

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ПРОКАЛИВАНИЯ НА СВЕТОТЕХНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЛЮМИНОФОРА $Y_2O_2S:Eu, Ti, Mg$

Павливская В. В., Воробьев В. А., г. Ростов-на-Дону, ЮНЦ РАН

Проведено исследование влияния температуры и времени прокаливания на физико-химические свойства оксисульфида иттрия. Изучено влияние размера частиц на интенсивность фотолюминесценции нового длительного люминофора $Y_2O_2S:Eu, Ti, Mg$ при различных условиях синтеза.

Длительно светящиеся люминофоры – это люминофоры, которые после возбуждения солнечным светом или искусственными источниками света отдают запасенную энергию относительно долгое время после прекращения действия возбуждающего излучения.

Люминофоры с длительным послесвечением, излучающие от фиолетово-голубого до зеленого цвета, хорошо изучены [1] и широко используются в настоящее время, но среди длительных люминофоров излучающих в красной области спектра, но обладающих слишком коротким временем послесвечения известны химически нестабильный $CaS:Eu, Tm$ [2] и люминофоры фосфатов щелочноземельных металлов силикатов и дисиликатов магния, активированные Eu и Mn и содержащие трех- или четырех- валентный элемент (Nd, Dy, Ti и Zr) [3]. В областях, где люминофоры используются в целях декорирования, тон послесвечения является необходимой составляющей, поэтому требуется достижение химической стабильности и длительной фотолюминесценции с послесвечением красного цвета.

Наиболее распространенный люминофор красного цвета свечения на основе сульфида стронция, активированный европием неустойчив к воздействию паров воды и длительность послесвечения его составляет несколько минут, что явно недостаточно для применения в чрезвычайных ситуациях. Требуется люминофор, обладающий интенсивностью фосфоресценции на уровне, хорошо регистрируемом невооруженным глазом в течение нескольких часов.

Из люминофоров с красным цветом свечения при возбуждении пучком электронов, наиболее эффективен оксисульфид иттрия, активированный европием, имеющий длительность послесвечения менее 1 сек. Однако, свойства фосфоресценции этого люминофора при фотовозбуждении практически не изучены. Ранее мы сообщали [4] о возможности получить на основе оксисульфида иттрия люминофор с высокой интенсивностью фосфоресценции в течение нескольких часов.

Люминофор $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti$ был синтезирован методом сульфидного спекания с использованием оксидов иттрия и европия. Для того, чтобы достичь гомогенного распределения европия и контролировать распределение размера частиц Y_2O_2S , смесь оксидов иттрия и европия

получали методом соосаждения оксалатов и их прокаливанием при температуре 900 °С в течение 2 часов. Карбонат натрия (Na_2CO_3) был добавлен в качестве плавня. Стехиометрические смеси исходных материалов высокой чистоты были тщательно перемешаны для достижения гомогенного состава и синтезированы при высокой температуре в диапазоне 1080 – 1280 °С в течение 2-3 часов. После термообработки порошки были отмыты для удаления остаточных плавней и серы.

Синтезированные таким образом люминофоры анализировались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для определения размера и морфологии частиц порошка люминофора. Средний размер частиц и распределение их по размерам определяли с использованием фотоседиментографа SKC-2000S. Измерения яркости проводили при возбуждении светом лампы БУФ-30 с длиной волны $\lambda=254$ нм, относительно эталонного образца $Y_2O_2S:Eu$. Фотоприемником являлся селеновый фотоэлемент ФЭС-10 с чувствительностью, скорректированной под кривую видимости. Интенсивность и длительность фосфоресценции измеряли, после возбуждения в течение 5 минут лампой накаливания мощностью 100 Вт при комнатной температуре.

