

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
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 свойства кристаллофосфоров на
основе оксида и оксосульфида иттрия, активированных европием**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Гавриличевой Натальи Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

К.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Т.А. Акмаева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2020 г.

Введение

На люминофоры мы смотрим каждый день: они находятся в кинескопах наших телевизоров. Явление люминесценции находит множество применений в современном мире, особенно широко применяется в науке и технике.

В последнее время оксиды и 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. Яркость и интенсивность люминесценции этих люминофоров существенно зависят от концентрации активатора, температурно-временного режима отжига и способа синтеза данного кристаллофосфора.

Одной из основных проблем совершенствования люминофоров является проблема улучшения интенсивности и яркости свечения. Для решения данных проблем зерна люминофоров подвергают поверхностной обработке различными модифицирующими добавками.

В качестве модификаторов поверхности зерен люминофоров часто используют соли некоторых металлов. Кроме того, при химическом модифицировании таким солями, которые являются мелкими донорами электронов, может увеличиться электропроводность, что очень важно для их практического использования в технике нанесения покрытия цветного телевидения, так как лучше обеспечивается сток электрического заряда при электронной бомбардировке поверхности различных экранов.

Цель настоящей работы являлось получение и улучшение оптико - люминесцентных свойств люминофоров красного цвета свечения на основе оксида и оксосульфида иттрия, активированных европием.

В ходе исследований были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать люминофоры на основе оксида и оксосульфида иттрия, активированных европием.

2. Модифицировать поверхность зерен люминофоров ванадатом аммония и молибдатом аммония.
3. Изучить влияние модифицирующих добавок на спектральные характеристики, кристаллическую структуру и электропроводность кристаллофосфоров состава: $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$.
4. Сравнить влияния модифицирующих добавок на свойства синтезированных люминофоров.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из литературного обзора, экспериментальной части, введения, выводов, техники безопасности и списка используемых источников (всего 21 наименований). Работа изложена на 43 страницах, содержит 19 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 оксида и оксосульфида иттрия, легированные европием, которые находят широкую практическую значимость в технике цветного телевидения. Явление люминесценции находит множество применений в современном мире, особенно широко применяется в науке и технике.

В литературном обзоре основное внимание уделялось поверхностной обработке зёрен кристаллофосфоров на основе $Y_2O_2S:Eu$ 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 [2].

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

Люминофоры красного цвета свечения были получены методом соосаждения нитратов иттрия и европия щавелевой кислотой с последующим отжигом в слабовосстановительной атмосфере в температурно-временных интервалах отжига кристаллофосфоров, которые были разработаны ранее в нашей лаборатории.

Синтез оксосульфида иттрия включает несколько стадий, важнейшей из которых является сульфирование оксида иттрия при высоких температурах в контролируемой атмосфере, поэтому свойства конечного оксосульфидного люминофора будут во многом определяться составом исходных компонентов, входящих в сульфлирующую смесь, температурным и временным режимом отжига. Отжиг осуществляли в муфельной печи при различных значениях температуры и времени, которые были подобраны ранее в нашей лаборатории.

Синтез оксида иттрия включает несколько стадий: обжиг оксида иттрия при высоких температурах в контролируемой атмосфере, поэтому свойства конечного оксидного люминофора будут во многом определяться составом исходных компонентов, температурным и временным режимом отжига, а также атмосферой, в которой проводится синтез.

Затем поверхность зёрен оксосульфидных люминофоров модифицировали молибдатом и ванадатом аммония.

Навески соли 4-х водного молибдата аммония массой 0,53 г количественно переносили в колбу объемом 50 мл, добавили 15 мл бидистиллированной воды, нагревали на водяной бане до полного растворения соли, после чего раствор остужали до комнатной температуры и доводили бидистиллированной водой в колбе на 50 мл до метки.

Навески люминофора смачивали рассчитанным количеством раствора молибдата аммония, в котором содержание модифицирующей добавки составило 0,02 - 0,1 ат. %. Если навески образцов не полностью смачивались раствором модификатора, то мы добавляли этиловый спирт до получения пастообразной массы. Образцы перетирали под лампой накаливания до полного высыхания смеси. Далее их отжигали в слабовосстановительной атмосфере под слоем угля БАУ в кварцевых оснастках. Отжиг проводили при температуре 400 °С в течение 3 часов, а затем при 600 °С 1 час, и при 700 °С 1 час.

