

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

Исследование влияния температурно – временного режима и борной кислоты на оптико – люминесцентные свойства оксосульфида иттрия, активированного европием

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА

Студентки IV курса 411 группы
специальности 04.03.01 - Химия

института Химии

Борисовской Анастасии Евгеньевны

Научный руководитель

доцент к.х.н.



Акмасва Т.А.

Заведующий кафедрой

член-корр. РАЕН

профессор, д.х.н.



Муштакова С.П.

Саратов 2016

Введение

Развитие современных катодолюминесцентных средств отображения информации включает создание вакуумных флуоресцентных дисплеев. В настоящее время они находят широкое применение в создании информационных устройств автомобилей, летательных аппаратов, бытовой техники.

Все цветные устройства для кодирования информации содержат три типа кристаллофосфоров: с синим, зеленым и красным цветом свечения (RGB). Для хорошей цветопередачи необходимо, чтобы все 3 кристаллофосфора, обладали одинаковой яркостью свечения и имели координаты цветности в областях, соответствующих наиболее «чистым» цветом.

Эффективность и яркость катодолюминесценции зависят от условий синтеза кристаллофосфоров – состава компонентов, содержания плавня, концентрации активатора и температурно - временных режимов отжига.

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез кристаллофосфоров на основе оксосульфида иттрия;
2. Изучение влияния температурно – временного режима на кристаллическую структуру и свойства оксосульфида иттрия, активированного европием
3. Изучение влияния борной кислоты при синтезе оксосульфида иттрия, активированного европием;
4. Проведение рентгенографического анализа, регистрирование спектров люминесценции.

Объем и структура работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух глав, включая литературный обзор, заключения и списка цитируемой литературы (22 наименования). Работа изложена на 48 страницах, иллюстрирована 10 рисунками, содержит 2 таблицы.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы приведен литературный обзор, описывающий механизм и свойства люминесценции [1]. Рассмотрены неорганические люминофоры, способы возбуждения люминесценции, типы люминесценции. Далее был проведен обзор люминофоров редкоземельного типа, которые находят широкое применение в качестве красной компоненты в покрытии экранов цветного телевидения и многих других визуализирующих устройствах. Наиболее перспективным является люминофор на основе оксосульфида иттрия, активированного европием ($Y_2O_3S \cdot Eu$). Особое внимание уделено факторам, влияющим на яркость, эффективность и цветопередачу (координаты цветности) люминофоров. Большинство люминофоров имеет кристаллическую структуру и относится к кристаллофосфорам. 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].

Данный люминофор представляет собой твердый раствор оксосульфида европия (активатора) в оксосульфиде иттрия (основа люминофора), поэтому важное влияние на получение качественного продукта оказывает температурно – временной режим при синтезе.

Синтез оксосульфида иттрия, активированного европием, включает длительный высокотемпературный отжиг смешанного оксида иттрия-европия с сульфидирующей смесью. Высокая температура (больше 1000 °C) необходима, во - первых, для внедрения активатора (Eu^{3+}) в решётку оксосульфида; во - вторых, для образования хорошо сформированной, малодефектной структуры [3].

Вторая глава содержит подробное описание методики техники эксперимента. Для подбора условий отжига люминофоров был проведен синтез ряда

люминофоров с вариацией температуры и времени отжига, что отображено в табл.1.

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

№	S/Na ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃	Время отжига образцов
1	1,2	-	25 °С постепенный нагрев до 950 °С и 4ч. при 950 °С
2	1,2	-	25 °С постепенный нагрев до 950 °С и 6ч. при 950 °С
3	1,2	-	110 °С – 30мин., 300 °С – 30 мин., 470 °С – 40 мин., в другую печь при 800 °С- 40мин.
4	1,2	-	200 °С – 30мин., 300 °С – 30 мин., 500 °С – 30 мин., 600 °С – 30 мин., 750 °С – 20 мин., 950 °С – 90мин.
5	1,2	-	110 °С – 30мин., 300 °С – 30 мин., 470 °С – 40 мин., 600 °С – 30 мин., 750 °С – 20 мин., 900 °С – 30мин., 1000 °С – 60мин
6	1,2	5%	110 °С – 30мин., 300 °С – 30 мин., 470 °С – 40 мин., 600 °С – 30 мин., 750 °С – 20 мин., 900 °С – 30мин., 1000 °С – 60мин
7	1,2	10%	110 °С – 30мин., 300 °С – 30 мин., 470 °С – 40 мин., 600 °С – 30 мин., 750 °С – 20 мин., 900 °С – 30мин., 1000 °С – 60мин
8	1,2	15%	110 °С – 30мин., 300 °С – 30 мин., 470 °С – 40 мин., 600 °С – 30 мин., 750 °С – 20 мин., 900 °С – 30мин., 1000 °С – 60мин