Известно [5], что чем больше размер зерна фотолюминофоров, тем больше яркость их свечения. Поэтому нами было проведено исследование размера частиц люминофора $Y_2O_2S:Eu, Ti, Mg$ в зависимости от температуры прокаливания. На рисунке 1 изображены микрофотографии порошков оксалата, оксида и оксисульфида иттрия, полученных при различных температурах прокаливания и различном времени термообработки. Видно, что оксалат иттрия, полученный методом соосаждения, является рыхлым, “мягкие” сферы агломерируют с зернами среднего размера 7 мкм (рисунок 1а), оксид иттрия, полученный прокаливанием оксалатов иттрия при 900 °С в течение 2 часов, обладает схожими морфологией и размером зерна (рисунок 1б). Оксисульфид иттрия, полученный с использованием вышеупомянутой смеси оксида иттрия и минерализатора при 1180 °С в течение 2 часов, имеет больший размер кристалла с большим разбросом частиц по размерам (рисунок 1в). Люминофор, полученный при этих условиях, состоит из множества мелких частиц со средним размером 9 мкм и обладает неудовлетворительной морфологией индивидуальных кристаллов.

Из литературных данных [6] известно, что при температуре прокаливания в диапазоне 1150÷1300 °С оксисульфиды РЗЭ образуются быстрее. Это связано с тем, что с увеличением температуры прокаливания шихты реакция образования оксисульфидов РЗЭ более полно протекает за время, представляющее интерес для промышленного применения. Кроме того, с увеличением температуры прокаливания, вводимые примеси активатора и соактиваторов лучше встраиваются в кристаллическую решетку основания люминофора. Термообработка шихты при 1180°С в течение 30 мин. приводит к получению люминофора $Y_2O_2S:Eu$ со средним размером частиц 2,9 мкм. При увеличении температуры и продолжительности прокаливания до 3 часов средний размер частиц увеличивается до 5 мкм.

