

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Влияние галогенид-ионов на фотолюминесценцию люминофора на
основе системы ZnS-CdS**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Кузьмичевой Дарьи Геннадиевны

Научный руководитель

к.х.н., доцент

 дата, подпись

Т.А. Акмаева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

 дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2017 г.

Неорганические люминофоры являются основными стабильными фосфорами, используемыми в информационных табло, дисплеях, телевизионных экранах и других отображающих или визуализирующих устройствах.

Особое место среди них занимают широкозонные полупроводниковые кристаллофосфоры. Наиболее востребованными представителями таковых являются люминофоры на основе бинарных соединений цинка и кадмия с кислородом и серой с различными активаторами.

Кристаллофосфор $(\text{Zn,Cd})\text{S}$, позволяет получать непрерывный ряд цветов практически во всем видимом диапазоне излучения в зависимости от соотношения сульфидов и применяемого активатора.

К сожалению, люминофор $(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$ обладает невысокой яркостью свечения, для ее повышения используют, в том числе, и обработку различными ионами, которые способствуют увеличению яркости и устойчивости люминофоров к воздействию различных окислителей.

Целью бакалаврской работы было выяснение влияния обработки галогенид-содержащими растворами на интенсивность фотолюминесценции фосфоров с красным цветом свечения на основе твердых растворов сульфида кадмия и цинка, активированных ионами серебра и индия.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Синтез люминофора на основе $(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$
- 2) Изучение влияния различных галогенид – ионов на структуру, яркость фотолюминесценции и координаты цветности фосфоров с красным цветом свечения на основе твердых растворов сульфида цинка и кадмия.

Бакалаврская работа содержит 47 страниц, 4 таблицы и 19 рисунков и состоит из 4 глав.

1. Литературный обзор
2. Экспериментальная часть
3. Обсуждение результатов
4. Заключение

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы приведен литературный обзор, описывающий механизм и свойства люминесценции. Рассмотрены различные виды люминесценции, неорганические люминофоры и их применение. Далее описали законы Дж. Стокса и С. И. Вавилова, относящиеся к люминесценции. Пришли к выводу, что большинство люминофоров имеет кристаллическую структуру и относится к кристаллофосфорам. Подробно рассмотрели факторы, влияющие на яркость, тушение и цветопередачу (координаты цветности) люминофоров [1].

Для люминофоров состава ZnS и CdS характерна вариация различных цветов. Применяя активаторы и минерализаторы (плавни) разного состава, можно добиться изменения цветовой эмиссии люминофора. Требования к люминофорам - яркость и цвет свечения, длительность послесвечения, дисперсность, термостойкость определяются параметрами устройств, в которых их применяют, температурой и временем отжига при синтезе, вспомогательными реагентами (плавни, сульфидирующие агенты, соактиваторы и сенсibiliзирующие вещества) [2].

Люминесценция сульфида кадмия очень слаба для самостоятельного технического использования. В силу этого кадмийсульфидный люминофор получил практическое применение только в сочетании с сульфидом цинка. Несмотря на токсичные свойства кадмия с ним продолжают работать, синтез проводился под тягой, обжиг в печах, использовали специальную одежду [3].

Люминофор (Zn,Cd)S·Ag,In обладает невысокой яркостью свечения и актуальной задачей являлось повышение яркости люминесценции фосфора, для этого использовали обработку различными ионами, которые могут способствовать увеличению яркости фотолюминесценции. Люминофоры бинарного соединения ZnS:CdS, активированные серебром, индием и хлором, по степени практического использования занимают первое место во всех видах люминесценции [4, 5].

Вторая глава содержит подробное описание методики техники эксперимента.

Синтез люминофора на основе $(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$ осуществляли следующим образом:

5 г смеси сульфидов цинка и кадмия помещали в стакан и приливали к нему р-р NH_4I - 5,8 мл., которые необходимы для предотвращения слипания частиц реагентов и их окисления в процессе отжига. Суспензию непрерывно перемешивали и через 30 мин промывали 10 кратным объемом H_2O дист. Полученную пасту сушили в течение часа при $100\text{ }^\circ\text{C}$. В полученный порошок добавляли р-р соли-активатора AgNO_3 - 0,1 мл. и р-р активатора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ - 0,4 мл. и HCl - 0,7 мл. Сушили при комнатной температуре. Высушенную шихту просеивали через капроновое сито, помещали в кварцевую оснастку и отжигали в муфельной печи при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут. Полученный люминофор остужали закаливанием и промывали H_2O дист. до полного удаления ионов хлора. Образцы высушивали до пыления.

