

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

наименование кафедры

**Влияние модифицирующих добавок на оптико-люминесцентные свойства  
кристаллофосфора на основе оксосульфида иттрия, активированного  
европием**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Пономаревой Татьяны Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

К.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

14.06.2018, Акмаева

дата, подпись

Т.А. Акмаева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

14.06.18 Черкасов

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

Все цветопередающие устройства для кодирования информации содержат три типа кристаллофосфоров с красным, зелёным и синим цветом свечения (RGB).

Оксосульфид иттрия, активированный европием является классическим красным люминофором применяемым в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения.

В областях применения люминофоров, в которых важными составляющими свечения являются такие основные характеристики кристаллофосфоров как химическая устойчивость, яркость и длительная интенсивность свечения, то встаёт вопрос об увеличении химической стабильности и длительности фотолюминесценции (ФЛ), в связи, с этим зёрна кристаллофосфоров подвергают поверхностной обработке различными модифицирующими добавками.

Цель настоящей работы состояла в получении и улучшение оптико-люминесцентных свойств люминофора красного цвета свечения на основе оксосульфида иттрия, активированного европием.

В ходе исследования были поставлены следующие задачи:

1. Синтез люминофора на основе оксосульфида иттрия, активированного европием
2. Изучение влияния температурно-временного режима отжига на процесс формирования и свойства люминофора на основе  $Y_2O_2S:Eu$
3. Подбор плавней, используемых при синтезе люминофора
4. Изучить влияние модифицирующих добавок нитрата висмута, молибдата аммония, вольфрамата аммония на спектральные характеристики и кристаллическую структуру кристаллофосфора  $Y_2O_2S:Eu$

## **Объем и структура работы:**

Выпускная квалификационная работа состоит из литературного обзора, экспериментальной части, введения, выводов, техники безопасности и списка используемых источников (всего 25 наименований). Работа изложена на 45 страницах, содержит 1 таблицу и 15 графических иллюстраций.

## **Основное содержание работы:**

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору, в котором разбирается понятие люминесценции, а также приводится определение люминофоров и их видам в зависимости от источника возбуждения, который лежит в приведенной классификации [1]. Кроме этого был проведен литературный обзор неорганических люминофоров на основе редкоземельных элементов, одним из которых является кристаллофосфор на основе оксосульфида иттрия, активированный европием, который находит широкую практическую значимость в технике цветного телевидения. Описано влияние температурно – временного режима отжига и состава сульфидирующей смеси, так как они оказывают сильное влияние на яркость, эффективность и цветопередачу (координаты цветности) люминофоров [2,3]. В литературном обзоре основное внимание уделялось поверхностной обработке зёрен кристаллофосфоров на основе  $Y_2O_3S:Eu$  различными модифицирующими добавками, являющимися мелкими донорами электронов, способными увеличивать электропроводность, что является актуальным вопросом, так как в технике цветного телевидения для создание экранов низковольтных и средневольтных дисплеев электропроводность играет значимую роль [4].

Во второй главе ВКР описана методика получения оксосульфидных люминофоров и модифицирование их поверхности.

Люминофоры красного цвета свечения были получены методом соосаждения оксалатов из растворов нитратов иттрия и европия щавелевой кислотой с последующим отжигом в слабовосстановительной атмосфере в температурно-временных режимах отжига кристаллофосфоров описанных в таблице 1, и с использованием в качестве плавней-минерализаторов карбонатов

лития, натрия, калия. Образцы оксосульфидных люминофоров синтезированных в температурно-временном интервале отжига, описанном в таблице 1 пункте 4 и с использованием в качестве плавня карбоната натрия обладали лучшей кристаллической структурой, поэтому следующие серии образцов кристаллофосфоров были синтезированы в этих условиях.

Таблица 1 – температурно-временной режим отжига люминофоров  $Y_2O_2S:Eu$

№	Время отжига образцов
1	20 °С постепенный нагрев до 950 °С и 4 часа при 950 °С
2	20 °С постепенный нагрев до 950 °С и 6 часов при 950 °С
3	110 °С – 30 минут, 300 °С – 30 минут, 470 °С – 40 минут, в другую печь при 800 °С – 40 минут.
4	110 °С – 30 минут, 300 °С – 30 минут, 470 °С – 40 минут, 600 °С – 30 минут, 750 °С – 20 минут, 900 °С – 30 минут, 1000 °С – 1 час.