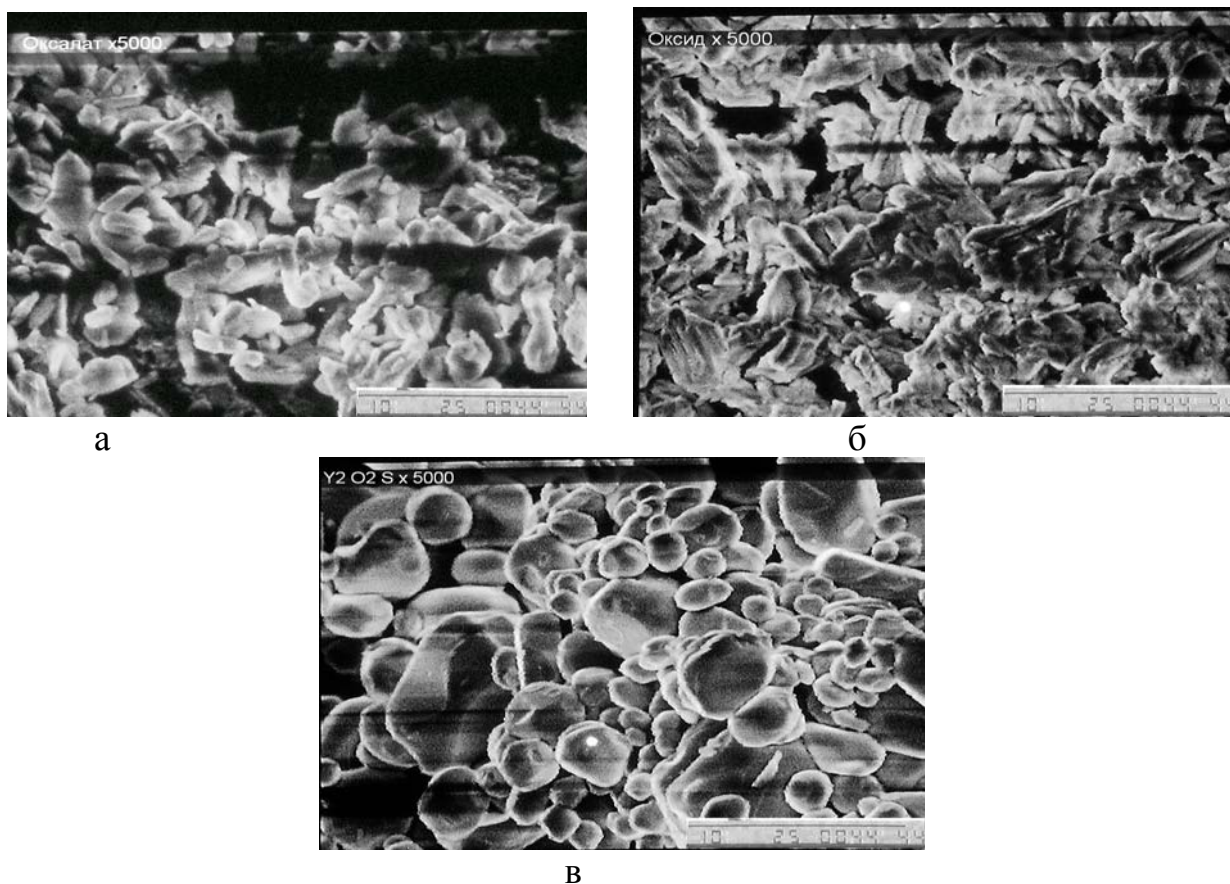


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки а – оксалат иттрия, б – оксид иттрия, в – оксисульфид иттрия

Для оптимизации температурно-временного режима прокаливания шихты с целью получения хорошо сформированных частиц, увеличения яркости свечения, интенсивности и длительности послесвечения люминофоров был синтезирован ряд образцов люминофоров $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti$ при температурах в диапазоне 1080÷1280 °С.

Результаты эксперимента показали, что при увеличении температуры прокаливания и длительности синтеза, размер частиц начинает существенно увеличиваться (таблица 1) с усовершенствованием морфологии частиц. Термообработка шихты в течение 3 часов при температуре 1280 °С приводит к образованию частиц со средним размером 12 мкм.

Таблица 1 – Зависимость диаметра частиц от температуры прокаливания

Параметры	$Y_2(CO_3)_3$	Y_2O_3	$Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti$	$Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti$
T, °С	25	900	1180	1280
d, мкм	7	7	9	12

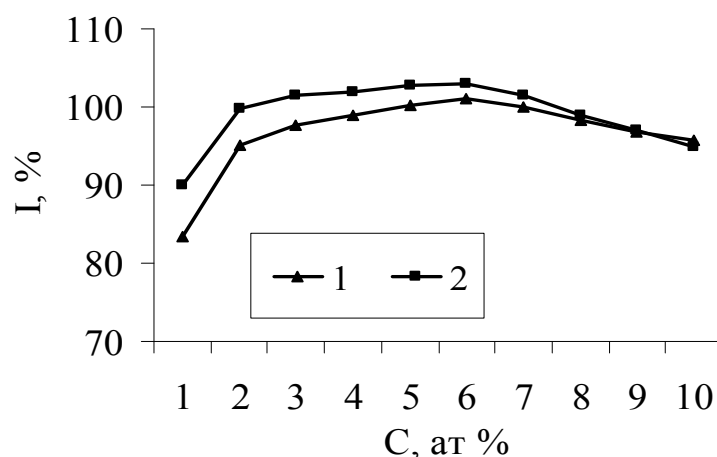


Рисунок 2 – Зависимость яркости свечения люминофоров $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$ от времени, прокаленных при различной температуре и времени синтеза: 1 – $T=1180\text{ }^\circ\text{C}$, время синтеза 2 часа; 2 – $T=1280\text{ }^\circ\text{C}$, время синтеза 3 часа

На рисунке 2 показана зависимость яркости стационарной фотолюминесценции люминофоров одинакового химического состава одновременно активированных Eu, Mg и Ti от времени термообработки при различной температуре и времени синтеза.

В следующей серии экспериментов была изучена зависимость светотехнических параметров от концентрации магния.

На рисунке 3 приведены зависимости интенсивности послесвечения от времени образцов с различным содержанием магния люминофора $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti$ прокаленного при температуре $1280\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