Синтез люминофоров на основе оксида иттрия, активированного европием проводили следующим образом:

Навески оксида иттрия и оксида европия помещали в стеклянный стакан, растворяли в азотной кислоте плотностью 1,2 г/см³, нагревали до 90 °С на водяной бане при постоянном помешивании до полного растворения, и охлаждали при комнатной температуре. Далее редкоземельные металлы выделяли соосаждением оксалатов, для чего к полученному раствору приливали нагретый до 80 °С насыщенный раствор щавелевой кислоты. Полноту соосаждения оксалатов иттрия и европия проверяли, добавляя щавелевую кислоту к маточному раствору. Смесь остужали до комнатной температуры, затем отфильтровывали с помощью вакуумного насоса на воронке Бюхнера с колбой Бунзена. Осадок помещали в чашку Петри и высушивали при температуре 90 °С в течение двух часов в сушильном шкафу, затем отжигали при температуре 1000 °С в течение часа до полного разложения:



Полученные оксиды использовали для синтеза люминофоров на основе Y₂O₂S:Eu. Для этого к оксидам Y₂O₃ и Eu₂O₃ добавляли карбонат натрия и серу, которые выполняют роль сульфидирующей смеси. Смесь смачивали этиловым спиртом до кашицеобразного состояния и высушивали под лампой при постоянном перемешивании стеклянной лопаточкой до полной сыпучести. Смеси переносили в кварцевые тигли для отжига в восстановительной среде. Отжиг в восстановительной среде, создаваемой смесью газов СО и СО₂, проводили с помощью так называемого угольного затвора.

Отжиг проводили в различных температурно – временных режимах, указанных в табл. 1.

В основе сульфирования лежит следующая брутто-реакция [4]:



После отжига корольки оксосульфидов РЗЭ остужали, измельчали и отмывали на фильтре сначала дистиллированной водой, затем 0,01 М раствором соляной кислоты и снова дистиллированной водой. Отсутствие хлорид-ионов контролировали нитратом серебра, приливая его к фильтрату. Люми-

нофору сушили на воздухе в электропечи при температуре 80 - 100 °С. Высушенные образцы растирали и отдавали на анализ.

После выбора оптимального режима отжига при синтезе люминофоров, который представил собой 1000 °С в течение 6 часов, было изучено влияние борной кислоты на интенсивность фотолюминесценции $Y_2O_2S:Eu$. Синтез люминофоров проводили в оптимальных условиях по описанной методике, отличающейся тем, что на промежуточном этапе в ряд отмытых и отфильтрованных смесей соосажденных оксалатов редкоземельных металлов добавляли тонко растертый порошок борной кислоты в количестве 5, 10, 15, и 20 масс.%, тщательно перемешивали, помещали в открытый тигель и отжигали в муфельной печи при 1000 °С в течение 1 часа. Далее проводили сульфирование образовавшихся оксидов и боратов по выше описанной схеме.

Для определения фазового состава и превращений, происходящих при различных обработках кристаллофосфоров, использовали метод рентгенофазового анализа. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре общего назначения «Дрон – 2.04» используя фильтрованное излучение $Cu K_{\alpha}$. 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. Обоснованный выбор оптимальных температурно - временных условий отжига необходим для получения хорошо сформированной структуры оксосульфида иттрия, активированного европием.