Затем поверхность зёрен оксосульфидных люминофоров модифицировали нитратом висмута, молибдатом и вольфраматом аммония.

Для этого навески солей молибдата и вольфрамата аммония массой 0,53 г и 0,56 г соответственно количественно переносили в колбы объемом 50 мл, добавляли 15 мл бидистиллированной воды, нагревали на водяной бане до полного растворения солей, после чего растворы остужали до комнатной температуры и доводили бидистиллированной водой в колбах на 50 мл до метки. Навески люминофора смачивали рассчитанным количеством раствора молибдата и вольфрамата аммония, в которых содержание модифицирующей добавки составляло 0,1 - 0,3 ат. %. Образцы перетирали до полного высыхания смеси под лампой накаливания. Высушенные образцы также отжигали в слабовосстановительной атмосфере под слоем угля БАУ в кварцевых

оснастках. Отжиг проводили при температурах 400°C в течение 3 часов, далее при 600 °С 1 час, и при 700 °С 1 час.

Для модифицирования оксосульфидных люминофоров нитратом висмута навески соли висмута растворяли в небольшом количестве этилового спирта. Навески люминофора смачивали спиртовым раствором  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  и перемешивали под лампой до полного высыхания. Содержание висмута составляло 0,1 - 0,2 ат. %. Отжиг шихты проводили при 900 °С в течение двух часов в слабовосстановительной атмосфере ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) под слоем угля БАУ в кварцевой оснастке.

Полученные образцы люминофоров растирали в агатовой ступке и отдавали на анализ. Методом рентгенографического анализа определяли фазовый состав люминофоров красного цвета свечения. Для это использовали дифрактометр «Дрон-3», используя фильтрованное излучение  $\text{Cu K}\alpha$ . Спектры ФЛ регистрировали с помощью спектрофлуориметра CaryEclipse. Морфологию образцов кристаллофосфоров снимали при помощи растрового электронного микроскопа марки Mira II LMU (Tescan).

При модифицировании образцов люминофоров молибдатом и вольфраматом аммония в спектрах ФЛ у образцов люминофоров, в которых содержание модификаторов составляло 0,3 ат. %, наблюдалось увеличение относительной интенсивности свечения в области 625 нм на 30 % и на 50 % соответственно по сравнению с немодифицированными образцами кристаллофосфоров на основе  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ , как видно из рисунков 1.1, 1.2.

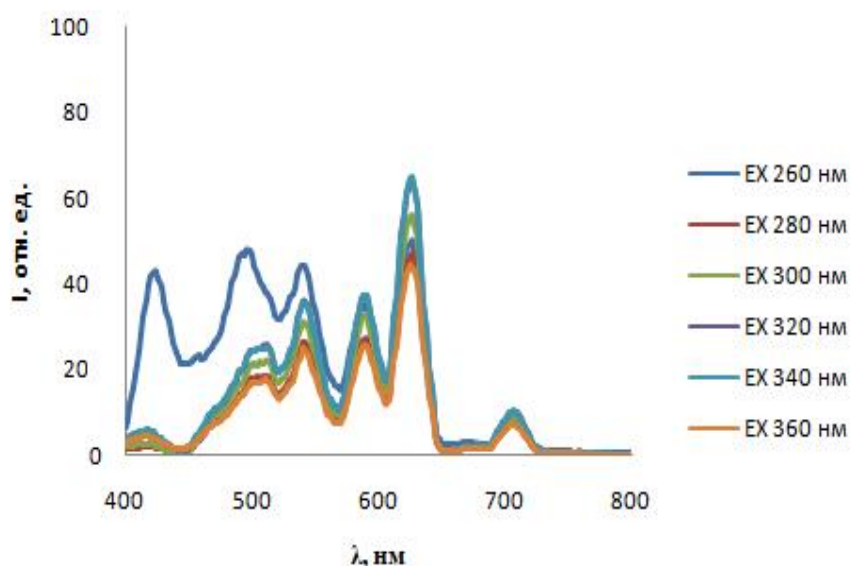


Рис. 1.1. Спектры фотолюминесценции кристаллофосфора  $Y_2O_2S:Eu$ , модифицированные 0,3 ат. % молибдатом аммония

