EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. V KÖIDE
TEHNILISTE JA FÜÜSIKALIS-MATEMAATILISTE TEADUSTE SEERIA. 1956, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ V
СЕРИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК. 1956, № 1

https://doi.org/10.3176/tech.phys.math.1956.1.01

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ И НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Ф. Д. КЛЕМЕНТ,
академик Академии наук Эстонской ССР

До недавнего времени методы изготовления кристаллофосфоров разрабатывались главным образом эмпирически и представляли собой набор рецептов, назначение отдельных операций в которых часто оставалось неясным. Вместе с тем в последний период все чаще появляются работы, в которых вопрос об условиях возникновения кристаллофосфоров рассматривается с точки зрения кристаллохимии и химической термодинамики. Тем самым и вопрос о методах изготовления фосфоров ставится на строго научную основу и все больше связывается с вопросом о самом строении центров люминесценции.

В настоящей статье подводятся итоги работ лаборатории автора по изучению условий возникновения и разработке методов изготовления кристаллофосфоров и сообщаются некоторые новые данные по этому вопросу.

Еще в 1935 году нами в совместной работе с А. Терениным ([1]) было установлено, что полученные возгонкой в вакууме системы, состоящие из слоя щелочно-галоидной соли и слоя тяжелого металла, в определенных случаях обнаруживают способность люминесцировать. Это явление послужило основой для дальнейшей работы в двух направлениях ([2, 3]). С одной стороны, был разработан новый метод изготовления кристаллофосфоров путем возгонки в вакууме исходных препаратов. Эти фосфоры были названы нами сублимат-фосфорами. С другой стороны, новый метод был использован для изучения условий возникновения кристаллофосфоров. В самом деле, приведение в контакт тонких (прозрачных) слоев основания и активатора в вакууме, т. е. в отсутствии какой-либо посторонней среды и без механического вмешательства, позволило в предельно чистых условиях наблюдать визуально или с помощью фотометрической или спектрографической установки сам ход возникновения фосфоров в процессе возгонки слоев и при их термической или иной обработке.

Как было установлено этими исследованиями, чем меньше ионный радиус активатора и чем больше постоянная решетки основания, тем легче возникает фосфор, т. е. тем меньший нагрев требовался для его образования. Для наиболее просторных решеток, например CsJ, при таком активаторе, как Tl, фосфор возникал без всякого дополнительного прогрева сразу после возгонки активатора на слой основания. Для систем, требовавших сравнительно небольшого прогрева, например 50—60° C, как для CsCl + TlCl, фосфор возникал и без прогрева в случае стояния в вакууме в течение некоторого времени (порядка 1 часа).

Уже на этой стадии наших исследований было с несомненностью констатировано, что первым этапом возникновения кристаллофосфоров, изготовляемых смешением твердых фаз основания и активатора, является диффузия активатора в основание. С этой точки зрения температурные условия возникновения фосфора являются в первую очередь условиями, обеспечивающими диффузию. Эти выводы нашей работы примкнули к взглядам Тиде и Вейсса ([4]), а также Риля и Ортмана ([5]).

Вместе с тем нами было показано, что при смешении исходных компонентов фосфора в молекулярно-дисперсной фазе (одновременная возгонка основания и активатора, когда кристаллизация слоя идет из смеси их паров) фосфоры возникают без дополнительного прогрева полученного слоя даже из некоторых таких систем, которые при последовательной возгонке компонентов требуют прогрева.

Выводы о процессах диффузии, сделанные при изготовлении фосфоров методом сублимации, были, естественно, распространены и на обычные методы. Было показано, что системы, в которых соотношение кристаллохимических параметров делает возможной диффузию активатора в основание уже при комнатной температуре, образуют фосфоры при смешивании и растирании исходных компонентов без всякого дополнительного прогрева. Так, уже в 1942 году ([2]) был открыт самый легкий из всех мыслимых методов изготовления кристаллофосфоров, заключающийся в простом смешении основания и активатора. Температурные условия возникновения разных фосфоров при смешении и растирании исходных компонентов оказываются сходными с условиями возникновения сублимат-фосфоров из тех же систем.