Установлено, что при непосредственном контакте оксида иттрия с сульфидирующей смесью оксосульфид иттрия начинает образовываться при 500 °С, однако для получения люминофора с хорошо сформированной кристаллической структурой необходим отжиг при температурах около 1000 °С, так как только при высоких температурах европий полностью входит в решётку оксосульфида иттрия, образуя твердый раствор.

С целью выяснения температуры образования оксосульфида иттрия при сульфировании через газовую фазу, были приготовлены серии образцов (табл.1).

Известно, что сера реагирует с карбонатом натрия при 280 – 300 °С, при этом, в зависимости от соотношения S/Na₂CO₃, образуются различные полисульфиды. Ранее сотрудниками лаборатории № 15 было подобрано оптимальное соотношение сульфидующей смеси, состоящей из мелкодисперсной серы и плавня Na₂CO₃: S/Na₂CO₃ = 1,2. Начиная с 350 °С полисульфиды разлагаются с образованием более низших полисульфидов, выделяется сера.

На первой стадии, связанной с образованием оксосульфидной матрицы, протекают реакции образования серосодержащих соединений натрия. Основным механизмом образования матрицы люминофора Y₂O₂S в интервале температур 900 – 1200 °С следует считать реакцию взаимодействия оксида иттрия с расплавами полисульфидов натрия Na₂S_n и газообразной серой:



Полученные нами образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу. На представленных дифрактограммах видно, что при сульфировании оксидов, полученных без H₃BO₃, образец оксосульфидного люминофора с лучшей кристаллической структурой получился при отжиге с температурно - временным интервалом, описанным в пункте 5 табл.1 (рис. 2, д).

Остальные образцы, как видно из дифрактограмм на рис. 2 а - г, содержат посторонние фазы (оксид иттрия). Для синтеза оксосульфида иттрия, активированного европием можно считать оптимальным температурно – временной режим, описанный в пункте 5 табл. 1. Далее все образцы были синтезированы в данном температурно - временном режиме.

На рис. 3 изображены дифрактограммы образцов Y₂O₂S:Eu, из оксидов Y₂O₃, Eu₂O₃ с H₃BO₃. Борная кислота обладает рядом качеств, улучшающих