Навеску соли ванадата аммония массой 1,65 г переносили в колбу на 100 мл, добавляли 30 мл дистиллированной воды и 5 мл азотной кислоты для подавления полимеризации. Затем нагревали раствор на водяной бане до полного растворения соли и остужали до комнатной температуры. Охлажденный раствор доводили до метки дистиллированной водой.

Образцы готовили перетиранием люминофора с рассчитанным количеством приготовленного раствора ванадата аммония в чашке Петри. Содержание модификатора составляло 0,02 – 0,1 ат. %. Смесь отжигалась при температуре 900 °С в течение 2 часов под слоем угля БАУ.

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 Cu K α . Спектры ФЛ регистрировали с помощью спектрофлуориметра CaryEclipse. Морфологию образцов кристаллофосфоров снимали при помощи растрового электронного микроскопа марки Mira II LMU (Tescan).

В третьей главе описаны результаты эксперимента и их обсуждение.

Установлено, что при обработке люминофора Y₂O₂S:Eu модификатором, содержащим 0,1 ат. % молибдена, интенсивность ФЛ кристаллофосфора увеличивается на 20 %, а при содержании молибдена 0,02

- 0,06 ат. % интенсивность свечения наоборот уменьшилась на 10% и 25% соответственно (рис.1).

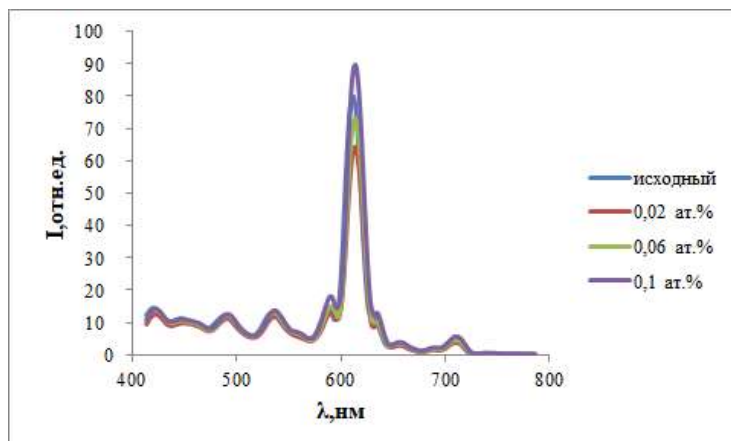


Рисунок 1- Спектры фотолюминесценции образцов $Y_2O_2S:Eu$, модифицированных Mo^{+6}

Обработка поверхности зерен люминофора $Y_2O_3:Eu$ молибдатом аммония в количестве 0,02 ат. % не проводит к изменению спектральных характеристик, а при содержании молибдена 0,06 - 0,1 ат. % интенсивность свечения уменьшилась на 15% и 20% соответственно (рис.2).

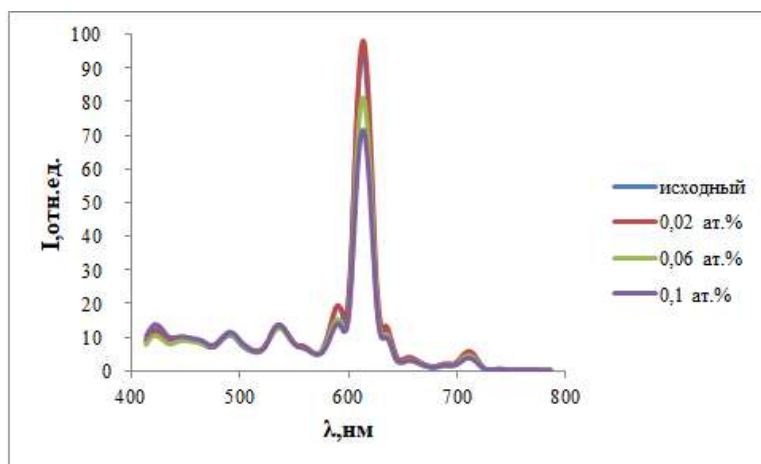


Рисунок 2- Спектры фотолюминесценции образцов $Y_2O_3:Eu$, модифицированных Mo^{+6}

Установлено, что образцы оксосульфидного люминофора, модифицированного 0,1 ат. % молибдена обладают лучшей морфологией поверхности, чем образцы кристаллофосфоров, модифицированные 0,02 и 0,06 ат. % молибденом (рис.3).

