

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Обработка оксосульфида иттрия, активированного европием, солями
ванадия, вольфрама, висмута, олова и ее влияние на свойства
люминофора

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Аливердиевой Эльвиры Ферузовны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

25.06.19

дата, подпись

Т.А. Акмаева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

26.06.19

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение

Ранее в промышленности применялись люминофоры на основе халькогенидов, силикатов и фосфатов с различными активирующими добавками. Но такие соединения в настоящее время не находят широкого применения по причине того, что они не обладают достаточной эффективностью фотолюминесценции (ФЛ) и катодолюминесценции (КЛ) и быстро теряют свои люминесцентные свойства.

В последнее время оксосульфиды РЗЭ с использованием в качестве активатора Eu^{3+} представляют интерес в связи с тем, что они обладают хорошими координатами цветности в красной области свечения и устойчивы к электронной бомбардировке.

Оксосульфид иттрия, активированный европием, используют в технике цветного телевидения, в качестве красной компоненты для создания экранов низковольтных дисплеев, а также в люминесцентных лампах и электронно – лучевых приборах различного назначения.

Применение люминофоров на основе оксосульфида иттрия, активированного европием, значительно зависит от таких свойств кристаллофосфора, как интенсивность, яркость и длительность свечения, а также электропроводность наносимого люминофора. В связи с этим возникает проблема улучшения перечисленных свойств. Чтобы улучшить люминесцентные свойства и электропроводность кристаллофосфоров поверхность зерен кристаллофосфоров иногда подвергают обработке различными модифицирующими добавками, например, солями некоторых металлов, таких как вольфрамат и ванадат аммония, хлорид олова и др. Из литературных данных известно что данные соединения обладают более высокой электропроводностью, чем оксосульфиды РЗЭ и в восстановительной атмосфере могут образовывать большое количество положительно заряженных вакансий кислорода, благодаря которым усиливается миграция дырок к объемным центрам люминесценции.

Целью данной работы является получение люминофора красного цвета свечения на основе оксосульфида иттрия, активированного европием, и улучшение его оптико-люминесцентных свойств и увеличение электропроводности с помощью модифицирования поверхности зерен люминофора. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать люминофор на основе оксосульфида иттрия, активированного европием.
2. Модифицировать поверхность зерен люминофоров сульфидом висмута, ванадатом аммония, вольфрамом аммония и хлоридом олова (IV).
3. Изучить влияние модифицирующих добавок на спектральные характеристики, кристаллическую структуру и электропроводность кристаллофосфора $Y_2O_2S:Eu^{3+}$.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 41 странице, содержит 2 таблицы и 16 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору, в котором описывается понятие люминесценции и ее механизмы. Также приведено определение люминофоров, области их применения и классификация в зависимости от способа возбуждения и длительности свечения [1,2]. Описано явление КЛ, ее механизм и области применения [3]. Рассмотрена общая характеристика люминофоров, в которых в качестве активаторов используются ионы редкоземельных элементов [4]. Перспективными основами для катодолюминофоров, активированных редкоземельными элементами, являются оксосульфиды редкоземельных элементов, в частности, Y_2O_2S , La_2O_2S , Gd_2O_2S , Lu_2O_2S [5,6]. Особое внимание уделено люминофору красного цвета свечения на основе оксосульфида иттрия, активированного европием, который используется в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения [7]. Несоввершенством оксосульфида иттрия, активированного европием, является утрата кристаллофосфором с течением времени люминесцентных свойств, выражающаяся уменьшением первоначального уровня яркости люминесценции, сдвигом полос в спектрах ФЛ в коротковолновую область, что приводит к изменению оттенка цвета свечения люминофора, приводя его в непригодность [8]. В литературном обзоре также рассмотрено влияние поверхностной обработки кристаллофосфора $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ различными модифицирующими добавками и ее влияние на оптико-люминесцентные свойства и электропроводность [9,10].

Во второй главе ВКР приведена методика синтеза кристаллофосфора на основе оксосульфида иттрия, активированного европием, и модифицирования поверхности люминофора.

