

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Н. А. ГОРБАЧЕВА

„Фотолуминофоры на основе фосфатов кадмия“

Автореферат
диссертации, представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук,
профессор М. А. КОНСТАНТИНОВА

Москва — 1958

40940-
Авт.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Н. А. ГОРБАЧЕВА

„Фотолюминофоры на основе фосфатов кадмия“

Автореферат
диссертации, представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук,
профессор М. А. КОНСТАНТИНОВА

Москва—1958

«ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАДМИЯ»

В резолюции 20-го Съезда КПСС указывается на необходимость увеличить в шестой пятилетке производство люминесцентных ламп в 10—15 раз; помимо увеличения количества выпускаемых ламп, необходимо повысить и их качество. Повышение качества люминесцентных ламп тесно связано с усовершенствованием применяемых люминофоров.

По нашему представлению люминофоры с гетеродесмической структурой—это твердые кристаллохимические системы, в которых небольшая часть катионов основной решетки замещена инородными ионами—ионами активатора. С этой точки зрения получение кристаллофосфора представляет химическую задачу синтеза требуемых кристаллохимических систем. В этом аспекте задача химии люминофоров заключается в изучении вещества кристаллофосфоров и установлении тех основных его особенностей, от которых зависят их люминесцентные свойства. Вторая задача химии люминофоров—синтез различных кристаллофосфоров и вытекающее отсюда требование уточнения для каждой группы люминофоров условий их получения. Для выяснения этих вопросов мы избрали класс фосфатов и поставили своей задачей изучить, какое влияние на свойства получаемых люминофоров, оказывают изменения, происходящие в самом фосфате, в зависимости от условий осаждения.

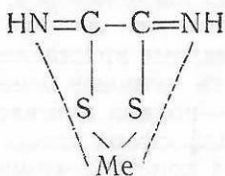
1. Мы выбрали в качестве объекта исследования фосфаты кадмия. Фосфаты кадмия, как объект исследования удобны тем, что на их основе могут быть приготовлены яркие фотолюминофоры с одним активатором марганцем и притом прокалкой, осу-

ществляемой на воздухе, в то время как при синтезе других фосфатных люминофоров возникают осложняющие моменты, мешающие установить каким из условий вызвано изменение люминесцентных свойств. К этим осложняющим моментам относятся: летучесть активаторов при температуре прокалики люминофора, наличие двух активаторов, необходимость двух и трехкратной прокалки, а также проведение ее в восстановительной атмосфере.

II. Как известно, люминесцентные свойства получающихся кристаллохимических систем сильно зависят от степени чистоты исходных препаратов, поэтому при проведении данного исследования необходимо было уделить должное внимание очистке исходных веществ.

У ламповых люминофоров требования к чистоте исходных материалов не столь жестки, как в случае цинксульфидных люминофоров, во многих случаях допускаются примеси тяжелых металлов до 10^{-4} г металла/г основания.

Для очистки исходного сырья мы применяли как обычные методы, например, осаждение сероводородом, аммиаком и др., так и специальные, например, пользовались методом осаждения солей тяжелых металлов рубеоноводородной кислотой, образующей с ними, выпадающие в осадок внутрикомплексные соли.



Нами были очищены до требуемой чистоты растворы сульфата кадмия, двузамещенного фосфата аммония, хлористого кальция и хлористого бария.

В отдельных случаях, когда возникала необходимость более тщательной очистки растворов сульфата кадмия, от примеси марганца, мы применяли методику основанную на адсорбции марганца на свежесажженной перекиси свинца, получаемой при гидролизе соли $(\text{NH}_4)_2 \text{PbCl}_6$, специально синтезированной нами для этой цели. Проверка на чистоту проводилась аналитическими реакциями: на железо с роданидом аммония, на свинец с дитизином, на медь по реакции окисления перекисью водорода фенолфталеина в фенолфталеин, в которой медь играет роль катализатора.

Обнаружить примесь марганца в количестве 10^{-7} г марганца на г основания, оказалось возможным при применении люминесцентного метода, отличающегося, как известно, большой чувствительностью; в данном случае, реакция основана на наблюдении послесвечения, прокаленного фосфата кадмия, возникающего уже в присутствии следов марганца.

III. В литературе отсутствуют конкретные сведения относительно осаждения индивидуальных фосфатов кадмия, некоторые из имеющихся данных противоречивы, имеются указания на существование фосфатов кадмия: $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CdHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Представлялось необходимым выяснить, какие фосфаты и при каких условиях выпадают в осадок, если в качестве исходных веществ используются сульфат кадмия и двузамещенный фосфат аммония.