Однако методика сублимации, при которой процессы диффузии шли в условиях вакуума, позволила обнаружить интересное новое явление: влияние кислорода на эти процессы. Оказалось, что кислород (как атмосферный, так и чистый) способен сильно содействовать процессу диффузии активатора в основание. Для некоторых систем действие кислорода способно заменять последующий прогрев системы, давая такой же эффект ([2, 6, 7]). Было высказано предположение, что такая способность кислорода связана с его высокой электроотрицательностью. Последующее изучение влияния фтора на процессы диффузии в щелочно-галоидных кристаллах подтвердило такое предположение ([8]). В связи с такой способностью кислорода температурные условия изготовления фосфоров в атмосфере воздуха отличаются от условий их изготовления в вакууме.

Отметим, что еще Кутцельниг ([9]) наблюдал возникновение свечения системы $CdJ_2 \cdot PbJ_2$ при растирании ее в ступке. Однако он прошел мимо сути явления и выразил лишь удивление, что растирание, разрушающее ленардовские фосфоры, может содействовать возникновению фосфора.

После наших публикаций появлялись отдельные работы, в которых также отмечается возможность получения тех или иных отдельных фосфоров при простом смешении и растирании основания и активатора, однако без какого-либо выяснения причин этого явления и без установления общих его закономерностей ([10]).

Первоначальные исследования температурных условий возникновения фосфоров в зависимости от кристаллохимических характеристик компонентов фосфора и выяснение возможности «холодной» диффузии велись на щелочно-галоидных фосфорах. Позднее эти исследования были распространены и на галоидные соли металлов второй группы периодической системы ([11]).

С другой стороны, работа получила дальнейшее развитие в том отношении, что само понятие температуры возникновения было сформулировано более точно ([12]). В наших первых опытах мы фиксировали лишь тем-

пературу начала процесса возникновения, в то время как последующий прогрев при более высокой температуре значительно усиливал яркость получаемых фосфоров. Вместе с тем установление температуры начала возникновения из-за слабого и медленного нарастания яркости на начальных стадиях процесса было очень неточным. Было установлено, что яркость получаемого фосфора растет с температурой изготовления сначала очень медленно и затем в некотором интервале температур очень резко, а потом достигает насыщения. Дальнейшее повышение температуры изготовления часто сильно ухудшает качество фосфора. Естественно было назвать температурой возникновения фосфора ту температуру, при которой яркость растет с наибольшей скоростью, т. е. которая соответствует средней точке на прямолинейном участке кривой нарастания яркости.

Таким методом была установлена температура возникновения целого ряда фосфоров на основе щелочно-галоидных солей и галоидных солей металлов второй группы. Обнаружилась простая, но важная закономерность: для всех систем, которые способны образовывать твердые растворы в широком интервале концентраций, отношение абсолютной температуры возникновения к температуре плавления основания была величина постоянная, а именно 0,52 с точностью до 2% *.

Как известно, Тамман ввел понятие температуры разрыхления решетки, т. е. возникновения такого ее состояния, когда силы связи в решетке значительно ослабевают, начинается интенсивный процесс самодиффузии частиц решетки и явление спекания. По Тамману, эта температура разрыхления для солей составляет 0,57 от абсолютной температуры плавления.

Таким образом, было установлено, что температура возникновения фосфора близко связана с температурой разрыхления решетки, при которой и начинается интенсивный процесс диффузии активатора.

Для фосфоров с плохо смешивающимися, т. е. неизоморфными, основанием и активатором температура возникновения в указанном выше смысле значительно превышает температуру разрыхления.

Повидимому, это надо связать с тем, что у этих фосфоров при температуре разрыхления еще практически отсутствует смешиваемость, которая возникает лишь при более высоких температурах.

С другой стороны, тот факт, что заметная диффузия в галоидных основаниях начинается уже при сравнительно низких температурах, свидетельствует, повидимому, о том, что при этих температурах диффузия осуществляется главным образом в неглубокий поверхностный слой основания, что соответствует и данным спектральных наблюдений.