Исходный люминофор был получен методом соосаждения оксалатов из растворов нитратов иттрия и европия щавелевой кислотой с последующим отжигом в слабовосстановительной атмосфере.

Далее поверхность зерен кристаллофосфора подвергали модифицированию солями ванадия, вольфрама, висмута и олова.

Для этого навески ванадата и вольфрамата аммония массой 0,82 г и 0,56 г соответственно переносили в мерную колбу на 50 см³, добавляли 15 мл дистиллированной воды, нагревали на водяной бане до полного растворения соли, колбу остужали до комнатной температуры и доводили раствор до метки дистиллированной водой. Навески люминофора смачивали рассчитанным количеством раствора соли и перетирали до полного высыхания. Полученные образцы отжигали в слабовосстановительной атмосфере.

При модифицировании сульфидом висмута навески люминофора и рассчитанного количества соли перетирали в чашке Петри с добавлением этилового спирта до кашицеобразного состояния и высушивали при постоянном перемешивании. Шихту помещали в кварцевую оснастку и отжигали под слоем угля БАУ при температуре 900°C в течение 2 часов. Атомное содержание модификатора составляло 0,1 – 0,2 ат. %.

Рассчитанное количество соли 5-водного хлорида олова массой 0,62 г переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли 15 мл дистиллированной воды и 2 мл соляной кислоты. Затем охлажденный раствор доводили до метки дистиллированной водой. Навески люминофора смачивали рассчитанным количеством раствора соли и далее обрабатывали эквивалентным количеством аммиака. Полученную массу перетирали до полного высыхания и дополнительно при 120 °C. Подготовленную шихну отжигали в две стадии: при 300 °C в течение 30 мин, а затем при 450 °C под слоем угля в течение 30 мин. Содержание модифицирующей добавки в пересчете на оксид олова составляло 0,1 – 0,2 ат. %.

Образцы люминофора полученные после модифицирования были подвергнуты анализу. Методом рентгенографического анализа был определен

фазовый состав полученных люминофоров. Для это использовали дифрактометр «Дрон-3», используя фильтрованное излучение Cu K α . Спектры ФЛ регистрировали с помощью спектрофлуориметра CaryEclipse. Морфологию поверхности кристаллофосфора снимали при помощи растрового электронного микроскопа марки Mira II LMU (Tescan). Сопротивление образцов кристаллофосфора измеряли с помощью мегаомметра марки M4100/1-5.

В третьей главе описаны результаты эксперимента и их обсуждение.

При модифицировании вольфрамом аммония в количестве 0,4 ат. % и 0,5 ат. % установлено, что в кристаллической структуре оксосульфида иттрия, активированного европием, изменений не происходит. Интенсивность ФЛ увеличивается на 20 и 30 % соответственно.

Увеличение содержания модификатора до 1 ат. % приводит к значительному увеличению оксидной фазы и уменьшению относительной интенсивности ФЛ на 50 %, это может быть связано с неполным внедрением модификатора в приповерхностный слой зерен люминофора.

Зерна кристаллофосфора, в которых содержание вольфрама аммония составляет 0,4 ат. % и 0,5 ат. %, имеют достаточно однородную структуру со сферической формой частиц, увеличение содержания модификатора приводит к тому, что зерна люминофора слипаются и агломерируют.

Обработка люминофора 0,1 ат. % хлоридом олова не привела структурным изменениям, интенсивность же ФЛ в области 626 нм увеличилась на 10 %.

Увеличение содержания модификатора до 0,2 ат. % приводит к появлению фазы олова, которая образуется в результате отжига в восстановительной атмосфере и люминофор становится серым, наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ. Это связано с тем, что при обработке люминофора, соли олова оказалось больше, чем могло внедриться в приповерхностный слой зерен и прошла побочная реакция восстановления оксида олова до свободного металла.

Образец с содержанием хлорида олова в количестве 0,1 ат. % обладает более однородной морфологией поверхности. Увеличение содержания модификатора приводит к агломерации зерен люминофора.

Модифицирование поверхности кристаллофосфора ванадатом аммония приводит к увеличению содержания кубической фазы оксида иттрия, интенсивность ФЛ уменьшается, образцы приобретают желтоватую окраску.

