



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

100000
для служебного пользования ЭКЗ №

(19) SU (11) 1616203 A1

(51)5 C 30 B 29/48

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1
(21) 4655871/31-26

(22) 27.02.89

(71) Одесский государственный уни-
верситет им. И.И.Мечникова

(72) А.Н. Золотко, С.В. Козицкий,
Р.П. Писарский и Л.Д. Полищук

(53) 621.315.592(088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 255221, кл. C 01 G 1/06, 1967.

Авторское свидетельство СССР
№ 1306178, кл. C 30 B 35/00, 1985,
непублик.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛА
НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА

(57) Изобретение относится к химиче-
ской промышленности и может быть
использовано при производстве люми-
нофоров. Обеспечивает повышение плот-
ности поликристалла ZnS и его струк-

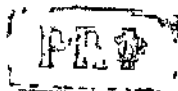
2
туры, а также расширение области
спектра люминесценции. Способ вклю-
чает прессование шихты из порошков
исходных элементов в соотношении, со-
ответствующем формуле $ZnS_{1,04-1,1}$.
Дисперсность порошков не более 10 мкм.
Над спрессованной шихтой на расстоя-
нии не менее 10 мм размещают поджигаю-
щий слой их шихты того же состава.
Замкнутый объем эвакуируют, вводят
инертный газ до давления 40-120 атм
и инициируют реакцию послойного горе-
ния шихты. Получают поликристаллы с
плотностью 95-98% от плотности крис-
талла и полнотой превращения ~ 97%
с широкой зеленой полосой люминесцен-
ции. Активирующие добавки Mn, Y и Ba
дают широкие полосы люминесценции в
области, соответственно 580 нм, 520 нм
и 465 нм. 1 з.п.ф-лы.

Изобретение относится к химической
промышленности, в частности к техноло-
гии получения люминофоров на основе
поликристалла сульфида цинка ZnS, без
и с добавкой активатора, которые мо-
гут быть использованы при производ-
стве цветных кинескопов, экранов эле-
ктронно-оптических преобразователей,
преобразователей рентгеновского изоб-
ражения, спинцилляционных экранов, тонко-
пленочных люминесцентных экранов, вклю-
чаемых в состав люминесцентных красок.

Цель изобретения - повышение плотно-
сти поликристалла и улучшение его струк-
туры, а также расширение области спектра
люминесценции поликристалла.

47-90

Пример 1. Порошок цинка ПЦ-1
и серы ХЧ дисперсностью 10 мкм, взятые
с избытком серы - 10 моль % перемешива-
ют в фарфоровых шаровых мельницах до
казигомогенизации. Смесь высушивают
и прессуют при $p = 10^3$ атм в пресс-
формах диаметром 40 мм и высотой
1,5 калибра для основной шихты и 0,3
калибра для поджигающего слоя. Табле-
тированную основную шихту в кварцевом
стакане помещают в замкнутый сосуд,
а над ней из высоты 10 мм располага-
ют поджигающий слой. Сосуд вакууми-
руют до 10^{-4} атм, заполняют газообраз-
ным аргоном до $P_0 = 40$ атм. Конструк-
ция сосуда благодаря электровводам



1616203 A1

позволяет инициировать синтез в под-
жигающем слое локальным подогревом
джоулевым теплом от углеродного стерж-
ня или полотна.

Синтезированный продукт представ-
ляет собой поликристаллическую булю,
плотность которой составляет 95% плот-
ности кристалла и полнотой превраще-
ния 97%. Внешний слой були толщиной
0,5 мм не проявляет кристаллической
структуры. Основная часть були (90%
ее объема) — поликристаллический ZnS
с осесимметричной цилиндрической сим-
метрией. Мелкие кристаллы длиной ~1 мм
и в поперечнике ~50 мкм осями в ос-
новном направлены вдоль радиуса об-
разца с хаотическим расположением
плоскостей спайности. Центральная
часть образца диаметром 10 мм состо-
ит из более мелких кристаллов.

