

ФИЗИКА

Действительный член АН Эст.ССР Ф. Д. КЛЕМЕНТ и А. Ф. МАЛЫШЕВА

**О СУБЛИМАТ-ФОСФОРАХ НА ОСНОВЕ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ
МЕТАЛЛОВ 2-й ГРУППЫ**

В работе ⁽¹⁾ описывалась новая разновидность щелочно-галоидных фосфоров, получаемых при возгонке (сублимации) исходных препаратов в вакууме. Эта разновидность фосфоров была названа «сублимат-фосфорами». Некоторые дополнительные сведения об этих фосфорах приводятся в работах ⁽²⁻⁴⁾.

Сублимат-фосфоры представляют двоякий интерес. С технической точки зрения методика сублимации позволяет получать люминесцирующие экраны с высокими структурными качествами, обеспечивающими их большую разрешающую способность, а также прочность и равномерность покрытия без использования посторонних связующих веществ. При помощи этой методики можно, в частности, получать многослойные экраны. Методика допускает покрытие люминесцирующими слоями кривых поверхностей разной формы. При возгонке происходит добавочная очистка исходных веществ. Вместе с тем изготовление фосфоров возгонкой открывает дополнительные возможности для исследования самого процесса возникновения светящихся систем: методика позволяет привести в соприкосновение основание и активатор в предельно чистых условиях (в вакууме), без всякого механического вмешательства в процессы, возникающие при таком соприкосновении. Устраняется участие в процессе не только таких усложняющих картину веществ, как плавни, но и воздуха, а также влаги. Тем самым создается возможность обнаружить влияние разных газообразных веществ на процессы возникновения фосфора (см., например ⁽⁴⁾). Возгонка допускает использование активатора не только в виде соли, но и в виде металла, что приводит к дальнейшему упрощению исследуемой системы. Возможность получать тонкие слои основания, лишь частично покрытые слоем активатора, позволила обнаружить любопытное явление диффузии активатора вдоль слоя ⁽⁴⁾. Наконец, сублимат-фосфоры, получаемые в виде тончайших, а вместе с тем плотных слоев, сильно облегчают изучение спектров поглощения кристаллофосфоров.

Все эти преимущества методики сублимации вызвали дальнейшее развитие работ над сублимат-фосфорами ⁽⁵⁻⁸⁾ и др.).

Дальнейшее развитие работ нашей лаборатории над сублимат-фосфорами шло в двух направлениях: совершенствование методики изготовления сублимат-фосфоров и распространение этой методики на более широкий класс объектов.

Первоначальная установка, описанная в ⁽¹⁾, ограничивала размеры и количество получаемых одновременно экранов и не позволяла распространить методику на труднолетучие вещества. Эти затруднения были преодолены переходом к вакуумной установке со стеклянным колоколом, под которым помещались испаритель, подложки для экранов и приспособление для изменения температуры подложки.

Самая суть методики сублимации допускает ее применение к сравнительно легколетучим веществам, притом не разлагающимся при темпера-

туре возгонки. Первые сублимат-фосфоры, исследованные в работах (1-4), были получены на основе щелочно-галогидных солей. В данной работе была изучена возможность изготовления сублимат-фосфоров на основе галогидных солей металлов 2-й группы, также удовлетворяющих вышеуказанным требованиям.

Были исследованы соли кадмия (CdCl_2 , CdBr_2 , CdJ_2) с Hg , Tl , Pb , Bi и Mn или их галогидными солями в качестве активатора, а также хлористые соли Ca , Sr , Ba с TlCl в качестве активатора. Эти исследования показали,

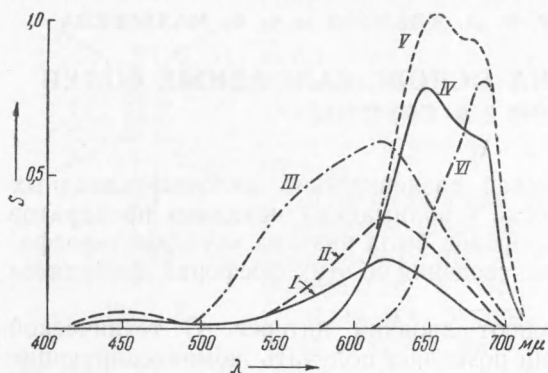


Рис. 1. Спектры испускания: I — $\text{CdCl}_2 \cdot \text{PbJ}_2$; II — $\text{CdBr}_2 \cdot \text{PbJ}_2$; III — $\text{CdJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2$; IV — $\text{CdCl}_2 \cdot \text{MnJ}_2$; V — $\text{CdBr}_2 \cdot \text{MnJ}_2$; VI — $\text{CdJ}_2 \cdot \text{MnJ}_2$