Рентгенографические исследования показали, что в этих фосфорах активатор замещает катион основания в узле решетки. Энергия замещения для таких систем, как, например, $KCl \cdot Tl$, составляет величину порядка 0,25 эв. Так как при растирании смесей KCl и $TlCl$ возникновение фосфора начинается уже при комнатных температурах, нужно полагать, что встройка активатора происходит преимущественно в пустые катионные узлы, увеличению числа которых сильно содействует растирание.

Если для возникновения фосфора такую существенную роль играет разрыхление решетки, то можно было ожидать, что в точке полиморфного превращения основания, когда также происходит разрыхление решетки, должно наблюдаться заметное усиление встройки активатора. Действительно, у таких оснований, как NH_4NO_3 и Na_2SO_4 при Tl в качестве активатора, наблюдалось резкое усиление интенсивности свечения при тем-

---

* При этом температура плавления активирующей соли должна быть ниже температуры плавления основания.

пературах предварительного прогрева, близких к точке полиморфного перехода.

Известно, что температура эвтектики может быть значительно ниже температуры плавления компонентов. Можно ожидать, что и фосфор, изготовляемый на основе такой эвтектики, будет возникать при более низкой температуре, чем фосфор, изготовляемый на основе каждого из компонентов эвтектики. Действительно, температура возникновения фосфора $(NaBr \cdot CdBr_2) \cdot Pb$ оказалась примерно на 150° ниже температуры возникновения фосфоров на основе чистых компонентов (температура эвтектики этой системы на 200° ниже, чем температура плавления более легкоплавкого компонента).

Такое влияние примесей, снижающих температуру плавления, а вместе с тем и разрыхления основания, нужно учитывать при объяснении роли плавней, добавление которых облегчает возникновение фосфоров.

На более раннем этапе нашей работы мы отметили, что температура возникновения фосфора при фиксированном активаторе повышается с уменьшением постоянной решетки основания. В большинстве случаев меньшему значению постоянной решетки соответствует более высокая температура плавления. Оказалось, что в тех случаях, когда в гомологических рядах оснований параллелизм между изменением постоянной решетки и температурой плавления нарушается (например, в ряду $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$), температура возникновения фосфора определяется температурой плавления основания, а не постоянной решетки ([12]).

Во всех ранее изложенных опытах заключение о процессе диффузии активатора в основание делалось косвенно, по появлению самой способности свечения и по характеру зависимости температуры возникновения от параметров основания и активатора и от времени. В последнее время были предприняты опыты по непосредственному прослеживанию диффузии и по определению ее глубины в зависимости от кристаллохимических параметров компонентов фосфора ([13]).

Из выращенного по методу Киропулоса монокристалла KCl или NaCl выкалывался кусок с правильной плоской поверхностью. На эту поверхность возгонкой в вакууме наносился слой активатора (хлористые соли Tl, Pb, Ag, Cu). Затем кристалл прогревался в течение некоторого времени при определенной температуре, причем поверхность кристалла со слоем активатора во избежание испарения последнего плотно прикрывалась другим куском того же кристалла. После этого из основного кристалла параллельно поверхности со слоем активатора выкалывались тончайшие пластинки (толщиной около 0,1 мм). Так как внедрение активатора в решетку, ведущее к возникновению фосфора, сопровождается также появлением характерной для активатора полосы поглощения, а значение коэффициента поглощения однозначно определяет концентрацию активатора, то промеры поглощения в последовательном ряду отдельных пластинок давали полную картину процесса диффузии и возможность вычисления соответствующих постоянных в зависимости от параметров основания и активатора.

Было обнаружено, что активатор в указанных условиях способен диффундировать на значительную глубину, порядка нескольких миллиметров. Оказалось, что глубина диффузии при фиксированном основании тем больше, чем меньше ионный радиус диффундирующего иона, а при фиксированном активаторе тем больше, чем больше ионные радиусы элементов основания. Этим было установлено, что для глубины диффузии при достаточно высокой температуре существенен не изоморфизм основания и активатора, а наибольшее значение отношений ионных радиусов элементов основания и активатора.