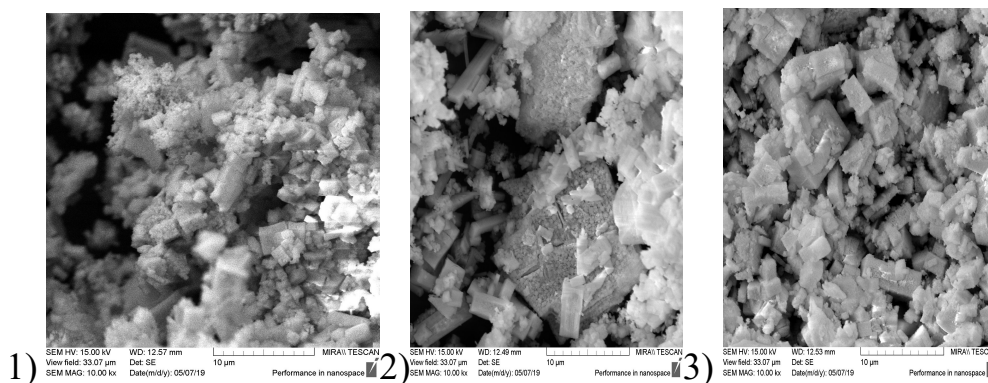
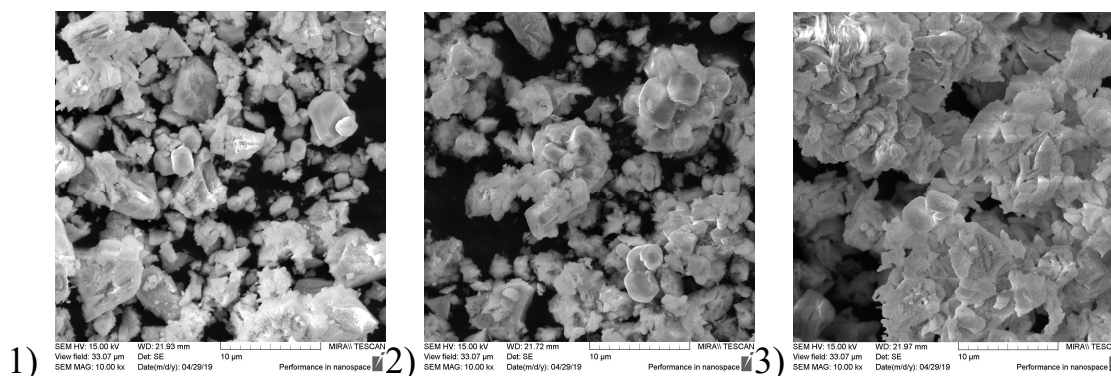


Рисунок 3- Снимки поверхности $Y_2O_2S:Eu$ модифицированного Mo^{+6}

при увеличении масштаба в 10 раз

1) 0,02 ат.%; 2) 0,06 ат.%; 3) 0,1 ат.%

Поверхность люминофора $Y_2O_3:Eu$, модифицированного 0,1 ат. % молибденом обладает более однородной морфологией поверхности. Уменьшение содержания молибдена до 0,02 ат. % приводит к агломерированию зерен люминофора и появлению игольчатых кристаллов в составе шихты (рис.4).



Рисунка 4 - Снимки поверхности $Y_2O_3:Eu$ модифицированного Mo^{+6} :

1) 0,02 ат.%; 2) 0,06 ат. %; 3) 0,1 ат. %

при увеличении масштаба в 10 раз

При модифицировании поверхности люминофоров $Y_2O_2S:Eu$ и $Y_2O_3:Eu$ ванадатом аммония, содержащим 0,02 ат. % ванадия было обнаружено, что не происходит изменения спектральных характеристик. Образцы $Y_2O_2S:Eu$, в которых содержание модифицирующей добавки составляет 0,06 ат. % и 0,1 ат. % ванадия, произошло уменьшение относительной интенсивности фотолюминесценции на 20 % и 50% соответственно (рис.5).