что и галогидные соли металлов 2-й группы могут служить основаниями для сублимат-фосфоров, обнаруживающих свечение при возбуждении ультрафиолетом. Наиболее яркие фосфоры были получены из иодистого и бромистого кадмия, активированных галогидными солями Pb или Mn . (При одинаковых условиях возбуждения яркость свечения $\text{CdJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2$ составляет около 30% яркости фосфора $\text{ZnCdS} \cdot \text{Cu}$ при 8% содержания CdS и 0,007% содержания Cu . Этот фосфор был

выбран для сравнения из-за совпадения цвета свечения.) Следующими по яркости оказались сублимат-фосфоры $\text{CdCl}_2 \cdot \text{PbJ}_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$. Hg , Tl и Bi с CdJ_2 образуют лишь слабо светящиеся фосфоры.

Сублимат-фосфоры на основе галогидных солей Cd , активированных Pb и Mn , обнаруживают также достаточно яркую катодолюминесценцию.

При изготовлении сублимат-фосфоров из галогидных солей Cd , активированных Pb или Mn , возгонкой готовой смеси основания и активатора получающийся слой уже и без дополнительного прогрева представляет собой готовый фосфор. Дополнительный прогрев слоя лишь немного усиливает яркость свечения. При последовательной возгонке — сперва основания, потом активатора — при использовании в качестве активатора PbJ_2 получающаяся двухслойная система превращается в фосфор лишь после дополнительного прогрева; при CdCl_2 в качестве основания требовался прогрев (после впуска воздуха) около 200° , при CdBr_2 $150-200^\circ$, а в случае CdJ_2 фосфор возникал спустя 2—4 мин. после впуска воздуха уже при комнатной температуре (в вакууме без воздуха свечение не возникало). Такой ход температур необходимого прогрева в ряду $\text{CdCl}_2-\text{CdBr}_2-\text{CdJ}_2$ находится в соответствии с ходом температур плавления этих солей ($568^\circ-567^\circ-388^\circ$), т. е. и температур разрыхления решеток этих солей, при которых становится возможной интенсивная диффузия активатора в основание (9).

Галогидные соли кадмия с MnJ_2 в качестве активатора образуют фосфор даже при последовательной возгонке основания и активатора без дополнительного прогрева еще и до напуска воздуха. Причину более легкого возникновения фосфоров с Mn нужно, вероятно, искать в более благоприятном соотношении параметров кристаллических решеток (параметры решеток галогидных солей Mn ближе к параметрам решеток галогидных солей Cd , чем у галогидных солей Pb).

Системы $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ обнаруживают люминесценцию только после дополнительного прогрева возгонанного слоя при температурах $150-200^\circ$.

К статье Ф. Д. Клемента и А. Ф. Малышевой, стр. 465

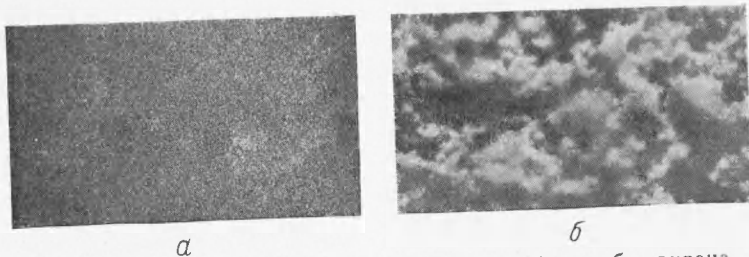


Рис. 3. Микрофотографии: *a* — сублимат-фосфора; *б* — экрана, полученного осаждением из суспензии