Выяснение условий осаждения и характера получающегося осадка осложняется тем, что по своим химическим реакциям, вышеприведенные фосфаты, между собой сходны; поэтому идентификация и определение степени индивидуальности фосфата без проведения сложных количественных определений не представляются возможными.

В предварительных опытах нами было найдено, что для установления тождества и различия выпадающих при осаждении фосфатов может быть использован дифференциальный термический анализ.

Осадки фосфатов кадмия получались следующим образом: 10% раствор двузамещенного фосфата аммония малыми порциями при постоянном помешивании добавляется к раствору сульфата кадмия. В зависимости от количества добавленного фосфата аммония устанавливаются определенные ионные равновесия, которые определяют как характер осадка, так и pH среды над осадком. Растворы с осадками выдерживались при комнатной температуре в течение 2-х часов, затем осадки отфильтровывались и промывались до полного удаления сульфат иона и высушивались при температуре 100°C .

Мы получили 12 осадков фосфатов кадмия при pH конечного раствора над осадком от 3 до 8. Осаждение проводилось как из растворов комнатной температуры (t° осаждения 20°C), так и из раствора сульфата кадмия нагретого до кипения (температура осаждения 80°C).

Полученные осадки фосфатов кадмия изучались методами анализа — химических качественного и количественного, термографического и рентгенографического, кроме того были сняты

микрофотографии осадков. Из всех осадков были приготовлены кристаллофосфоры и исследованы их люминесцентные свойства.

Термограммы осадков снимались на дневном регистрирующем пирометре академика Н. С. Курнакова с применением термопары платина — платинородий. Скорость нагревания была 5° в минуту. В работе использовались навески фосфатов от 0,2 г до 0,3 г. Эталон Al_2O_3 брался в количестве 0,5 г.

Дебаграммы снимались с использованием камеры РКУ-86 на железном антикатоде без фильтра, время экспозиции было 70—80 часов.

Количественное определение содержания фосфора в осадке проводилось методом перевода его в пирофосфат магния после выделения фосфоромолибдата аммония. Для качественного определения аммиака использована реакция с реактивом Несслера.

В осадке фосфата кадмия, полученном при $pH=5$ (t° осаждения 20°), количественное определение содержания кадмия проводилось полярографическим методом с использованием визуального полярографа Гинцветмета.

Микрофотографии снимались при увеличении в 300 раз с помощью специальной насадки на окуляр микроскопа.

На основании проведенных анализов — термографического, рентгенографического, качественного и количественного, и снятых микрофотографий мы пришли к следующим выводам:

1) для быстрой оценки степени индивидуальности осаждаемых фосфатов кадмия, с успехом может быть применен термографический анализ;

2) при добавлении двузамещенного фосфата аммония к раствору сульфата кадмия, только при определенных условиях осаждения, выпадают индивидуальные фосфаты, а не их смеси.

Этими индивидуальными фосфатами являются следующие три: $CdNH_4PO_4 \cdot nH_2O$; $Cd_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$; $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 2CdHPO_4 \cdot nH_2O$ каждый из них характеризуется типичной кривой нагревания:

1) $CdNH_4PO_4 \cdot nH_2O$ образуется при добавлении двузамещенного фосфата до $pH=8$ (температура осаждения $20^{\circ}C$), на кривых нагревания имеются эндотермический эффект при $t^{\circ} 180^{\circ}C$ и экзотермические эффекты при $t^{\circ} -335^{\circ}C$ и $460^{\circ}C$.

2) $Cd_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ образуется при добавлении двузамещенного фосфата аммония до pH от 3 до 7 (температура осаждения $80^{\circ}C$); экзотермические эффекты на кривых нагревания отсутствуют; характерен эндотермический эффект при $t^{\circ} 275-300^{\circ}$.

3) $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 2CdHPO_4 \cdot nH_2O$ образуется при добавлении двузамещенного фосфата аммония до $pH=5$ (температура осаждения $20^\circ C$); на кривых нагревания сохраняются эндотермические эффекты характерные для $Cd_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, но кроме того обнаруживается хотя и небольшой, но типичный экзотермический эффект при $t^\circ 540^\circ C$.

Из всех 12 осадков были приготовлены кристаллофосфоры; сравнение яркости их люминесценции показало, что люминофоры синтезированные из осадков, представляющих смеси, были менее ярки.

Детально изучались люминесцентные свойства люминофоров, полученных с активатором хлористым марганцем из трех индивидуальных фосфатов.