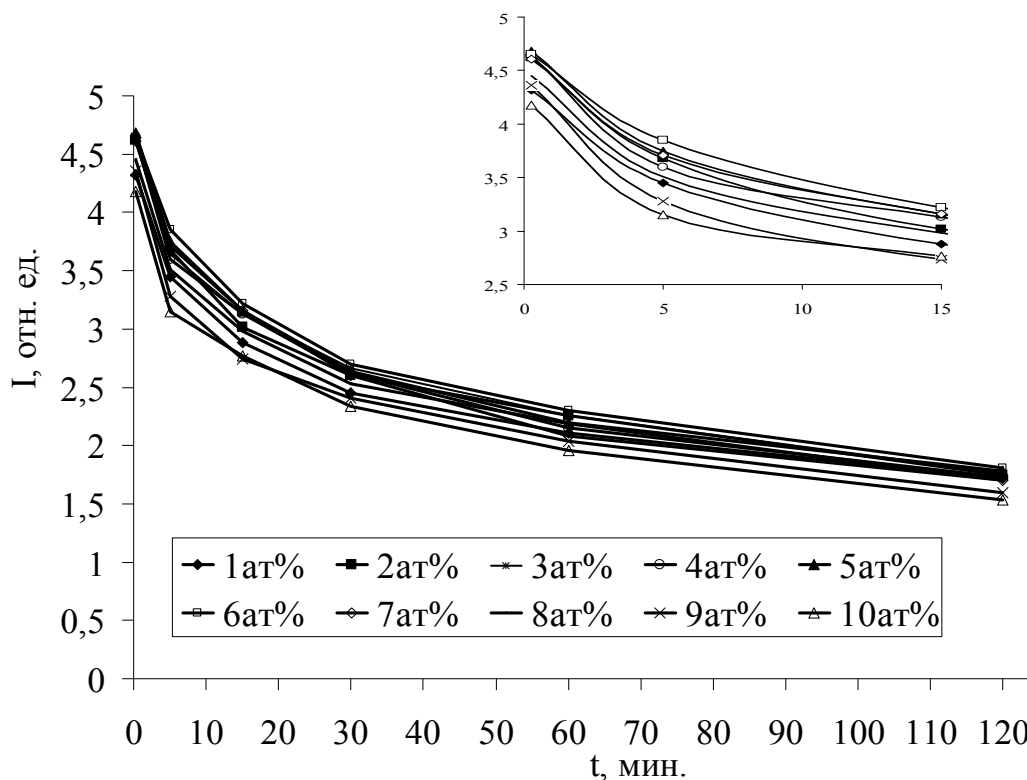


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности послесвечения люминофора $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$ от концентрации магния в диапазоне от 1 до 10 ат %, прокаленного при температуре $1280\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов

При изменении концентрации магния от 1 до 6 ат% наблюдается увеличение яркости стационарной фотолюминесценции, дальнейшее увеличение содержания Mg приводит к уменьшению яркости свечения (рисунок 2).

При сравнении яркостей люминесценции образцов прокаленных при температурах 1180°C и 1280°C наблюдается увеличение яркости стационарной люминесценции на 5 %, для образца синтезированного при более высокой температуре.

При концентрации магния 5 ат % значение яркости фосфоресценции в начальный момент измерения (3 сек. после прекращения возбуждения) выше яркости всех остальных образцов. Кинетика затухания данного образца тоже является лучшей.

Увеличение температуры прокаливания приводит к увеличению длительности послесвечения до уровня 2,5 % от уровня стационарной люминесценции оксисульфида иттрия. Так, например, длительность послесвечения до уровня 2,5 % образца $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am\%}$, прокаленного при 1080 °C, составляет 5 минут, тогда как для образца, прокаленного при 1280 °C, это время равно 60 минут (рисунок 4).

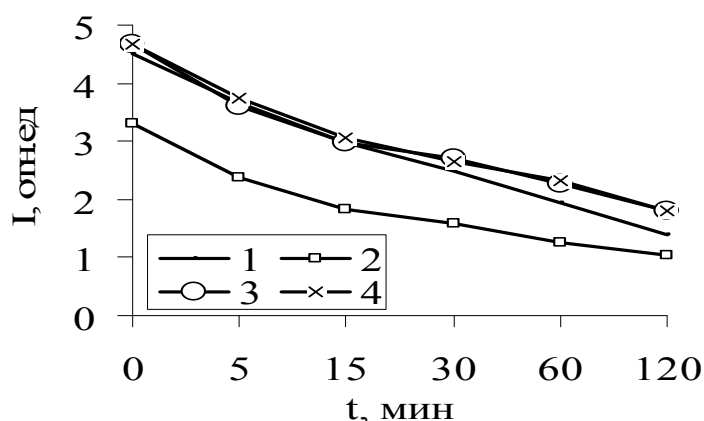


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности фосфоресценции от времени люминофоров $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am\%}$ прокаленных при различной температуре и времени синтеза: 1 – $Y_2O_2S:Eu$ (эталон) T=1180°C, время синтеза 2 часа; 2 – T=1080°C, время синтеза 2 часа; 3 – T=1180°C, время синтеза 2 часа; 4 – T=1280°C, время синтеза 3 часа