Вместе с тем нами было установлено, что изоморфизм основания и активатора существенен не только с точки зрения смешиваемости основания и активатора, но и для значения оптимальных концентраций, связанных с явлениями концентрационного тушения. Уже из литературных данных известно, что оптимальные концентрации во многих изоморфных системах значительно выше, чем в сходных неизоморфных (сравни, например, $ZnS \cdot Mn$ и $ZnS \cdot Cu$, а также $Al_2O_3 \cdot Cr$ и $Al_2O_3 \cdot Mn$). Резкая зависимость оптимальной концентрации от степени изоморфизма основания и активатора была установлена нами для аммонийных фосфоров ([14, 15]).

Этот вопрос представляется очень существенным. В простейшем случае при плохой смешиваемости основания и активатора оптимальная концентрация может определяться тем, что большие концентрации вообще не включаются в решетку основания. Удалось показать ([16]), что в некоторых случаях избыточный (сверх оптимальной концентрации) активатор оказывает тушащее действие вследствие того, что, не включившись в решетку или выпав из нее в случае возникновения при высокой температуре пересыщенного твердого раствора, он поглощает возбуждающую, а иногда частично и излучаемую радиацию.

Однако несомненно, что в ряде случаев оптимальная концентрация лежит ниже предела смешиваемости, так что вопрос о влиянии степени изоморфизма на концентрационное тушение требует еще разрешения. Некоторые соображения по этому вопросу нами уже были высказаны ([14]), но они не могут считаться универсальными.

В наших работах по изучению процессов диффузии при возникновении фосфоров неоднократно отмечалось, что растирание смесей основания и активатора сильно содействует возникновению фосфора. Между тем хорошо известно, что растирание многих фосфоров ведет к тушению свечения. В чем причина такого противоположного действия растирания в разных случаях?

Растирание смесей основания и активатора оказывает содействие возникновению фосфора в случае изоморфизма, когда диффузия активатора в основание и образование твердого раствора начинается уже при сравнительно низких температурах. Мы высказали мысль, что тушение при растирании связано с распадом пересыщенных твердых растворов в случае плохого изоморфизма, т. е. плохой смешиваемости основания и активатора. Еще в работе ([12]) было обращено внимание на то, что при плохой смешиваемости компонентов фосфоры, получаемые при высокой температуре, могут представлять собой и пересыщенные твердые растворы, способные распадаться со временем.

Была предпринята работа по проверке этого предположения ([17]). Нужно было установить, что тушение при растирании наблюдается именно при плохой смешиваемости основания и активатора и что оно связано с выпадением активатора, т. е. уменьшением его концентрации. Для контроля за изменением концентрации активатора мы использовали явление концентрационного перераспределения интенсивностей спектральных полос испускания, известное для ряда щелочно-галоидных фосфоров. Выбранная методика предопределила и объекты исследования: $KCl \cdot AgCl$, $NaCl \cdot TlCl$, $KCl \cdot TlCl$, $NaCl \cdot AgCl$. Первые два фосфора образованы из плохо смешивающихся компонентов, остальные два из хорошо смешивающихся. Наши опыты показали, что тушение при растирании наблюдается лишь в фосфорах из плохо смешивающихся компонентов и сопровождается значительным уменьшением концентрации активатора. Если фосфор после его изготовления при высокой температуре (близкой к температуре плавления) был медленно остужен или после быстрого

охлаждения, вызвавшего его закалку, вновь слегка прогрет при температуре около 130° (отожжен), то последующее растирание вызывало лишь небольшое тушение свечения. Также и из литературных данных известно, что, например, фосфоры ZnS · Cu и ZnS · Ag, состоящие из плохо смешивающихся компонентов, тушатся при растирании значительно сильнее, чем, например, ZnS · Mn или силикатные фосфоры, состоящие из хорошо смешивающихся компонентов.

