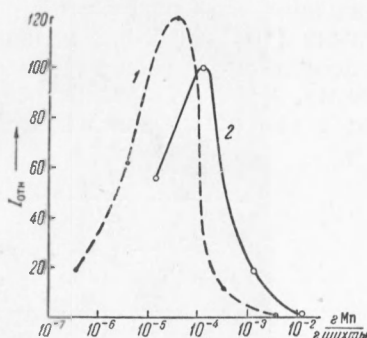


Рис. 1. 1 — активатор $MnSO_4$;
2 — активатор $MnCl_2$

Помимо яркого красного свечения, у люминофора обнаруживается слабая флуоресценция голубого цвета, если его возбуждать не ближним ультрафиолетовым светом, а коротковолновым (254 м μ). Рассмотрение люминофора в микроскоп при последовательном и одновременном возбуждении ультрафиолетовым светом разных длин волн не позволило выявить его неоднородность: все кристаллики казались светящимися одинаково.

Для выяснения спектра возбуждения люминофора на него при помощи светосильного кварцевого монохромата с вынутой на выходе щелью проектировали спектр ртутной лампы ПРК. Фосфор светился только красным светом там, где на него падали ртутные линии 436, 405, 366, 334 м μ , и синим под резонансной и двумя соседними линиями; линии ртути в интервале длин волн 313—280 м μ возбуждали и красное и синее свечение.

Путем сравнения люминофоров с разной концентрацией марганца установлена зависимость соотношения красного и синего свечения от содержания марганца: с ростом концентрации марганца интенсивность красного свечения возрастала, а голубого снижалась.

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов люминофора, снятые в Институте кристаллографии АН СССР. Рентгенограммы дают структуры нормального люминофора (А-1); образца, приготовленного с избытком против нормы около 7% карбоната лития (А-2), и приготовленного примерно с таким же избытком карбоната магния (А-3).

Рентгенограмма образца А-3 резко отлична от первых двух. Различаются образцы и по другим свойствам: люминесценция у А-3 много слабее, чем у А-1 и А-2; под люминесцентным микроскопом обнаруживается неоднородность люминофора. Можно думать, что избыток окиси магния препятствовал образованию кристаллической решетки люминофора.

Спектр люминесценции красного цвета был сфотографирован и профотометрирован. Он представлен одной узкой полосой с максимумом около 6680 \AA ; в той же области длин волн люминесцирует ряд других активированных марганцем люминофоров на основе кислородсодержащих кристаллических структур, например германат магния ⁽³⁾, арсенат магния ⁽⁴⁾ * и фосфат кальция с сенсibilизатором церием ⁽⁵⁾; однако в последнем случае полоса излучения широкая, полуширина ее около 100 м μ , а у германата и арсената, несмотря на узость спектральных полос, в них обнаружено несколько максимумов.

Таблица 1

Свойство	Люминофор		
	литий-магниевый вольфрамат, активиров. марганцем	вольфрамат магния	вольфрамат магния, активиров. самарием
Длительность возбужденного состояния, сек.	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Послесвечение	Нет	Нет	Нет
Световая сумма	Не обнаружена	Не запасается	Не запасается
Характер свечения	Экспоненциальный	Экспоненциальный	Экспоненциальный

У описываемого люминофора отсутствует послесвечение при возбуждении как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого воздуха; не обнаружено и запасания световой суммы. На осциллогра-

* Состав кристаллических структур германатного и арсенатного люминофоров отвечает формулам $4\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$ и $10\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, т. е., как и в описываемом вольфраматном люминофоре, соотношение окислов иное, чем у соответствующих солей.