В следующей серии экспериментов, было изучено как добавление плавня LiF в шихту люминофора влияет на светотехнические параметры, размер и распределение частиц по размерам. Измерения показали, что размер частиц оксисульфида иттрия, содержащего 4 % фтористого лития от общей массы шихты, составляет 18 мкм, а содержащего 8 % – 19 мкм.

На рисунке 5 показаны зависимости яркости свечения для образца $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am\%}$: без плавня; с содержанием плавня LiF в количестве 4 % от общей массы шихты и с содержанием плавня LiF в количестве 8 %. Образцы люминофоров были синтезированы при температуре 1280°C в

течение 3 часов. Концентрация титана всех исследуемых образцов составляла 5ат%, концентрация магния варьировалась от 1ат% до 10ат%

Из рисунка видно, что добавление 4% LiF в оксисульфид иттрия приводит к увеличению яркости стационарной фотолюминесценции на 10% по сравнению с яркостью эталона. Дальнейшее увеличение содержания фтористого лития до 8% приводит к увеличению яркости примерно на 18% по сравнению с яркостью эталона.

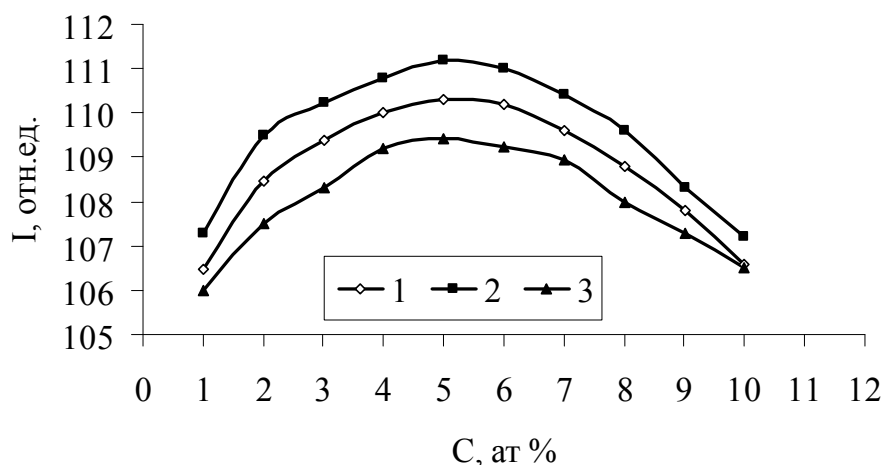


Рисунок 5 – Зависимость яркости свечения люминофоров $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$: 1 – с содержанием плавня LiF в количестве 4%; 2 – с содержанием плавня LiF в количестве 8%; 3 – без плавня

В таблице 2 приведены значения яркости люминофоров, синтезированных при температуре 1280 °С в течение 3 часов, для образца $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$: без плавня; с содержанием плавня LiF в количестве 4% от общей массы шихты и с содержанием плавня LiF в количестве 8%. Концентрация магния варьировалась от 1ат% до 10ат%, концентрация титана оставалась постоянной и составляла 5ат%.

Из результатов, приведенных в таблице 2, следует, что при увеличении концентрации магния от 1 ат % до 5 ат % происходит постепенное увеличение яркости всех исследуемых образцов. Максимум яркости достигается при концентрации магния 5 ат % в люминофоре $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$. Дальнейшее увеличение содержания магния приводит к уменьшению яркости стационарной фотолюминесценции.