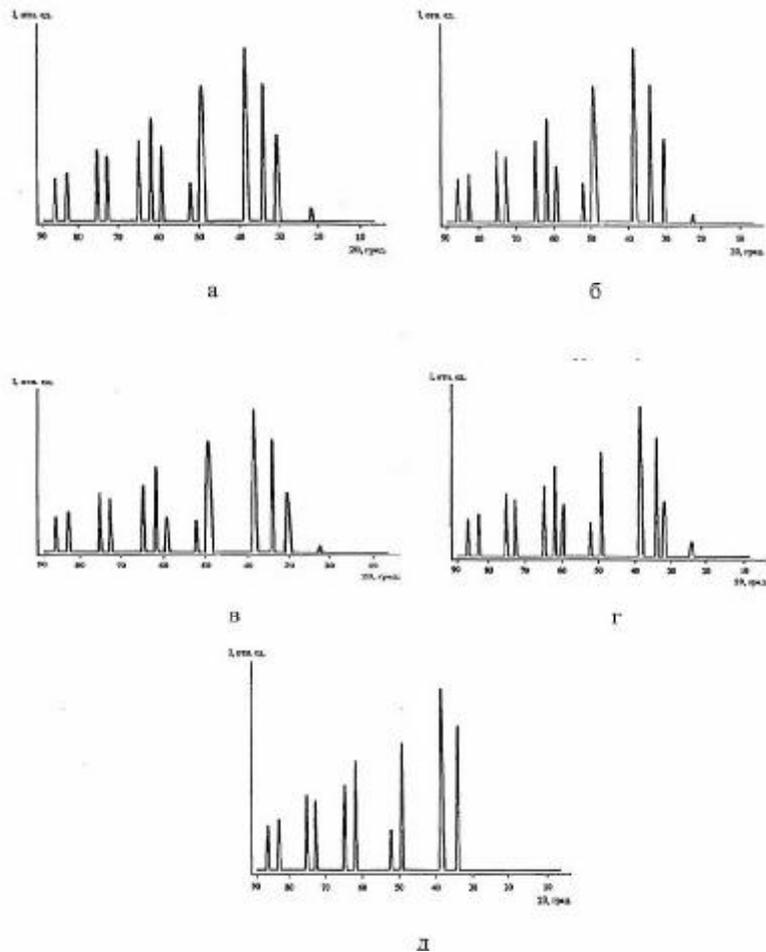


Рис.2. Дифрактограммы образцов $Y_2O_2S:Eu$, полученные различными способами из оксидов без H_3VO_3 : а – 1; б – 2; в – 3; г – 4; д – 5, где цифры соответствуют режимам отжига в таблице 1.

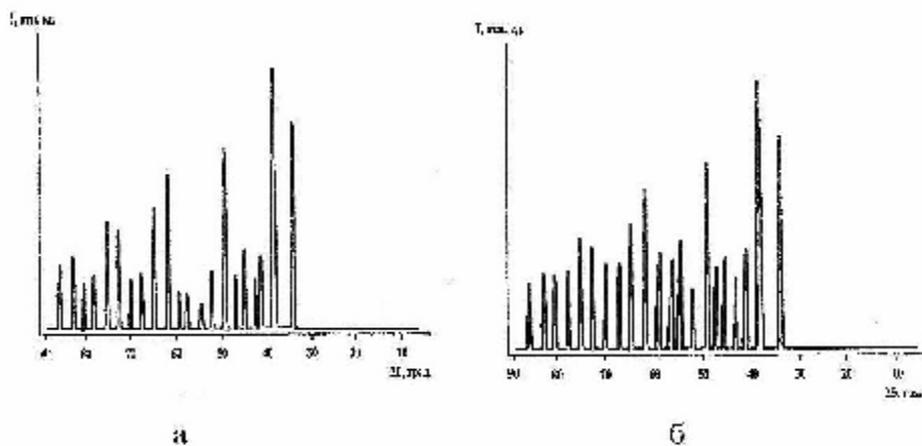


Рис.3. Дифрактограммы образцов $Y_2O_2S:Eu$, полученные оптимальным способом из оксидов с H_3VO_3 : а – 10масс.%, б – 15масс.%.

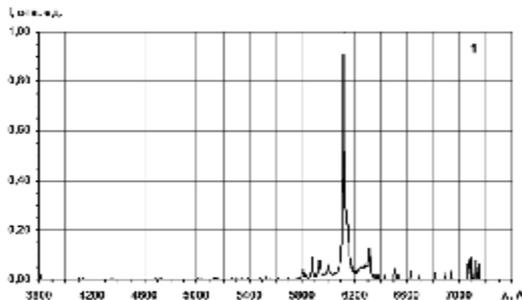
люминесцентные характеристики кристаллофосфоров красного цвета свечения, в частности влияет на координаты цветности красного люминофора. При использовании борной кислоты получились кристаллофосфоры с хорошо сформированной кристаллической структурой. На дифрактограммах видно, что при увеличении концентрации H_3BO_3 от 5 до 15 масс.% происходит увеличение сигналов, обусловленных наличием фазы YVO_3 (рис. 3).

Полученные нами спектры ФЛ образцов кристаллофосфоров, синтезированных в одинаковых температурно – временных режимах без борной кислоты и в её присутствии отличаются между собой, как видно из рис.4.

Использование борной кислоты приводит к появлению большого количества разрешенных переходов в центрах люминесценции (атомы Eu^{3+}) с энергиями, соответствующими излучению в областях 580 - 600, 615 - 635, 650 - 660 и 685 - 715 нм. Особенно заметно появление новых линий в области 625 нм, а также расщепление и повышение относительной интенсивности линий в глубокой красной области 685 - 715 нм.

В связи с этим спектры ФЛ поликристаллов, синтезированных с H_3BO_3 от 5 до 15 % отличаются увеличением относительной интенсивности линий в области излучения 625 нм на 5 -10 % (рис. 5).