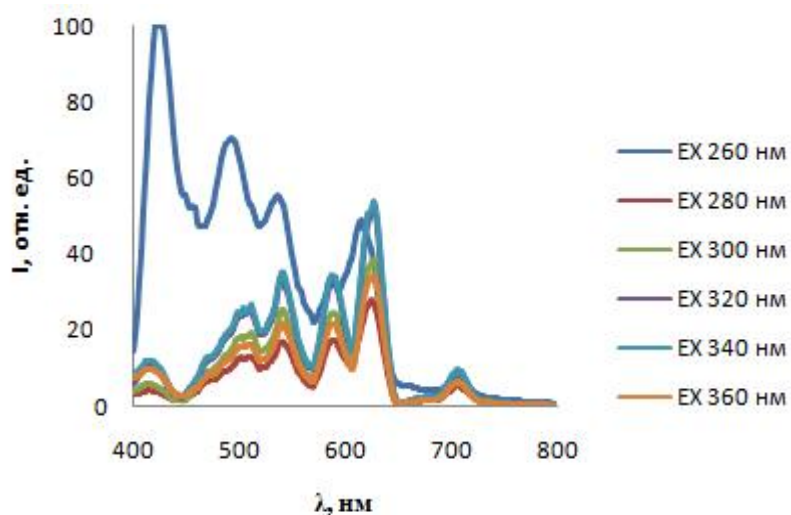


Рис. 1.2. Спектры фотолюминесценции кристаллофосфора  $Y_2O_2S:Eu$ , модифицированные 0,3 ат. % вольфрамом аммония

Образцы люминофоров, в которых содержание молибдена составляло 0,1-0,2 ат. % увеличение относительной интенсивности свечения в области 625 нм не наблюдалось, так как такого атомного содержания модификатора недостаточно для того, чтобы произошла полная поверхностная обработка зёрен оксосульфидных люминофоров (рис.2.1, 2.2).

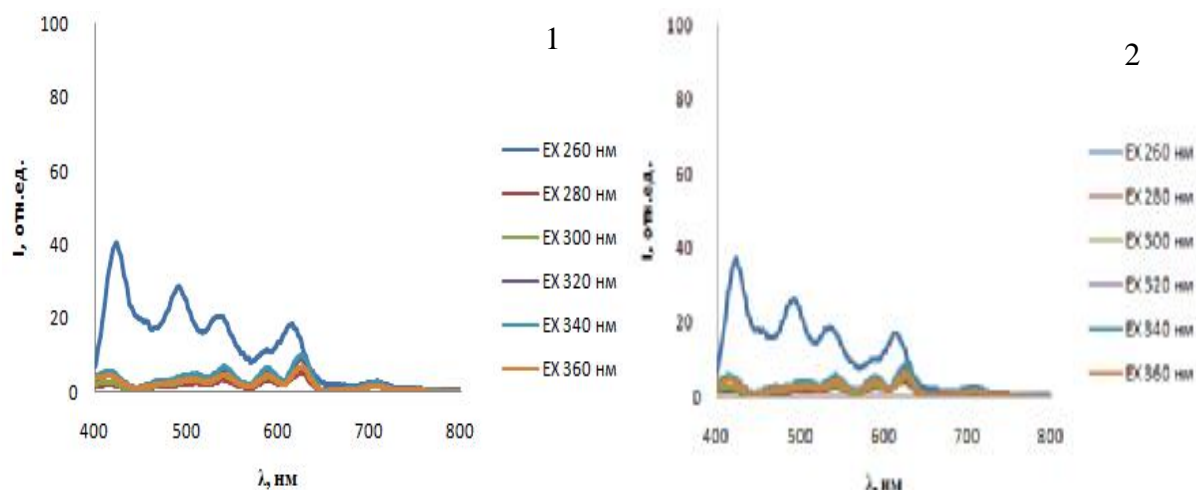


Рис 2. Спектры фотолюминесценции кристаллофосфора  $Y_2O_2S:Eu$ , модифицированные молибдатом аммония: 1.  $Y_2O_2S:Eu + 0,1$  ат. %  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ; 2.  $Y_2O_2S:Eu + 0,2$  ат. %  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

При модифицировании вольфрамом аммония с содержанием модификатора 0,1-0,2 ат % увеличение ФЛ оксосульфидных образцов люминофора не превышало 30 % (рис. 3).