Таким образом, выясняется, что растирание фосфоров является фактором, содействующим установлению состояния, равновесного при данной температуре. В случае достаточно изоморфных компонентов, твердые растворы из которых устойчивы при данной температуре, растирание содействует возникновению твердого раствора. В случае пересыщенного твердого раствора, полученного из плохо смешивающихся компонентов при высокой температуре и закалке, растирание ведет к распаду раствора, т. е. к тушению.

Эти результаты разъясняют не только природу тушения при растирании, но и значение быстрого и медленного охлаждения фосфоров после их изготовления.

Наряду с выяснением условий возникновения фосфоров наша лаборатория работала и над методами их изготовления. Явление возникновения фосфоров при возгонке в вакууме исходных препаратов было использовано для разработки нового метода изготовления тонкослойных люминесцирующих экранов с высокими структурными качествами, в частности с высокой разрешающей способностью. Разрабатывались разные технические варианты изготовления этих так называемых сублимат-фосфоров. Примененный первоначально к щелочно-галоидным фосфорам, этот метод позднее был распространен и на такой класс фосфоров, как галоидные соли металлов второй группы ([18]). Были разработаны методы получения многослойных полупрозрачных экранов, отдельные слои которых, возбуждаясь в разных областях спектра, различались по цвету свечения.

Высокие структурные качества сублимат-фосфоров позволили провести на них не только описанные выше исследования по условиям возникновения фосфоров, но и изучить ряд спектральных проблем, в частности природу спектров возбуждения ряда систем ([19, 20]).

Вслед за нашей лабораторией работы над сублимат-фосфорами стали проводиться и другими авторами. Известен, в частности, целый цикл исследований, проведенных К. Шалимовой и ее сотрудниками (подытоженных в работе ([21])), а также несколько работ иностранных авторов ([22]). Предложенный нами термин «сублимат-фосфоры» прочно вошел в советскую специальную литературу вплоть до учебников физики ([23]).

Тем более странным является то обстоятельство, что в некоторых странах до сих пор продолжается выдача патентов на этот метод изготовления фосфоров ([24]).

Описанный нами ([13]) метод получения монокристаллических фосфоров путем возгонки активатора на монокристалл основания, использованный для исследования диффузии, представляет также технический интерес. Он позволяет получать тонкие прозрачные пластинки фосфора с высокой концентрацией активатора, что невозможно при выращивании монокристаллов, например, по методу Киропулоса.

Способ получения фосфоров путем «холодной диффузии», т. е. путем простого смешения и растирания основания и активатора, с небольшим добавочным прогревом в некоторых случаях, тоже стал распространенным методом быстрого и легкого получения целого ряда кристаллофосфоров, используемых для исследовательских, учебно-демонстрационных и практических целей.

Результаты работ нашей лаборатории приводят нас к следующим основным физическим выводам:

1. Активированные кристаллофосфоры представляют собой твердые растворы. Создание твердого раствора является необходимым, хотя и недостаточным условием возникновения кристаллофосфора (не все твердые растворы люминесцируют).

2. С этой точки зрения все приемы изготовления активированных кристаллофосфоров можно разбить на две группы. Одна из них характеризуется тем, что в ходе изготовления фосфора оба компонента (основание и активатор) приводятся в такое состояние (жидкое или парообразное), которое обеспечивает равномерное молекулярно-дисперсное распределение активатора по всему объему основания с последующей кристаллизацией этой системы (получение фосфоров из расплава смеси основания и активатора, совместное осаждение из раствора основания и активатора, кристаллизация сублимат-фосфоров из смеси паров основания и активатора, распределение активатора по объему основания в ходе химической реакции, ведущей к образованию основного вещества).

Другая группа приемов основана на том, что частицы активатора должны извне проникнуть в кристаллы основания, т. е. должна произойти диффузия в твердой фазе. К этой группе приемов относятся методы изготовления большинства обычных фосфоров (в частности «фосфоров Ленарда»), когда за счет прокалки смеси исходных компонентов при определенной температуре достигается достаточно интенсивная диффузия.