Другие серии люминофоров синтезировали аналогичным способом, отличие заключалось в том, что брали для второй серии в качестве реагента NH_4Br и для третьей серии - NH_4Cl .

В каждой серии люминофоров содержание галогенид-ионов варьировалось в пределах 2-7 грамм на 100 грамм люминофора.

Соотношение ZnS и CdS в твердом растворе, представляющем основу люминофора, составляло 24% к 76%.

Содержание активаторов, нитрата серебра и нитрата индия, во всех образцах было одинаковым, и составляло $3,26\cdot 10^{-4}$ г на г люминофора, $2,56\cdot 10^{-3}$ г на г люминофора соответственно.

Все полученные образцы были отданы на рентгенофазовый анализ для определения фазового состава кристаллофосфоров. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре, общего назначения «Дрон-2.0», используя фильтрованное излучение Cu K_α . Спектры люминесценции, представляющие собой функцию распределения излучаемой люминофором

энергии по длинам волн, регистрировали с помощью спектрофлуориметра «Cary Eclipse».

В главе третьей описаны результаты эксперимента и их обсуждение. Анализ микрофотографии поверхностей образцов кристаллофосфоров красного цвета свечения на основе твердого раствора ZnCdS, активированного Ag^+ и In^{3+} показал, что образцы, синтезированные с использованием хлорид аммония, получились с агломерированными частицами, неправильной формы различного размера. Образцы, синтезированные с применением иодид и бромид аммония, имеют частицы округлой формы, состоят из агломератов меньшего размера, они более однородны.

Для анализа поверхностного слоя, образцы кристаллофосфоров на основе твердого раствора ZnCdS, активированного Ag^+ и In^{3+} , содержащие бромид и иодид аммония, исследовали под оптическим микроскопом «Альтами». Как видно из фотографии (рис.1), образец, обработанный NH_4Br , обладает более высокой яркостью свечения, что в дальнейшем подтвердилось при исследовании спектров фотолюминесценции.

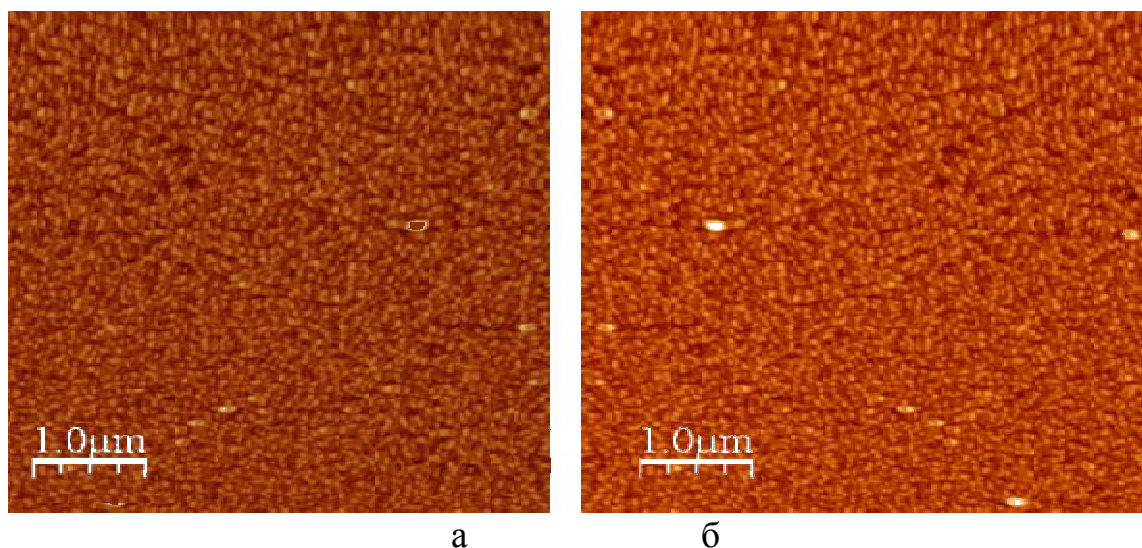


Рисунок 1 – Фотографии поверхностного слоя образцов люминофоров $(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$, обработанных NH_4I (а) и NH_4Br (б).

