

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ОКСОСУЛЬФИДА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

О. В. Урецкая, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого», Беларусь*

Научный руководитель Е. Н. Подденежный

Известно, что введение ионов серы в решетку оксида иттрия с частичной заменой ионов кислорода в значительной степени повышает интенсивность люминесценции Y_2O_3 в видимой области спектра [1]. Так, в работе [1] описан вариант получения наноразмерных кубических частиц люминофора $Y_2O_3:Er, Yb$ методом механохимического синтеза в планетарной мельнице и изучены их свойства. Такие люминофоры известны и выпускаются промышленностью [2] (см. таблицу).

Типы промышленных люминофоров на основе оксосульфида иттрия

Цвет свечения	Зеленый	Красный
Марка люминофора*	КН-545-1 КН-545-2 КН-545-3	КН-626-3 КН-626-4 КН-626-5 КН-626-6
Химический состав	$Y_2O_2S:Tb$ $Y_2O_2S:Tb$	$Y_2O_2S:Eu$ $Y_2O_2S:Eu. In_2O_3$
Координаты цветности	X: 0,32–0,34; Y: 0,54–0,56 X: 0,32–0,34; Y: 0,54–0,56	X: 0,61–0,65; Y: 0,33–0,37 X: 0,61–0,65; Y: 0,33–0,37
Средний размер частиц, мкм	4–6 1–2	2–4 1–2

В маркировке люминофоров трехзначное число означает выраженный в нм максимум волны излучения.

Однако в последнее время появился ряд работ, в которых описаны новые способы получения наноструктурированных оксидо-иттриевых и оксосульфидных люминофоров с улучшенными энергетическими и светотехническими характеристиками [3]–[5].

Сферические ультрадисперсные порошки катодлюминофора красного цвета $Y_2O_3:Eu^{3+}$ были синтезированы новым методом гомогенного осаждения [3]. Кристаллические порошки состава $Lu_2O_2S:Ce$ (8,90 г/см³) и $Y_2O_2S:Ce$ (4,92 г/см³) были получены соосаждением из щавелевокислых солей с последующим прокаливанием при 1150 °С в восстановительной атмосфере [4]. Рентгенофазовый анализ показал наличие гексагональной структуры, а возбуждение УФ-излучением продемонстрировало интенсивную люминесценцию в ближней УФ, оранжевой и красной областях спектра ($Lu_2O_2S:Ce$ – 650 нм; $Y_2O_2S:Ce$ – 346 и 600 нм), обусловленную переходами 5d–4f-ионного состояния Ce^{3+} .

Нанокристаллы красного катодлюминофора $Y_2O_2S:Eu$ были синтезированы прогрессивным методом горения с использованием этанола в качестве дополнительного горючего при использовании тиомочевина. Было показано, что использование этанола упрощает процесс растворения нитратов РЗЭ, требует пониженного содержания воды и способствует формированию оксосульфида РЗЭ – $Y_2O_2S:Eu$ [5].

В НИЛ ТХН ГГТУ им. П. О. Сухого ведутся работы по синтезу порошков оксосульфида иттрия Y_2O_2S , легированного ионами европия, как перспективных люминофоров с перестраиваемым спектром излучения в зависимости от состава, также изучаются их структурные и спектрально-люминесцентные характеристики.

Для получения наноструктурированных порошков $Y_2O_2S:РЗЭ$ использовали метод термохимических реакций (горения) в условиях окисления-восстановления азотнокислых солей иттрия, европия и тербия в присутствии тиомочевина и уротропина в качестве горючего. Смешивание ингредиентов проводили в стехиометрическом отношении, далее помещали смесь в выпарительной чашке в сушильный шкаф, нагретый до температуры 60 и 170–200 °С и выдерживали там до формирования вспененного твердофазного прекурсора (60 мин), состоящего из гидратированного комплекса соответствующих оксидов и органических остатков. Затем смесь

прокаливали в муфельной печи при температурах 700–1100 °С в воздушной среде в течение 2-х ч (рис. 1).

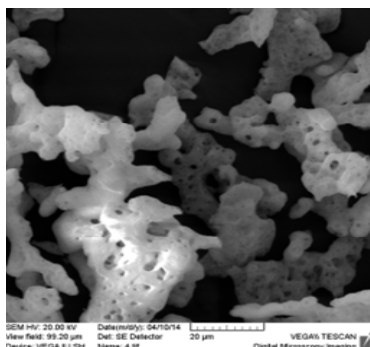


Рис. 1. РЭМ-изображение порошка $Y_2O_2S:Eu$, прокаливание 1100 °С [6]

При рассмотрении ИК-спектров образцов $Y_2O_2S:Eu$ можно отметить, что полоса на 3500–3800 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп O–H для H_2O , абсорбированной пористыми частицами люминофора, присутствует во всех случаях обработки, однако ее интенсивность с ростом температуры падает, что говорит о значительном уменьшении примесной составляющей при росте температуры. Полоса 1500–1700 cm^{-1} принадлежит и ассиметричным колебаниям групп – CH_2 . Полосы на 1600–1800 cm^{-1} и 1570–1580 cm^{-1} связаны с наличием остаточных NO_3 групп в составе порошка и их интенсивность с ростом температуры прокаливания также падает. Пики на 727, 562 cm^{-1} обусловлены колебаниями связей Y–O, и их интенсивность с ростом температуры увеличивается, что обусловлено совершенствованием кристаллической структуры и увеличением размера кристаллитов (рис. 2).