IV. Из указанных осадков, без каких либо других добавок прокалкой с активатором марганцем были получены люминофоры $Cd_2P_2O_7 \cdot Mn$, $Cd_3(PO_4)_2 \cdot Mn$ и $5CdO \cdot 2P_2O_5 \cdot Mn$. Для них исследованы спектры излучения, яркость свечения, затухание люминофоров и их термическое высвечивание.

Распределение энергии в спектре излучения измерялось на фотоэлектрической установке с универсальным монохроматором УМ-2 и фотоэлектрическим множителем ФЭУ-19. Люминофоры возбуждались светом с длиной волны 2537 \AA . Характер получающегося фосфата очень мало влияет на спектральный состав излучения люминофоров с активатором марганцем.

Спектр излучения люминофора $Cd_3(PO_4)_2 \cdot Mn$ сдвинут в сторону более коротких длин волн по сравнению со спектром излучения люминофора $Cd_2P_2O_7 \cdot Mn$. Спектр излучения люминофора $5CdO \cdot 2P_2O_5 \cdot Mn$ сходен со спектром излучения люминофора $Cd_3(PO_4)_2 \cdot Mn$.

Сравнительное измерение яркости люминофоров, проводилось на фотометре ФМ-2, при возбуждении бактерицидной лампы с фильтром УСФ-1 За эталон был принят люминофор на основе $5CdO \cdot 2P_2O_5 \cdot Mn$ с концентрацией $Mn \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \text{ г. Mn}}{\text{г. основан.}}$

Показано, что относительная концентрация для всех трех типов люминофоров $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ г Mn/г основания}$.

Оказалось, что яркость сильно меняется в зависимости от характера осадка на основании которого изготовлен люминофор. При сравнении яркости люминофоров при оптимальной концентрации активатора наиболее яркий люминофор получается на основе $5CdO \cdot 2P_2O_5$. Кривые затухания люминофоров снимались на саморегистрирующей фотоэлектрической установке Л. А. Винокурова. Люминофор возбуждался светом лампы низ-

кого давления в течение 10 минут. Затухание измерялось с помощью ФЭУ-19, перед которым для выделения оранжево-красной полосы ставился светофильтр Og—3. При выключении возбуждения затухание люминесценции регистрировалось на фотобумаге, а затем рассчитывалась кривая затухания.

Из рассмотрения кривых видно, что затухание для всех исследованных образцов носит обычный гиперболический характер. Однако, люминофоры различаются по длительности затухания, медленнее других затухает люминофор $Cd_2P_2O_7 \cdot Mn$.

Измерение кривых температурного высвечивания осуществлялось в печи с кварцевым окошком, через которое проводилось возбуждение и измерение яркости люминофора с изменением температуры. Температура образца измерялась термопарой медь-константан, помещенной в образец. Люминофор возбуждался нефильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы низкого давления в течение 15 минут; по прекращении возбуждения люминофор выдерживался в темноте 10 минут. Температура изменялась от $30^\circ C$ до $300^\circ C$ с постоянной скоростью 5° в минуту. Интенсивность свечения образца измерялась с помощью ФЭУ-19. Показано, что типы фосфатных люминофоров отчетливо различаются по кривым температурного высвечивания. Наибольшая световая сумма запасается у люминофора $Cd_2P_2O_7 \cdot Mn$.

Как видно из полученных экспериментальных данных, на свойствах получающихся люминофоров сильно сказываются различия структур отдельных образцов, а образование того или иного фосфата зависит от условий осаждения, поэтому при синтезе люминофоров на основе фосфатов кадмия, необходимо строго учитывать структурные особенности этих соединений и соответственно подбирать условия их получения. В важности предварительного детального изучения условий осаждения фосфатов мы окончательно убедились, когда на основе полученных нами данных общего характера, мы смогли повысить яркость люминофора $Cd_3(PO_4)_2NaF \cdot Mn$ на 20% и люминофора $Cd_3(PO_4)_2Pb$ на 50%; над этими люминофорами мы уже много работали и не видели возможностей их улучшить.

V. Некоторые из люминофоров, синтезированных нами на основе фосфатов кадмия, представляли определенный интерес. Таковы:

- 1) ортофосфат кадмия активированный марганцем с желтым цветом свечения и инерционными свойствами. Он интересен тем, что за 1/50 сек теряется в яркости не более 10%, у него срав-

нительно неглубокие локальные уровни, на которых запасается относительно большая световая сумма;

2) интересно отметить, что помимо люминофора $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{Mn}[\text{Cl}]$, инерционными свойствами обладает и люминофор, синтезированный на том же основании, но с активатором свинцом, цвет свечения его голубой.