Все полученные нами образцы люминофоров имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру, что подтверждено рентгенофазовым анализом.

Спектр возбуждения имеет максимум при длинах волн в диапазоне 400-460 нм. (рис. 2), поэтому спектры фотолюминесценции полученных кристаллофосфоров снимали при возбуждающем излучении $\lambda=440$ нм.

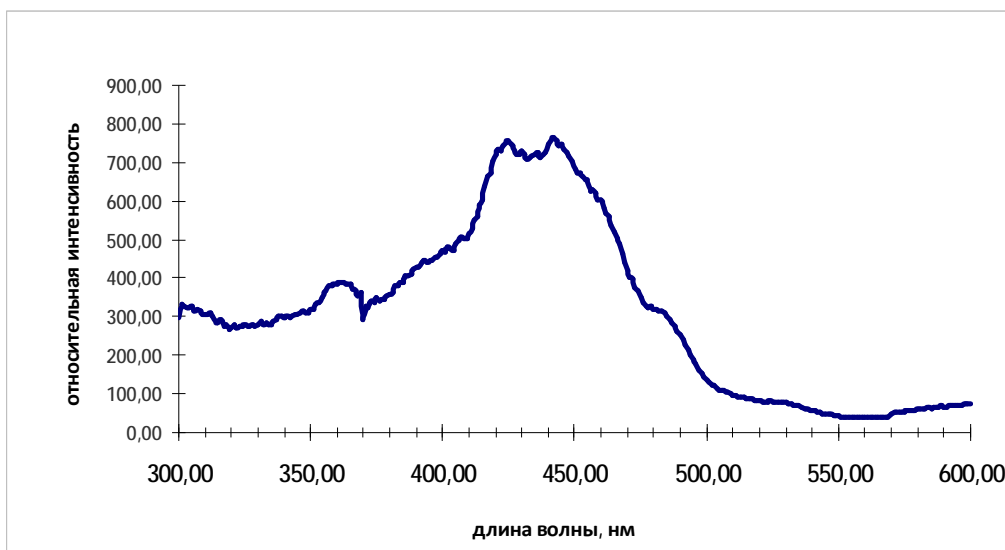


Рисунок 2 - Спектр возбуждения (Zn,Cd)S·Ag,In.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции полученных нами люминофоров, обработанных иодидом, хлоридом и бромидом аммония. Из рисунка можно видеть, что наиболее интенсивная фотолюминесценция достигается при обработке фосфора NH_4Br . При обработке иодидом аммония интенсивность фотолюминесценции ниже, но наблюдается незначительное смещение максимума спектра фотолюминесценции в длинноволновую область, максимум излучения приходится на 644 нм, что соответствует красному цвету свечения в стандартной системе координат цветности.

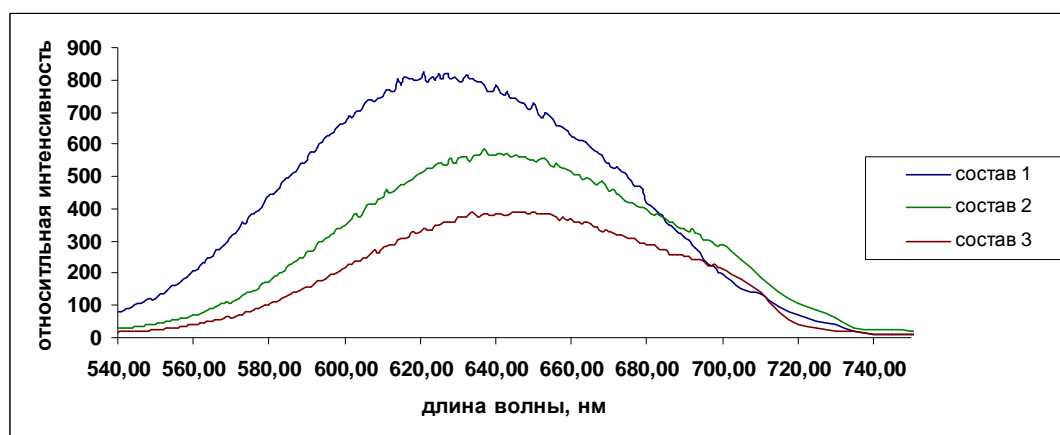


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции люминофоров на основе $(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$, обработанных NH_4Br , NH_4I , NH_4Cl .