Таблица 2 – Зависимость яркости люминесценции от концентрации соактиваторов: С – концентрация магния; I – яркость люминесценции

С, ат% I, %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Y_2O_2S:Eu,$ $Mg, Ti_{5am}\%$	106	107,5	108,3	109,2	109,4	109,2	108,9	108	107,3	106,5
$Y_2O_2S:Eu,$ $Mg, Ti_{5am}\%$ (+LiF 4%)	106,5	108,5	109,4	110	110,3	110,2	109,6	108,8	107,8	106,6
$Y_2O_2S:Eu,$ $Mg, Ti_{5am}\%$ (+LiF 8%)	107,3	109,5	110,2	110,8	111,2	111	110,4	109,68	108,3	107,2

Для определения влияния плавня на длительность послесвечения, нами были получены зависимости интенсивности свечения от времени для образцов оксисульфида иттрия с содержанием *LiF* в количестве 4% и 8%.

На рисунке 6 показана зависимость длительности послесвечения от времени люминофора $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am}\%$ с 4 % *LiF*. Исследования показали, что наиболее высокой интенсивностью в начальный момент времени обладает люминофор $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am}\%$ с концентрацией магния 2 ат %. Длительность послесвечения до уровня 2,5 % от яркости стационарной фотолюминесценции образца оксисульфида иттрия, содержащего 1 ат% магния, составляет 65 минут, тогда как для образца, содержащего 2 ат%, это время равно 105 минут. Дальнейшее увеличение концентрации магния приводит к падению длительности послесвечения, так, например, уже при 3 ат% магния длительность послесвечения до уровня 2,5 % от яркости стационарной фотолюминесценции составляет 30 минут. Следовательно, в этой серии экспериментальных образцов оксисульфида иттрия оптимальная концентрация магния составила 2 ат%. Таким образом можно сделать вывод что применение фторида лития в качестве плавня способствует более полному вхождению соактиватора- магния в кристаллическую решетку люминофора.

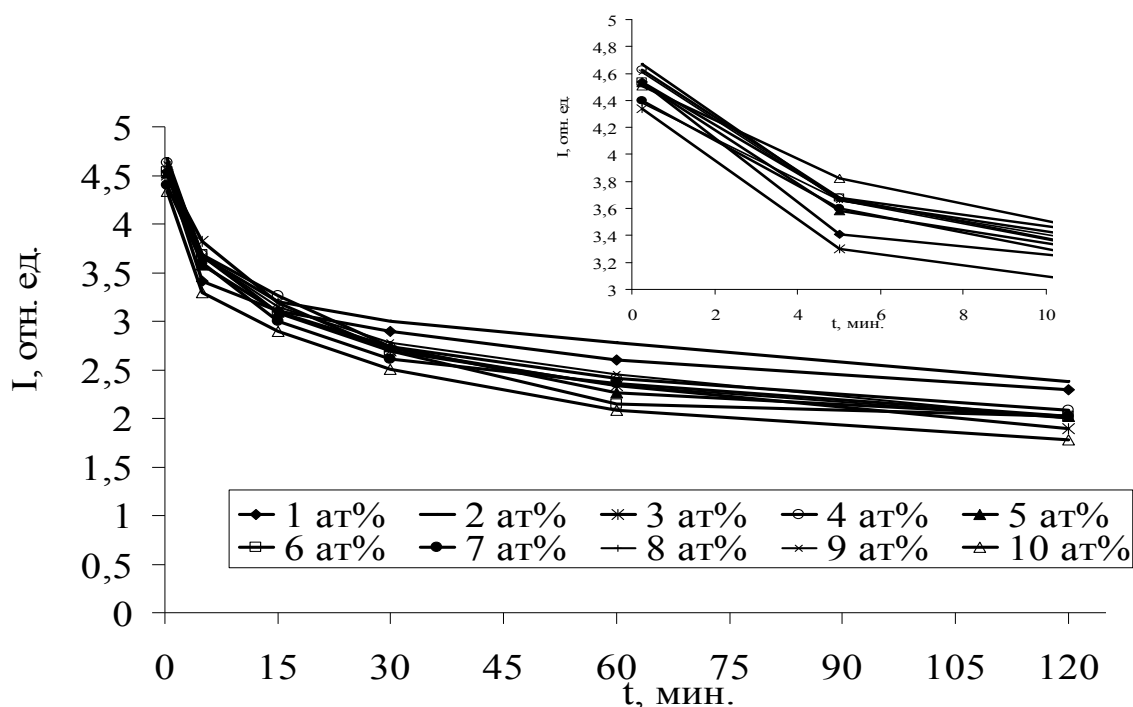


Рисунок 6 – Зависимость длительности послесвечения люминофора $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$ от концентрации магния в диапазоне от 1 до 10 ат %, с содержанием 4 % LiF