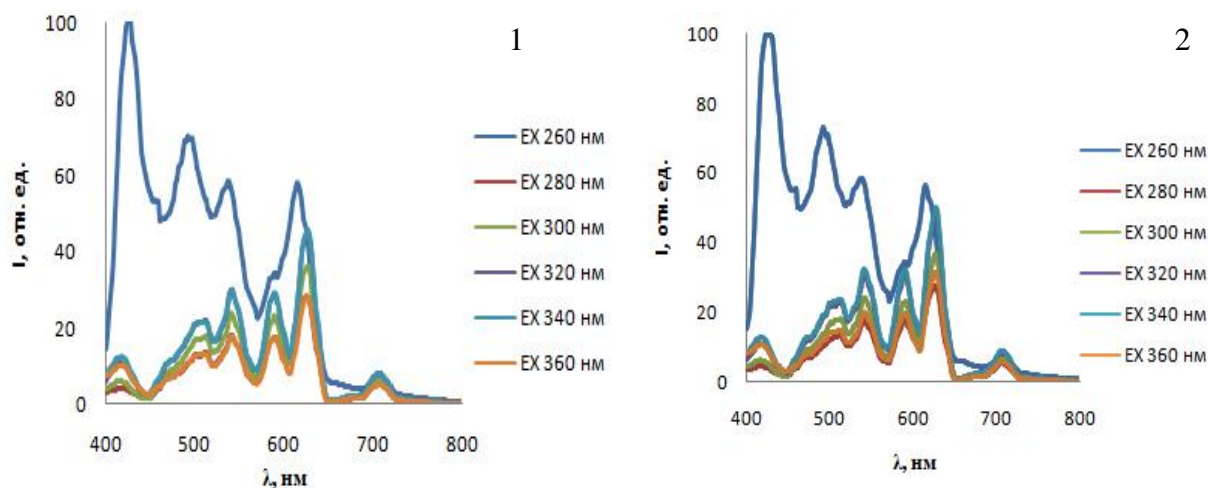
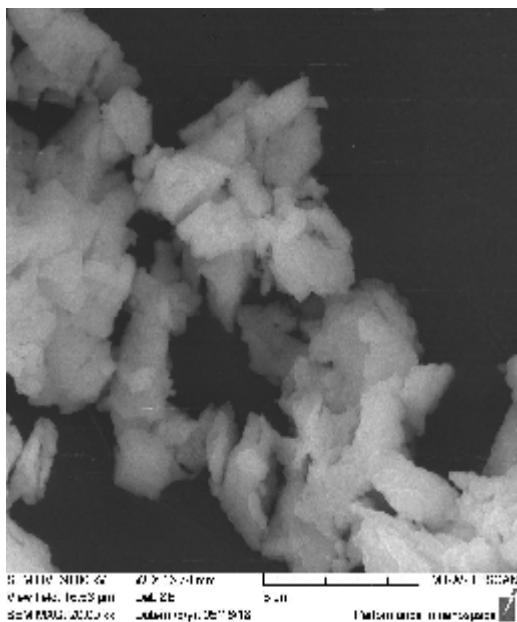


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции кристаллофосфора  $Y_2O_2S:Eu$ , модифицированные вольфрамом аммония: 1.  $Y_2O_2S:Eu + 0,1$  ат. %  $(NH_4)_2WO_4$ ; 2.  $Y_2O_2S:Eu + 0,2$  ат. %  $(NH_4)_2WO_4$

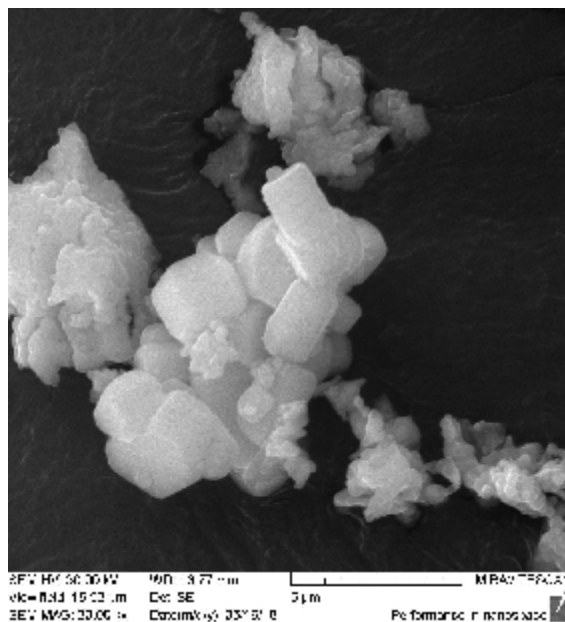
При расшифровке дифрактограмм модифицированных образцов оксосульфидных установлено, что происходит изменение фазового состава

люминофоров. Это объясняется тем, что во время отжига при модифицировании люминофоров сульфидная сера частично окисляется и содержание оксида иттрия в матрице люминофоров увеличивается.