3. При прочих равных условиях диффузия активатора в основание идет тем легче, чем меньше ионный радиус диффундирующей частицы по отношению к ионным радиусам элементов, образующих решетку основания, и чем меньше силы связи в обеих решетках. При благоприятном сочетании этих факторов заметная диффузия может начинаться уже при комнатных температурах, что делает возможным изготовление соответствующих фосфоров путем простого смешения исходных компонентов.

4. Наиболее вероятный механизм диффузии в щелочно-галоидных кристаллах при невысоких температурах есть «дырочная» диффузия, обусловленная существованием в кристалле пустых узлов. Растирание смеси основания и активатора содействует более интенсивной диффузии не только за счет более полного перемешивания, увеличения удельной поверхности и улучшения соприкосновения кристалликов основания и активатора, но также за счет увеличения числа пустых узлов решетки основания.

5. Интенсивный процесс диффузии активатора в основание начинается при температурах, близких к температуре разрыхления решетки основания (температуры разрыхления решеток активаторов, являющихся обычно более легкоплавкими веществами, лежат в более низкой области).

6. Равновесные концентрации активатора определяются степенью изоморфизма основания и активатора. Неизоморфные, плохо смешивающиеся компоненты допускают образование фосфоров лишь с низкими концентрациями активатора. Прокалка при высоких температурах может вести к образованию пересыщенных твердых растворов с концентрациями, значительно превышающими равновесные при комнатной температуре.

7. Растирание фосфоров, представляющих собой пересыщенные твердые растворы, ведет к распаду этих растворов и к ослаблению яркости. В этом заключается, повидимому, механизм тушащего действия раздробления в некоторых фосфорах.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22 XII 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Теренин и Ф. Клемент, Acta physicochim. URSS, **1**, 941, 1935. Ученые записки ЛГУ, сер. физич., вып. 1, 73, 1935.
2. Ф. Клемент, Диссертация, ЛГУ, 1942.
3. Ф. Клемент, Comptes Rendus (Doklady), URSS, **46**, 270, 1945. ДАН СССР, **46**, 295, 1945. Изв. АН СССР, сер. физич., **9**, 411, 1945.
4. E. Tiede, E. Weiss, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **65**, 364, 1932.
5. N. Riehl, H. Ortmann, Zschr. f. Phys. Chem., **188**, 109, 1941.
6. Ф. Клемент, Вестник ЛГУ, № 4—5, 38, 1946.
7. Ф. Клемент, Журнал физ. хим. **21**, 563, 1947.
8. Ф. Клемент, А. Малышева, И. Нилова и А. Соловьева, Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, вып. 4, 1956.
9. A. Kutzelnigg, Angew. Chem., **49**, 267, 1936.
10. E. Hirschlaff, P. Pringsheim, Journ. Chem. Phys., **16**, 241, 1948.
11. Ф. Клемент и Н. Иванова, Журнал физ. хим., **25**, 869, 1951.
12. Н. Иванова, Изв. АН СССР, сер. физич., **15**, 748, 1951.
13. Ф. Клемент, Ч. Лущик и Н. Лущик, Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, вып. 1, 72, 1955.
14. Ф. Клемент, Изв. АН СССР, сер. физич., **15**, 651, 1951.
15. А. Паэ, Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, вып. 4, 1956.
16. Н. Иванова, Диссертация, ЛГУ, 1952.
17. Ф. Клемент и Р. Гиндина, Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, вып. 4, 1956.
18. Ф. Клемент и А. Малышева, ДАН СССР, **96**, 465, 1954.
19. А. Малышева, Изв. АН СССР, сер. физич., **18**, 685, 1954.
20. Ф. Клемент и А. Малышева, Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, вып. 1, 44, 1955.
21. К. Шалимова, Диссертация, Физич. инст. АН СССР, 1952.
22. F. Williams, JOSA, **37**, 302, 1947.
    F. Studer, D. Cusano, A. Young, JOSA, **41**, 559, 1951.
    D. Reynold, C. Peet, A. Middletow, Phys. Rev., **86**, 659, 1952.
    W. Parkinson, F. Williams, Journ. Chem. Phys., **18**, 535, 1950.
23. С. Фриш и А. Тиморева, Курс общей физики, т. III, Москва — Ленинград, 1951.
24. Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H. 886637, 17. 08. 53. (Deutschland).