3) люминофор на основе $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, активированный марганцем и с 10% NaF (по весу), обладает при розовом цвете свечения большой яркостью.

VI. Особое место среди синтезированных нами люминофоров занимает $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{Mn} \cdot \text{Pb}$; изучение его необычных свойств привело нас к некоторым выводам относительно структуры центров в нем. У этого люминофора было обнаружено постепенное изменение цвета свечения во время возбуждения, а также «вспышка» в момент повторного возбуждения.

Экспериментально подтверждено высказанное Антоновым-Романовским предложение о том, что наблюдаемая «вспышка» обуславливается высвечивающим действием самого возбуждающего света, который интенсивно выбрасывает электроны с некоторых определенных уровней локализации; во время возбуждения фосфора уровни эти в отличие от других, остаются незаполненными; по прекращении же возбуждения на них удерживаются электроны, освобождающиеся тепловым путем с других уровней. При повторном возбуждении локализованные электроны вновь выбрасываются и в результате разгорается «вспышка». Для появления «вспышки» необходимо, чтобы люминофор перед началом вторичного возбуждения находился в темноте.

На основании проведенного детального исследования сделан вывод, что особенности эти обусловлены тем, что свинец и марганец образуют, по-видимому, сложные центры свечения, замещающая кадмий в соседних или близко расположенных друг от друга узлах кристаллической решетки; это подтверждается и тем, что в люминофоре создаются новые уровни локализации, которых нет в люминофорах, активированных одним марганцем или одним свинцом.

VII. Интересная зависимость цвета свечения от температуры прокалики обнаружена у люминофора $5\text{CdO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mn}$: при прокалке его шихты ниже 700° получается люминофор с желтым цветом свечения, а при температуре выше 700° — с розовым. Выяснено, что это различие цвета свечения изменяющиеся от желтого к розовому, зависит от наличия или отсутствия ионов хлора: как доказано анализами, хлор при нагревании улетучивается в виде CdCl_2 . Тем самым подтверждается правильность

предположения, что в построении центров свечения помимо катионов активатора могут участвовать анионы и что люминесцентные свойства люминофоров определяются кристаллохимическим соединением в целом.

Совокупность полученных экспериментальных результатов подтверждает, нам кажется, правильность представления о кристаллофосфорах, как кристаллохимических индивидуальных соединениях, дефектность которых сводится к замещению части узлов решетки на инородные ионы (атомы), точнее, только эти дефекты ответственные за свечение. В свете этих представлений становится понятным, что яркие люминофору получают только на основе строго индивидуальных фосфатов.

VII. Помимо указанных люминофоров, мы синтезировали два фосфатных люминофора $2\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Sn} \cdot \text{Mn}$, которые уже были описаны в литературе, но без указания необходимых деталей технологии их получения; и в этом случае мы нашли подтверждение правильности вышеуказанного представления о люминофорах, как индивидуальных кристаллохимических системах.

И у этих люминофоров преодоление трудностей получения чистого в кристаллохимическом отношении фосфата представляет необходимое условие для получения их яркими.

В люминофоре $2\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{TiO}_2$ неоднородность в структуре кристаллофосфора и ее несовершенство сказывается и на стабильность люминофора в лампах.

Мы полагаем, что фосфатные люминофору найдут широкое применение в люминесцентных лампах. За время проведения данной работы, опубликовано довольно большое число работ по описанию люминесцентных свойств (химико-технологические данные довольно скудны) различных фотолюминофоров, некоторые из них использованы для изготовления люминесцентных ламп. Эти работы до 1956 года включительно рассмотрены нами в литературном обзоре, особо отмечены те люминофору, которые нашли применение в практике.

Основные результаты работы опубликованы в статьях:

- 1) Н. А. Горбачева. Материалы V совещания по люминесценции, г. Тарту, 1957 г.
- 2) Н. А. Горбачева. Изв. АН СССР, сер. физ. — XXI, № 5, 1957 г.
- 3) Н. А. Горбачева. ЖЭТФ, т. 21, вып. 2, 1951 г.
- 4) Н. А. Горбачева, М. А. Константинов и Шлезингер, Е. Г. Теремецкая и З. А. Трапезникова, Изв. АН СССР, сер. физ., т. XV, № 6, 1951 г.

Г 11460 от 20/XI — 1958 г.

Зак. 2058

Тираж 150

Типография Хлебоиздата, Москва, Шелениха, 4-я ул., д 1а