Образцы люминофоров на основе  $Y_2O_2S:Eu$ , модифицированные вольфрамом аммония и молибдатом аммония, в количестве 0,3 ат. % обладали лучшей морфологией поверхности, чем немодифицированные образцы оксосульфидного люминофоров или образцы, в которых атомное содержание модификаторов не превышало 0,3 ат. %. Зёрна кристаллофосфоров обработанные 0,3 ат. % вольфрамом и молибдатом аммония имели сферическую структуру и их размер не превышал 3-5 мкм, при таких условиях наблюдается плотнейшая упаковка зёрен в экранах дисплеев, и это является необходимым условием для того, чтобы обеспечивалась эффективная передача энергии электронного возбуждения (рис. 4.1, 4.2, 4.3).

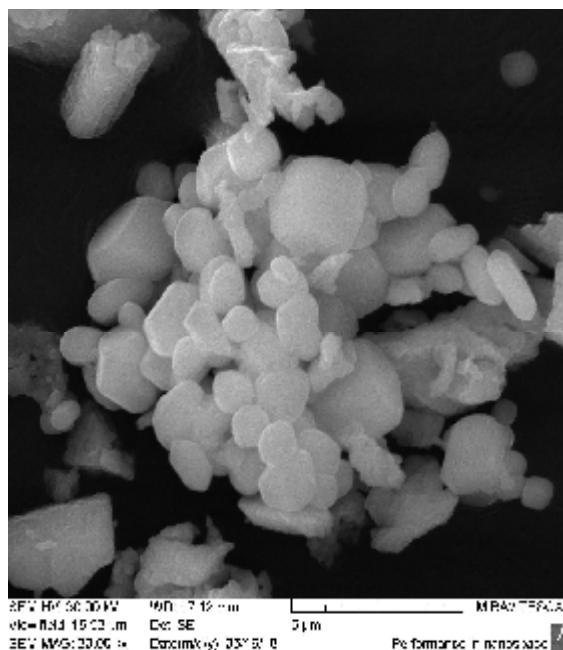


1



2





3

Рис. 4. Снимки поверхности  $Y_2O_2S:Eu$  люминофоров с электронного микроскопа при увеличении масштаба в 20 раз: 1. Немодифицированный  $Y_2O_2S:Eu$ ; 2.  $Y_2O_2S:Eu$ , модифицированный 0,3 ат. %  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ; 3.  $Y_2O_2S:Eu$ , модифицированный 0,3 ат. %  $(NH_4)_2WO_4$

**Заключение.** В результате проделанной работы было изучено влияние вольфрамата и молибдата аммония, а также нитрата висмута, являющимися модифицирующими добавками на оптико – люминесцентные свойства люминофора на основе оксосульфида иттрия, легированного европием. Установлено, что образцы люминофоров, в которых атомное содержание модификаторов вольфрамата и молибдата аммония составило 0,3 ат. % приводили к увеличению относительной интенсивности ФЛ на 50 и 30 %, и эти же образцы обладали лучшей морфологией поверхности, чем образцы люминофоров, которые не были подвергнуты поверхностной обработке.

## Список литературы

1. Пустоваров, В. А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках / В.А. Пустоваров. М. : УРФУ, 2015. 112 с.
2. Пономарева Т. С., Акмаева Т. А. Влияние температуры, времени отжига и плавней на процесс формирования и свойства люминофора на основе оксосульфида иттрия, активированного европием / Т.С. Пономарева, Т. А.Акмаева // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. науч. тр / под. ред. О. В. Федотовой, А. Б. Шиповской, Н.О. Гегель. Саратов: Саратовский источник. 2017. С. 25-27.
3. М. Зюзин, Д. А. Салкин / Влияние высокотемпературного отжига на состояние ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в люминофорах // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2011. Т.17. № 1. С. 100-115.
4. Дмитриенко В.П., Акмаева Т.А., Логинов А.П., Дмитриенко А.О. Нанокристаллические электропроводные добавки для низковольтных экранов катодолуминесцентных дисплеев //Материалы электронной техники. 2011. Т. 45, № 3. С. 54-58.

 14.06.2018 г.