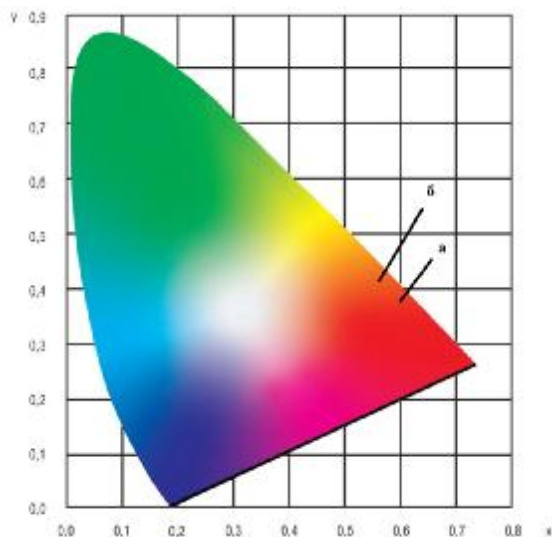
Для удобства, названия спектров основываются на порядковом номере, отсортированном по различным галогенид-ионам, находящегося в шихте люминофора. Расшифровка приведена в табл. 1.

Таблица 1 - Обозначение составов люминофоров

Люминофор	Обозначение
$(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$, обработанный NH_4Br	Состав 1
$(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$, обработанный NH_4I	Состав 2
$(\text{Zn,Cd})\text{S}\cdot\text{Ag,In}$, обработанный NH_4Cl	Состав 3

Для получения яркого красного люминофора эффективно использовать обработку галогенид-ионами. Наибольшей яркостью свечения обладает фосфор обработанный бромидом аммония, но максимум его спектра смещен в более коротковолновую область, что приводит к оранжево-красному цвету свечению. Образец, обработанный иодидом аммония, имеет меньшую

интенсивность фотолюминесценции, но наиболее чистый красный цвет свечения, что подтверждают координаты цветности и точки на треугольнике цветности (рис. 4). Обработка хлорсодержащими ионами менее эффективная и не может быть рекомендована для получения кристаллофосфоров с красным цветом свечения (рис. 4).



Координаты цветности люминофоров (Zn,Cd)S·Ag,In	
x	y
С иодидом и хлоридом аммония	
0,605	0,395
С бромидом аммония	
0,575	0,425

Рисунок 4 – Треугольник и координаты цветности полученных образцов люминофоров. а) обработанный NH₄I и NH₄Cl; б) обработанный NH₄Br.

Заключение

1. Установлено, что свойства люминофоров зависит от химической природы введенных галогенид - ионов.
2. Более высокой интенсивностью фотолюминесценции обладает люминофор (Zn,Cd)S·Ag,In обработанный бромидом аммония.
3. Образцы, полученные с помощью обработки иодидом аммония, имеют координаты цветности соответствующие «более красному» цвету свечения $x = 0,575$; $y = 0,425$.
4. Обработка хлорсодержащими ионами приводит к агломерации частиц люминофоров и не может быть рекомендована для получения люминофоров с красным цветом свечения.

Список использованных источников

1. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов [и др]. Л.: Химия, 1975. 192 с.
2. Дмитриенко, А.О. Низковольтные катодолуминофоры с красным цветом свечения / А.О. Дмитриенко, В.П. Дмитриенко, Е.С. Сперанская, А.П. Логинов // Известия Санкт - Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2011. № 10. С. 71 - 74.
3. Георгобиани, А.Н. Электролюминесценция полупроводников и полупроводниковых структур / А.Н. Георгобиани // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 3. С. 105 – 111.
4. Дмитриенко, А.О. Нанокристаллические электропроводные добавки для низковольтных экранов катодолуминесцентных дисплеев / А.О. Дмитриенко, В.П. Дмитриенко. А.П. Логинов, Т.А. Акмаева, Е.С. Сперанская // Материалы электронной техники. 2011. №3. С. 54 - 58.
5. Бахметьев, В.В. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров / В.В. Бахметьев, М.М. Сычев, В.Г. Корсаков // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 11. С. 1170-1177.