При содержании ванадата аммония больше 0,2 ат. % зерна люминофора соединяются между собой, образуя достаточно крупные частицы кристаллофосфора, что является нежелательным и приводит к уменьшению эффективности люминофора.

Использование в качестве модификатора сульфида висмута в наших условиях не приводит к улучшению качества люминофора. Из штрих-дифрактограмм видно, что в структуре люминофора появляется фаза сульфида висмута придающая серую окраску люминофору, что приводит к уменьшению интенсивности ФЛ и частицы люминофора укрупняются.

Нами было изучено влияние модификаторов на электропроводность оксосульфида иттрия, активированного европием. С помощью мегаомметра было измерено сопротивление образцов люминофора, обработанных различными модифицирующими добавками, и проведен расчет электропроводности. По результатам расчета установлено, что большей электропроводностью обладают образцы оксосульфида иттрия, активированные европием, модифицированные хлоридом олова. Добавка хлорида олова приводит к увеличению электропроводности на четыре порядка.

В результате модифицирования поверхности кристаллофосфора добавками $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, NH_4VO_3 , Bi_2S_3 произошло увеличение электропроводности на два порядка.

Заключение

1. Использование в качестве модификатора вольфрамата аммония в количестве 0,4 ат. % и 0,5 ат. % приводит к увеличению относительной интенсивности фотолюминесценции на 20 % и 30 % соответственно.
2. Использование в качестве модификатора хлорида олова в количестве 0,1 ат. % приводит к увеличению относительной интенсивности фотолюминесценции на 10 %.
3. Электропроводность оксосульфида иттрия, активированного европием, увеличивается на 4 порядка при модифицировании поверхности зерен люминофора хлоридом олова.
4. Модифицирование поверхности люминофора вольфрамом аммония, ванадатом аммония, сульфидом висмута приводит к увеличению электропроводности на 2 порядка.
5. Сульфид висмута и ванадат аммония не пригодны в качестве модификаторов при наших условиях.

Список используемых источников

1. Девярых, Э.В. Люминесцентные лампы. Люминофоры и люминофорные покрытия / Э.В. Девярых, В.Ф. Дадонов – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 344 с.
2. Казанкин, О.Н.. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др. - М. : Химия, 1975. – 192 с.
3. Москвин, А.В. Като�люминесценция, В 2 т. Т. 2 / А.В. Москвин. – М; Л.: Гостехтеоиздат, 1949. - 409 с.
4. Дмитриенко, В.П. Нанокристаллические электропроводные добавки для низковольтных экранов като�люминесцентных дисплеев // В.П. Дмитриенко, Т.А. Акмаева, А.П. Логинов, А.О Дмитриенко. / Материалы электронной техники. -2011.- Т. 45, № 3. - С. 54-58.
5. Леванцова, Н. С. О люминесцентных свойствах оксисульфида лантана, активированного европием / Н. С. Леванцова, А. П. Приказчикова, Л. В. Русалина и др. // Сб. Нучн. тр. Всес.Н. – И. Ин-та люминофоров и особо чист. веществ. – 1969.- Вып.1-2. – С 106-103.
6. Балодис, Ю. Н. Като�люминофоры на основе редкоземельных элементов / Ю. Н Балодис // В сб.: Неорганические люминофоры прикладного назначения. –Л.: ГИПХ, -1972. Вып.1-С. 4-51.
7. Пономарева, Т.С. 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.
8. Селезнев, С.А. Синтез оксосульфидов иттрия и редкоземельных элементов / С.А Селезнев, А.Ф Голота, // Журн. Апробация, 2015. Т. 29. № 2. С. 7-10.

9. Абалдуев, Б.В., Дмитриенко А. О. Низковольтная катодолюминесценция.
/ Б.В Абалдуев, А. О Дмитриенко // Электронная техника. Сер.4.
Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1977. Вып.1. – С. 52-57.
10. Акмаева, Т. А. Синтез и люминесценция кристаллофосфоров с красным
цветом свечения на основе оксидов и оксисульфидов Y-Gd-La. дис. ...
канд. хим. наук / Т.А. Акмаева.- Саратов, 1998. - 111 с.

А.И.В.