На рисунке 7 показана аналогичная зависимость длительности послесвечения от времени для люминофора $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$ с содержанием плавня LiF в количестве 8 % от общей массы шихты. Максимальной интенсивностью в начальный момент времени обладают образцы люминофоров с концентрацией магния 5 ат %. Дальнейшее увеличение концентрации магния приводит к уменьшению интенсивности свечения. Спустя 2 часа после прекращения возбуждения наиболее высокой длительностью послесвечения обладает люминофор с концентрацией магния 1 ат %.

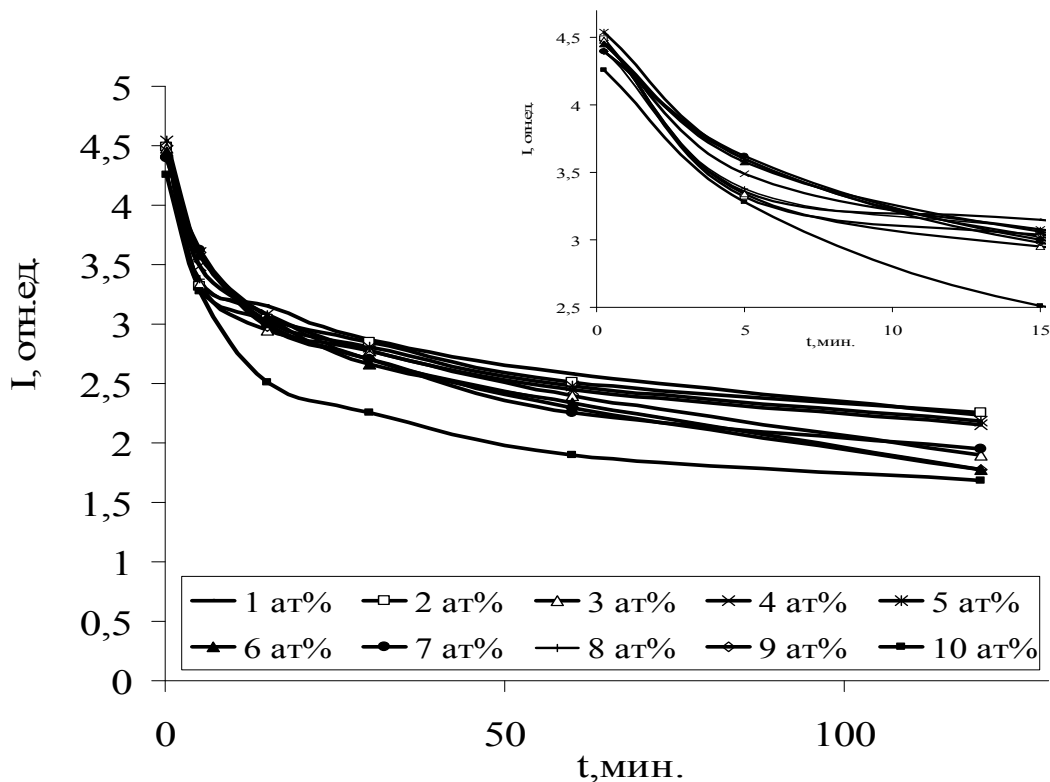


Рисунок 7 – Зависимость длительности послесвечения люминофора $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$ от концентрации магния в диапазоне от 1 до 10 ат %, с содержанием 8 % LiF

В таблице 3 показаны зависимости длительности послесвечения от времени эталона и образцов люминофоров, синтезированных при температуре 1280 °С в течение 3 часов: $Y_2O_2S:Eu, Mg_{5at\%}, Ti_{5at\%}$ без плавня, $Y_2O_2S:Eu, Mg_{2at\%}, Ti_{5at\%}$ с 4 % LiF , $Y_2O_2S:Eu, Mg_{1at\%}, Ti_{5at\%}$ с 8 % LiF .