К статье Е. П. Мосихина и Г. В. Виноградова, стр. 499

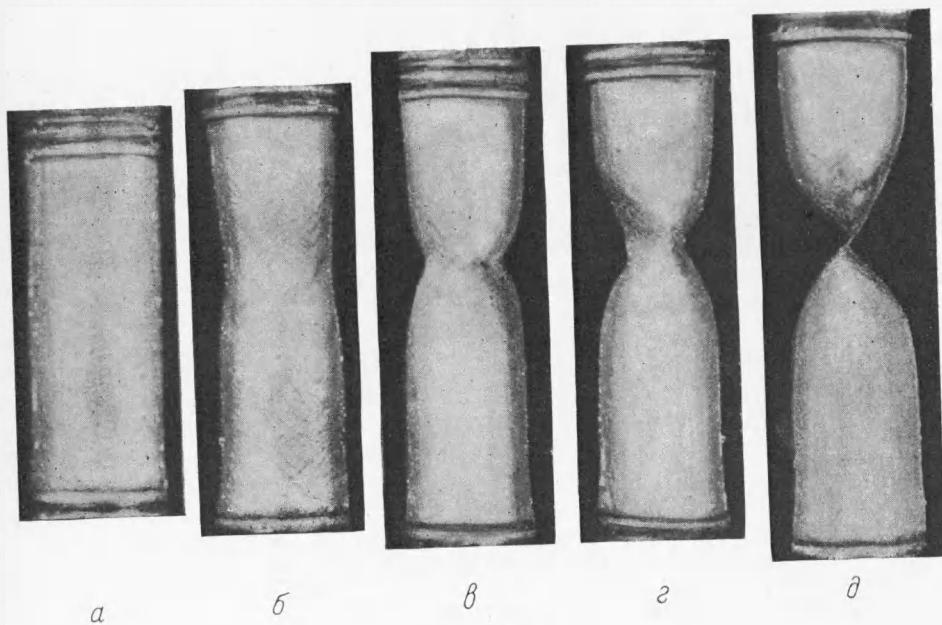


Рис. 2

Спектры испускания систем $\text{CdCl}_2 \cdot \text{PbJ}_2$, $\text{CdBr}_2 \cdot \text{PbJ}_2$ и $\text{CdJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2$ при оптическом возбуждении (см. рис. 1) представляют собой широкую полосу в области 500—700 м μ с максимумом ~ 620 м μ . Для $\text{CdCl}_2 \cdot \text{PbJ}_2$ и $\text{CdBr}_2 \cdot \text{TiCl}$ намечается слабая вторая полоса в области 400—500 м μ с максимумом ~ 450 м μ .

В связи с отсутствием коротковолновой полосы у фосфора $\text{CdJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2$ напрашивается сопоставление спектральных свойств рассматриваемых трех фосфоров с типом их кристаллических решеток: в то время как CdCl_2 и CdBr_2 кристаллизуются в ромбоэдрической системе, CdJ_2 образует кристаллы гексагонального типа (PbJ_2 имеет также гексагональную систему). Можно думать, что коротковолновая полоса свинца в фосфорах этого типа появляется лишь в случае его неизоморфного включения в решетку основания.

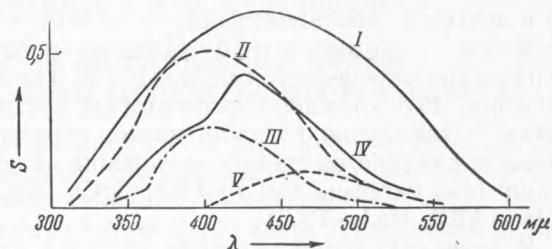


Рис. 2. Спектры испускания: I — $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$; II — $\text{SrCl}_2 \cdot \text{TiCl}$; III — $\text{BaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$; IV — $\text{BaBr}_2 \cdot \text{TiCl}$; V — $\text{BaJ}_2 \cdot \text{TiCl}$

Спектры испускания галлоидных солей Cd, активированных Mn, приводятся на рис. 1. Цвет свечения этих фосфоров ярко красный, характерный для фосфоров, активированных марганцем. Полоса испускания лежит в области от 600 м μ до границы видимого спектра, причем можно отметить, что, для систем $\text{CdCl}_2 \cdot \text{MnJ}_2$ и $\text{CdBr}_2 \cdot \text{MnJ}_2$ положения полос и максимумы совпадают, а для системы $\text{CdJ}_2 \cdot \text{MnJ}_2$ наблюдается значительный сдвиг в длинноволновую область.