KRISTALLFOSFOORIDE MOODUSTUMISPROTSESSID JA MÕNED VALMISTAMISMEETODID

F. KLEMENT,
Eesti NSV Teaduste Akadeemia akadeemik

Resümee

Artiklis esitatakse autori poolt juhitava laboratooriumi kollektiivi töö tulemused kristallfosfooride moodustumisprotsesside ja mõnede uute valmistamismeetodite kohta. Nende uurimuste alusel arendatakse väidet, et aktiveeritud kristallfosfoorid kujutavad enesest tahkeid lahuseid ning harilike valmistamisviiside puhul on nende tekkimise esimeseks etapiks aktivaatori difundeerumine põhiaine kristallvõresse. Sellest lähtudes vaadeldakse fosfooride tekkimise temperatuurilisi tingimusi ja näidatakse viimaste sõltuvust põhiaine ja aktivaatori kristallo-keemilistest parameetritest. Rida fosfoore tekib juba põhiaine ja aktivaatori lihtsal segamisel toatemperatuuri juures. Hästisegunevate komponentide puhul algab intensiivne difusiooniprotsess võre kobestumise temperatuuri juures. Kirjeldatakse põhiaine makroskoopilistes kristallides aktivaatori difusiooni uurimise uut meetodit. Meetod seisneb aktivaatori sublimeerimises põhiaine kristalli pinnale, kristalli edasises kuumutamises ja kristalli lõhestamisel saadud üksteisele järgnevate õhu-

keste kihtide neeldumise mõõtmises aktivaatori neeldumisribas. Näidatakse, et mõnede kristallfosfooride helenduse kustumine nende peenendamisel on seotud halvasti segunevate komponentide väljasadestamisega üleküllastunud tahkest lahusest.

Iseloomustatakse selliseid uusi fosfooride valmistamise meetodeid nagu lähtepreparaatide sublimeerimine vaakuumis (sublimaatfosfoorid), tahkes faasis olevate komponentide lihtne segamine ja aktivaatori sublimeerimine põhiaine monokristalli pinnale.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Füüsika ja Astronoomia Instituut

Saabus toimetusse
22. XII 1955

AN INVESTIGATION OF PHOSPHOR FORMATION PROCESSES AND SOME METHODS OF PREPARATION OF PHOSPHORS

F. KLEMENT,
Member, Academy of Sciences of the Estonian SSR

Summary

This article reviews the work of a laboratory directed by the author in the field of research on various processes of phosphor formation and some new methods of phosphor preparation. These investigations show that activated phosphors are solid solutions and that the first stage in their formation under ordinary conditions of preparation is the diffusion of the activator in the lattice of the host crystal. Temperature conditions for the formation of phosphors are then dealt with. These conditions are dependent on the correlation of the crystallo-chemical parameters of host crystal and activator. A number of phosphors may originate in the simple mixing of host crystals and activators at room temperature. An intensive diffusion process in the case of intimately-mixing components begins at a lattice-agitating temperature. A new method is described of investigating the diffusion of activators in monocrystals by means of sublimation of the activator on the surface of the host crystal, heating of the latter, and measurement of the absorption coefficient in the activator band for subsequent layers of the crystal, which is split into thin plates. It is shown that the quenching of some phosphors when in a state of decomposition is connected with the dissociation of the saturated solid solutions formed from badly-mixing components such as these phosphors.

A description is given of such new methods of mixing phosphors as the sublimation in vacuo of initial preparations (sublimate phosphors), the simple mixing of components in a solid phase, the sublimation of an activator on the surface of a host crystal.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Physics and Astronomy

Received
Dec. 22, 1955