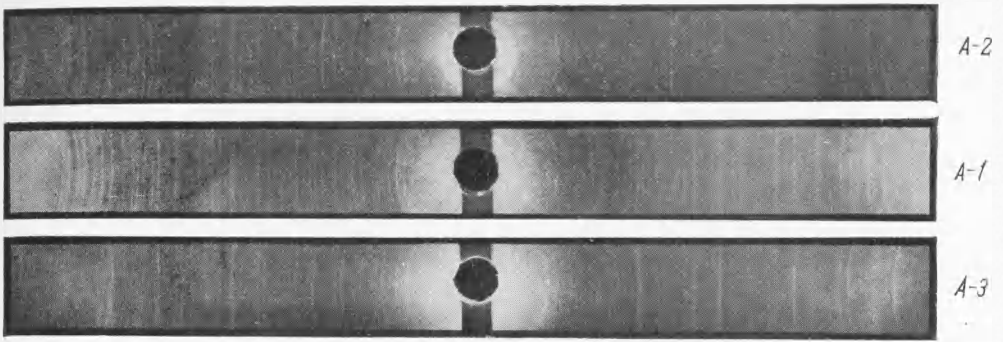


Рис. 2

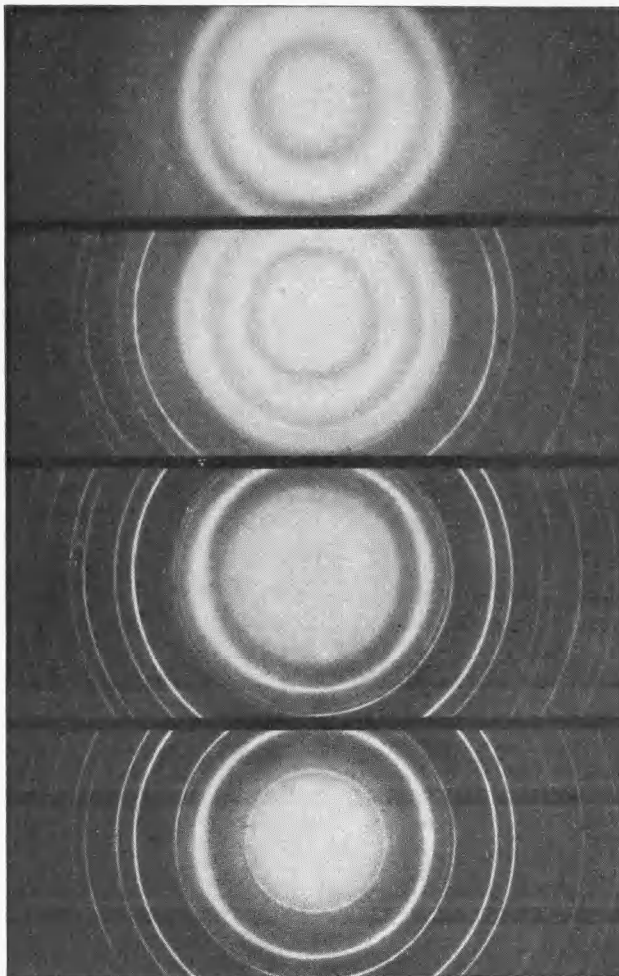


Рис. 1. Серия электрограмм, полученная от пленки сурьмы в процессе ее перехода из аморфного состояния в кристаллическое

фическом фосфороскопе с экспоненциальной разверткой Толстого и Феофилова измерена длительность возбужденного состояния люминофора при его возбуждении ртутной линией 366 м μ . Она найдена равной $4,1 \cdot 10^{-4}$ сек. На том же приборе установлено, что характер затухания, повидимому, экспоненциальный*.

Таким образом, по спектру флуоресценции описываемый люминофор может быть characterized как типичный марганцовый кристаллофосфор; по другим свойствам он весьма близок к обычным вольфраматным люминофорам, как это видно из приводимого в табл. 1 сопоставления свойств.

Длительность возбужденного состояния арсената магния, активированного марганцем, найдена равной $2,6 \cdot 10^{-3}$ сек., а фторогерманата $3,1 \cdot 10^{-3}$ сек.

На наш взгляд, здесь еще раз отчетливо подтверждается, что каждый кристаллофосфор представляет своеобразную индивидуальную систему и его люминесцентные свойства нельзя рассматривать иначе, как принадлежащими системе в целом.

Авторы приносят искреннюю благодарность лаборатории кристаллографии Н. В. Белова за дружескую научную помощь и М. Д. Галанину и М. Н. Аленцеву за советы и за предоставление возможности проводить измерения на их установках.

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

Поступило
7 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951, стр. 224. ² Chem. Abstr., 45, No. 18, 7886 (1951). ³ S. H. Patten, F. E. Williams, JOSA, 39, No. 8, 702 (1949). ⁴ Т. С. Добролюбская, ДАН, 85, № 3, 537 (1952); J. L. Ouweltjes, W. Elenbaas, K. R. Labberté, Philip. Techn. Rev., 13, 109 (1951). ⁵ H. C. Froelich, J. M. Margolis, J. Electrochem. Soc., 98, No. 10, 400 (1951).

* Измерения на приборе Толстого и Феофилова проводились в основном Сюй-Сюй-юном.