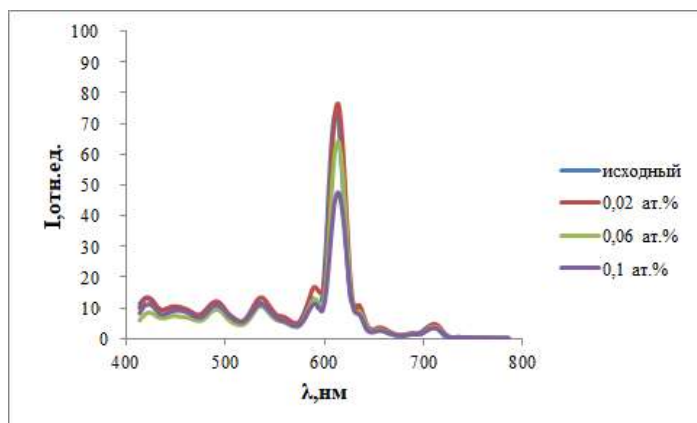


Рисунок 5- Спектры фотолюминесценции образцов $Y_2O_2S:Eu$, модифицированных V^{+5}

Поверхность оксосульфидного люминофора, модифицированного 0,1 ат. % ванадия обладает лучшей морфологией поверхности, чем образцы кристаллофосфоров, модифицированные 0,02 и 0,06 ат. % ванадия (рис.6).

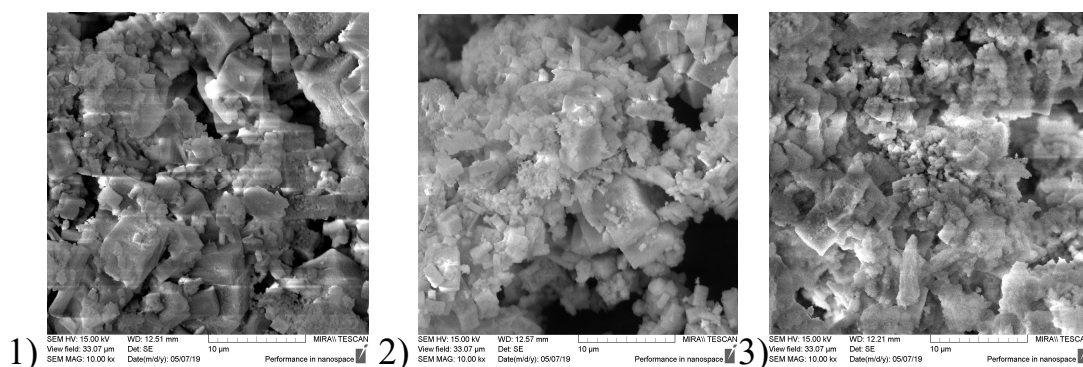


Рисунок 6- Снимки поверхности $Y_2O_2S:Eu$ модифицированного V^{+5} :

1) 0,02 ат.%; 2) 0,06 ат.%; 3) 0,1 ат.%

при увеличении масштаба в 10 раз

У люминофоров $Y_2O_3:Eu$, в которых содержание модифицирующей добавки составляет 0,06 ат. % и 0,1 ат. % ванадия, произошло уменьшение относительной интенсивности фотолюминесценции на 20 % и 30% соответственно (рис.7).

Образцы люминофора на основе оксида иттрия, активированного европием, в которых содержание ванадия составляет 0,02 ат. % - 0,1 ат. % имеют однородную структуру со сферической формой частиц (рис.8).

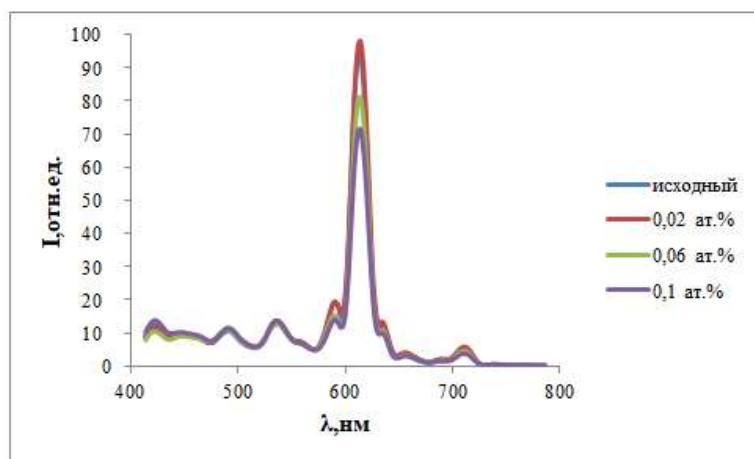


Рисунок 7- Спектры фотолюминесценции образцов $Y_2O_3:Eu$, модифицированных V^{+5}