Увеличение массовой доли H_3BO_3 более 15% в процессе синтеза не приводит к дальнейшему росту интенсивности ФЛ. Кроме того, у образцов полученных на основе оксосульфидов с использованием борной кислоты наблюдается смещение цветовых координат КЛ в красную область спектра от $x = 0,658$; $y = 0,338$ у исходных образцов до $x = 0,678$; $y = 0,322$ у образцов с 15% H_3BO_3 .



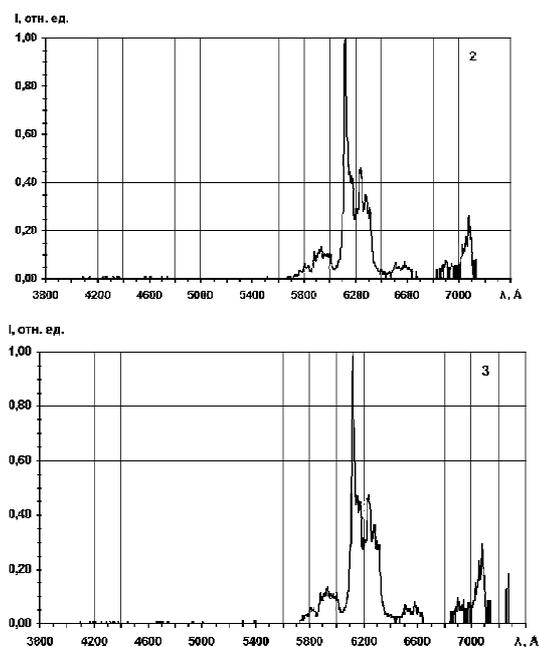


Рис.4. Спектры фотолюминесценции поликристаллических образцов при возбуждающем излучении с длиной волны 300 нм :1 - $Y_2O_2S:Eu$, 2 - $Y_2O_2S:Eu + 10\text{масс.}\% H_3BO_3$, 3 - $Y_2O_2S:Eu + 15\text{масс.}\% H_3BO_3$.

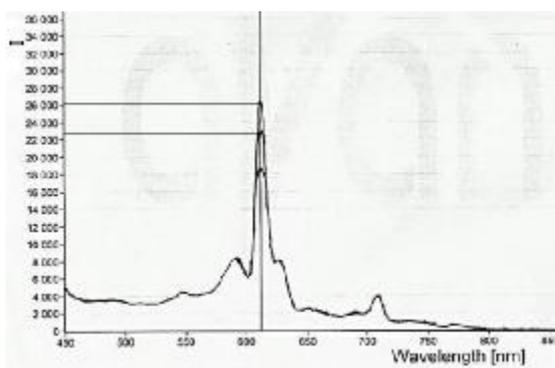


Рис.5. Спектры фотолюминесценции $Y_2O_2S:Eu$ с борной кислотой: 1 – 5% H_3BO_3 , 2 – 10% H_3BO_3 , 3 – 15% H_3BO_3

Закключение. В результате проделанной работы был подобран оптимальный температурно - временной режим отжига $Y_2O_2S:Eu$ в присутствии борной кислоты, который составляет 1000 °С

Установлено, что присутствие боратной фазы в оксосульфиде иттрия уменьшает интенсивность излучения в зеленой области спектра и увеличивает интенсивность излучения на 10% в красной области спектра;

Установлено, что использование борной кислоты при синтезе $Y_2O_2S:Eu$ приводит к смещению координат цветности в красную область спектра.

Список использованной литературы

1. Жиров Н. Ф. Люминофоры (светящиеся твердые растворы): / Под ред. акад. С. И. Вавилова и Б. Я. Свешникова. М: Государственное издательство оборонной промышленности, 1940. 480 с.
2. Казанкин О. Н. Марковский Л. Я. Миронов И. А. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
3. Дмитриенко А. О. Низковольтные катодолюминофоры с красным цветом свечения / Дмитриенко А. О., Дмитриенко В.П., Сперанская Е.С., Логинов А.П. // Известия Санкт - Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2011. № 10. С.71-74.
4. Акмаева Т.А. Синтез и люминесценция кристаллофосфоров с красным цветом свечения на основе оксидов оксосульфидов Y – Cd – La / Дис. канд. хим. наук. – Саратов: Изд – во Сарат. ун – та, 1998. 114с.