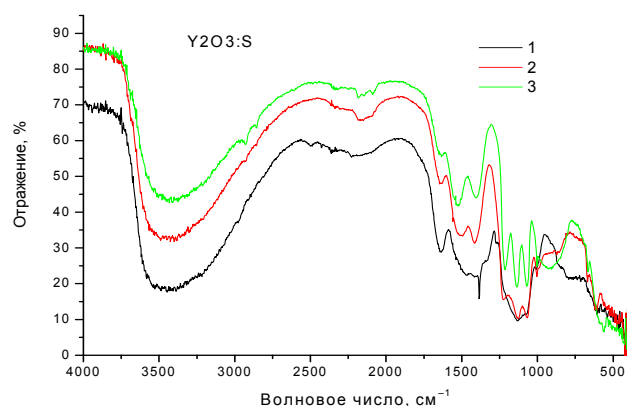


Рис. 2. ИК-спектры порошков $Y_2O_2S:Eu$, полученных методом горения, в зависимости от температуры:
1 – 300 °С; 2 – 700 °С; 3 – 1100 °С

На кривых потери массы при горении азотнокислой соли иттрия имеется три ступени, границы которых можно определить в пределах 100–600 °С, 600–900 °С и 900–1000 °С (рис. 3). На первом участке в температурном интервале 20–120 °С происходит удаление свободной и сорбированной воды, на втором участке (150–380 °С) – удаление азотнокислых остатков и выгорание органических примесей. Масса образцов

при этом резко уменьшается, после 600 °С масса также продолжает уменьшаться до температуры приблизительно 880 °С. Завершение структурных изменений в порошке происходит при 950–960 °С вместе с окончательным удалением воды в форме гидроксидных групп при резком уменьшении массы навески.

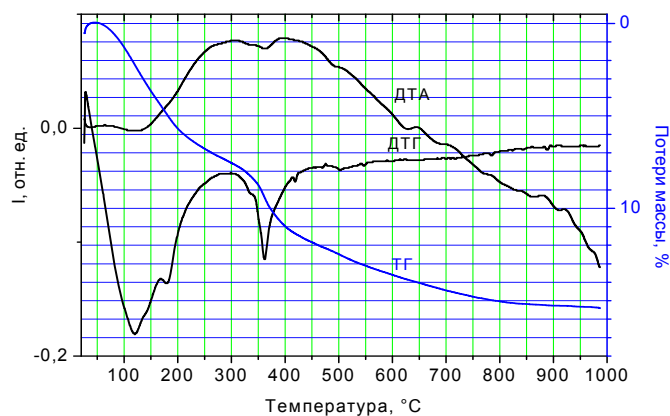


Рис. 3. Кривые ДТА и ДТГ порошков $Y_2O_2S:Eu$

Были также изучены спектры люминесценции порошков $Y_2O_2S:Eu$, которые демонстрируют интенсивное излучение в красной области.

Заключение

1. Рассмотрены новые способы получения наноструктурированных оксосульфидных люминофоров.
2. Получены экспериментальные образцы порошков $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ с улучшенными структурными и морфологическими свойствами.
3. Изучены физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики порошков $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, также рассмотрены перспективы их применения в качестве фото- и катодолуминофоров нового поколения.

Литература

1. Mangalaraja, R. V. Combustion synthesis of Y_2O_3 and $Yb-Y_2O_3$ Part I. Nanopowders and their characterization / R.V. Mangalaraja [et al.] // Journal of materials processing technology. – 2008. – Vol. 208. – P. 415–422.
2. Одинокоев, В. Катодолуминесцентные автоэмиссионные источники света и их изготовление / В. Одинокоев, Г. Павлов, Е. Шешин // Наноиндустрия. – 2010. – № 5. – С. 12–15.
3. Silver, Jack. Low-voltage cathodoluminescent red emitting phosphors for field emission displays / Jack Silver, Robert Withnall, Anthony Lipman, Terry G. Ireland, George R, Fern Wolfson // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 122–123. – P. 562–566.
4. Jun-Jing Zhao. Red luminescence of $Lu_2O_2S:Ce$ and $Y_2O_2S:Ce$ at room temperature / Jun-Jing Zhao, Chang-Xin Guo, Ru-Wang Guo, Jun-Tao Hu // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 36. – P. 174–177.
5. Luo Xixian. Preparation of Nano $Y_2O_2S:Eu$ Phosphor by Ethanol Assisted Combustion Synthesis Method / Luo Xixian // Journal of Rare Earths. – 2006. – Vol. 24. – № 20. – P. 24.
6. Урецкая, О. В. Наноструктурированные люминофоры на основе оксосульфида иттрия, легированного РЗЭ, формируемые методом горения в тиомочевине / О. В. Урецкая, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный // Наноструктур. материалы–2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО–2014): материалы IV Междунар. науч. конф., Минск, 7–10 окт. 2014 г. / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Беларус. навука, 2014. – С. 236–237.