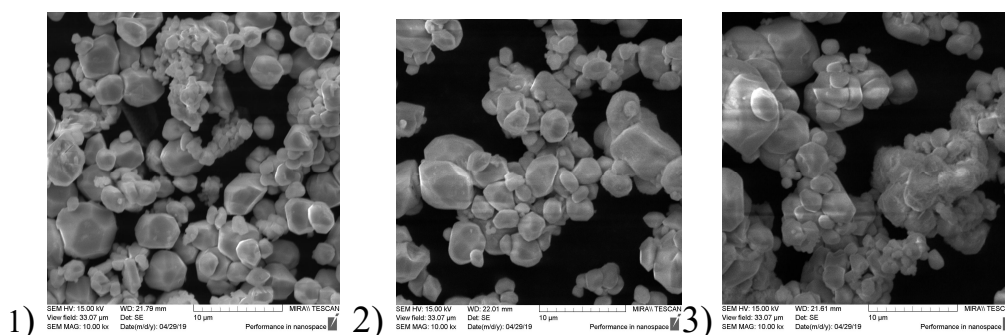


Рисунок 8 - Снимки поверхности $Y_2O_3:Eu$, модифицированных V^{+5} :

1) 0,02 ат.%; 2) 0,06 ат.%; 3) 0,1 ат. %

при увеличении масштаба в 10 раз

Закключение. В результате проделанной работы было изучено влияние ванадата и молибдата аммония, являющимися модифицирующими добавками на оптико – люминесцентные свойства люминофоров на основе оксида и оксосульфида иттрия, легированных европием. Установлено, что при обработке люминофора $Y_2O_2S:Eu$ модификатором, содержащим 0,1 ат. % молибдена, интенсивность ФЛ кристаллофосфора увеличивается на 20 % и этот же образец обладал лучшей морфологией поверхности, чем образцы люминофоров, которые не были подвергнуты поверхностной обработке. Обработка поверхности зерен люминофора $Y_2O_3:Eu$ молибдатом аммония ,содержащий 0,02 ат. % молибдена, не проводит к изменению спектральных характеристик. Поверхность люминофора $Y_2O_3:Eu$,модифицированного 0,02 ат. % молибденом обладает более однородной морфологией поверхности.

При модифицировании поверхности люминофоров $Y_2O_2S:Eu$ и $Y_2O_3:Eu$ ванадатом аммония, содержащим 0,1 ат. % ванадия было обнаружено, что не происходит изменения спектральных характеристик. Поверхность оксосульфидного люминофора, модифицированного 0,1 ат. % ванадия обладает лучшей морфологией поверхности, чем образцы кристаллофосфоров, модифицированные 0,02 и 0,06 ат. % ванадия. Образцы люминофора на основе оксида иттрия, активированного европием, в которых содержание ванадия составляет 0,02 ат. % - 0,1 ат. % имеют однородную структуру со сферической формой частиц.

Список используемых источников

1. Казанкин, О.Н.. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др. - М. : Химия, 1975. – 192 с.
2. Девярых, Э.В. Люминесцентные лампы. Люминофоры и люминофорные покрытия / Э.В. Девярых, В.Ф. Дадонов – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 344 с.
3. 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.
4. Стрельцов, А. В., Дмитриенко В. П., Дмитриенко А.О., Гуляев Ю.В. Модифицированные субмикронные люминесцентные материалы на основе поликристаллов $Y_2O_3:Eu$ и $Y_2O_2S:Eu$ для полноцветных устройств отображения видеоинформации и источников света / А. В. Стрельцов, В. П. Дмитриенко, А. О. Дмитриенко, Ю. В. Гуляев // Радиотехника и электроника. 2009, Т. 54. № 4. С. 507-512.
5. Зюзин, А.М. , Салкин, Д. А. Влияние высокотемпературного отжига на состояние ионов Eu^{3+} в люминофорах // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2011. Т.17. № 1. С. 100-115.