Синтезированные кристаллы ZnS при
возбуждении He-Cd лазером ($\lambda = 441$ нм)
дают при комнатной температуре широ-
кую полосу "зеленой" фотолюминесцен-
ции с $\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм, характерной для
кристаллов ZnS, полученных традицион-
ными технологиями. "Зеленая" люмине-
сценция возбуждается при помещении
синтезированных кристаллов в электри-
ческое поле, созданное электрофорной
машиной при $U \sim 10^5$ В.

Пример 2. Процесс ведут ана-
логично примеру 1, но избыток серы бе-
рут 5 моль %, а синтез проводят при
давлении инертного газа 80 атм. Пол-
нота превращения составляет 98%, а
центральная часть сужается до $d = 5$ мм.
Поджигающий слой в этом примере разме-
щают на удалении 20 мм от шихты.

Пример 3. Процесс ведут ана-
логично примеру 1, но избыток серы бе-
рут 2,5 моль %, а синтез проводят при
давлении 120 атм и удалении поджигаю-
щего слоя на 30 мм от шихты. Полнота
превращения составляет 98,5%, а цент-
ральная часть поликристалла $d = 5$ мм.

Пример 4. Если к исходной
шихте Zn и S добавить 1 моль % Mn и
провести те операции, что описаны в
примере 1, то получим активированный
люминофор ZnS-Mn. Такие люминофоры да-
ют различные виды люминесценции с ши-
рокой полосой, максимум которой на-
ходится на 580 нм: фото- (при возбуж-
дении He-C лазером), рентгено- (при
возбуждении Cu и $\text{K}\alpha$ -излучением), ка-

тодо- (при возбуждении электронным
потокотом). Интегральная светимость
синтезированного ZnS+1 моль % Mn вы-
ше в сравнении с эталонными образца-
ми ZnCdAgIn на красную область спек-
тра, выпускаемыми Ставропольским
ВНИИ "Люминофор". Отличительной осо-
бенностью синтезированных кристаллов
ZnS-Mn является мощное свечение при
изменяющейся со временем величиной
деформации и разрушении (триболоми-
несценция).

Пример 5. К исходной шихте
Zn и S добавляют 0,5 моль % иттрия
и проводят процесс аналогично приме-
ру 1. Получают люминофор, дающий фо-
то- и рентгенолюминесценцию с макси-
мумами полосы при $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм.

Пример 6. К исходной шихте
Zn и S добавляют 0,5 моль % бария
и проводят процесс аналогично приме-
ру 1. Получают люминофор, дающий фо-
то- и рентгенолюминесценцию с макси-
мумом полосы при $\lambda_{\text{макс}} = 465$ нм.

Следовательно, предлагаемый способ
синтеза позволяет получить качест-
венный и дешевый продукт, который мо-
жет быть использован как фото-, рент-
гено-, катодо-, электро- и триболо-
люминофор.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения поликристалла
на основе сульфида цинка путем по-
слойного горения шихты, спрессованной
из порошков исходных элементов, в
замкнутом объеме под давлением инерт-
ного газа при инициировании горения
в поджигающем слое шихты того же сос-
тава, о т л и ч а ю щ и й с я т е м ,
что, с целью повышения плотности по-
ликристалла и улучшения его структуры,
порошки, исходных элементов берут
дисперсностью не более 10 мкм в со-
отношении, соответствующем формуле
 $\text{ZnS}_{1,01-1,1}$, поджигающий слой размещают
на расстоянии не менее 10 мм от спрес-
сованной шихты и инициирование горе-
ния проводят при давлении инертного
газа 40-120 атм.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю -
щ и й с я т е м , что, с целью расшире-
ния области спектра люминесценции по-
ликристалла, в порошки исходных эле-
ментов вводят активирующие добавки.

1616203

Составитель В. Безбородова

Редактор А. Кондрахина

Техред Л. Олийник

Корректор М. Пожо

Заказ 4272/ДСП

Тираж 216

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