На рис. 2 приводятся спектры испускания хлористых солей Ca, Sr, Ba, активированных TiCl. Спектр для всех трех систем состоит из одной полосы, в случае $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$ в области от 300 до 600 м μ с максимумом ~ 440 м μ , в случае $\text{SrCl}_2 \cdot \text{TiCl}$ в области от 320 до 500 м μ и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$ в области от 340 до 500 м μ . Максимумы для двух последних систем совпадают (около 400 м μ). Так как рассматриваемые основания кристаллизуются в решетках разного типа, трудно сделать какие-нибудь заключения о закономерностях в поведении спектров. При визуальном наблюдении цвет свечения всех трех фосфоров голубой. Нужно отметить большую ширину полосы у фосфора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$ (300 м μ), что представляет значительный интерес с некоторых точек зрения.

На рис. 2 даны также микрофотограммы спектров испускания систем $\text{BaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$, $\text{BaBr}_2 \cdot \text{TiCl}$, $\text{BaJ}_2 \cdot \text{TiCl}$. Спектры их состоят из одной полосы, причем максимум смещается в сторону длинных волн при переходе к более тяжелым анионам.

Были определены (ориентировочно) длинноволновые границы спектров возбуждения (см. табл. 1).

Таблица 1

Фосфор	λ , м μ	Фосфор	λ , м μ	Фосфор	λ , м μ
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{PbJ}_2$	275	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{MnJ}_2$	280	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$	265 (?)
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{PbJ}_2$	325	$\text{CdBr}_2 \cdot \text{MnJ}_2$	325	$\text{SrCl}_2 \cdot \text{TiCl}$	275
$\text{CdJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2$	410	$\text{CdJ}_2 \cdot \text{MnJ}_2$	365	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{TiCl}$	275

На основании этих данных можно полагать, что возбуждение происходит в основной решетке. Независимо от активатора (PbJ_2 или MnJ_2) длинноволновые границы возбуждения для CdCl_2 и CdBr_2 почти совпа-

дают. Некоторое отклонение для $\text{CdJ}_2 \cdot \text{MnJ}_2$, вероятно, объясняется тем, что максимум излучения расположен в инфракрасной области; из-за слабости видимого излучения кажущаяся граница возбуждения будет несколько смещена в коротковолновую область относительно истинной (в сторону высоких значений коэффициента поглощения).

Таким образом, совокупность всех спектральных характеристик позволяет сделать следующее заключение. Возбуждаются изученные фосфоры при поглощении света в основной решетке, т. е. фосфоры на основе галоидных солей металлов 2-й группы сходны по своим свойствам с сульфидными и другими типичными фосфорами и отличаются от щелочно-галоидных фосфоров, в которых возбуждающее поглощение обязано активатору. Испускание определяется активатором. На положение полосы испускания фосфора, обусловленной активатором, оказывает влияние решетка основания. В том случае, когда активатор вкраплен внутрь решетки основания, большое влияние на спектр испускания оказывает и катион и анион основания (см. системы $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{BaBr}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{BaJ}_2 \cdot \text{TlCl}$).

В случае слоистых решеток характер основания значительно меньше влияет на положение полосы испускания.

Для характеристики тех возможностей, которые открываются методикой сублимации для получения люминесцирующих экранов с высокими структурными качествами, приводим микрофотографии структуры фосфора $\text{CdJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2$, полученного в виде сублимат-фосфора (рис. 3 а) и обычным методом — осаждением из суспензии (рис. 3 б). На обеих фотографиях увеличение 60.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступило
4 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Д. Клемент, ДАН, 46, 295 (1945). ² Ф. Д. Клемент, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 411 (1945). ³ Ф. Д. Клемент, Вестн. Ленинградск. ун-в., № 4—5, 38 (1946). ⁴ Ф. Д. Клемент, ЖФХ, 21, 563 (1947). ⁵ К. Шалимова, Фотолюминесценция сублимат-фосфоров, Диссертация, ФИАН, 1952. ⁶ F. E. Williams, JOSA, 37, 302 (1947). ⁷ F. J. Studer, D. A. Cusano, A. H. Joung, ibid., 41, 559 (1951). ⁸ D. C. Reynold, C. S. Peet, A. E. Middleton, Phys. Rev., 86, 659 (1952). ⁹ Н. И. Иванова, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 748 (1951).