Использование плавня LiF в технологии получения $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti$ позволило увеличить не только яркость люминесценции, но и длительность послесвечения. Из результатов, приведенных в таблице 3, следует, что образцы, содержащие LiF в количестве 4 % от общей массы шихты, обладают длительностью послесвечения, примерно в 2 раза превышающую длительность послесвечения эталона. Увеличение процентного содержания плавня LiF до 8 % привело к уменьшению длительности послесвечения. Так, например, длительность послесвечения до уровня 2,5 % эталона составляет 5 минут, образца $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5at\%}$ 45 минут, образца содержащего 8 % LiF – 60 минут, тогда как для образца, содержащего 4 % LiF , это время равно 100 минут (таблица 3). Следовательно, оптимальным является содержание LiF в количестве 4 % в оксисульфиде иттрия.

Таблица 3 – Зависимость интенсивности фосфоресценции люминофоров $Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am\%}$ от времени

t, мин	0	5	15	30	60	120
I, отн.ед.						
$Y_2O_2S:Eu$ (эталон)	4,51	3,66	2,98	2,49	1,93	1,38
$Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am\%}$	4,67	3,75	3,16	2,64	2,22	1,78
$Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am\%}$ (+LiF 4%)	4,67	3,66	3,2	3	2,78	2,38
$Y_2O_2S:Eu, Mg, Ti_{5am\%}$ (+LiF 8%)	4,49	3,32	3,04	2,85	2,51	2,26

Для большей наглядности, в таблице 4 показана зависимость яркости стационарной фотолюминесценции, интенсивности свечения сразу после прекращения возбуждения и интенсивность, спустя 60 минут после прекращения возбуждения от размера частиц оксисульфида иттрия.

Из таблицы 4 видно, что введение плавня LiF способствует увеличению яркости стационарной фотолюминесценции оксисульфида иттрия. К тому же, оксисульфид иттрия, содержащий 8 % LiF имеет яркость немного выше, чем люминофор с 4 % LiF . Тем не менее, увеличение содержания LiF с 4 % до 8 % приводит к значительному уменьшению длительности послесвечения.

Таблица 4 – Зависимость яркости стационарной фотолюминесценции и длительности послесвечения образцов $Y_2O_2S:Eu$ от размера частиц люминофора.

№	LiF , %	$d_{ср}$, мкм	I_{254} , %	$I_{0мин}$, отн.ед.	$I_{60мин}$, отн.ед.	$I_{120мин}$, отн.ед.
1	эталон	7	100,0	4,51	1,93	1,38
2	0 (T=1180 °C)	9	107,6	4,65	2,15	1,78
3	0 (T=1280 °C)	12	109,4	4,67	2,22	1,78
4	4 (T=1280 °C)	18	110,3	4,67	2,78	2,38
5	8 (T=1280 °C)	19	111,2	4,49	2,51	2,26

Таким образом, наиболее высокой длительностью послесвечения, из всех исследованных образцов, обладает оксисульфид иттрия с концентрацией магния 2ат% и концентрацией титана 5 ат% $Y_2O_2S:Eu, Mg_{2am\%}, Ti_{5am\%}$ содержащий плавень LiF в количестве 4 % от общей массы шихты.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что оксисульфид иттрия, обладающий усовершенствованной морфологией частиц, высокой яркостью и длительностью послесвечения, отвечающей предъявляемым требованиям для промышленного применения, может быть получен при соблюдении следующих условий синтеза:

во-первых, необходимо одновременное наличие двух соактиваторов, а именно магния и титана. Концентрация магния должна составлять 2 ат%, а концентрация титана – 5 ат%;

во-вторых, температура прокаливания шихты должна быть высокой и составлять 1280 °С;

в-третьих, оптимальное время термообработки шихты 3 часа;

в-четвертых, необходимо наличие плавня LiF в количестве 4 % от общей массы шихты.

Литература

1. A new long phosphorescent phosphor with high brightness $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ / E. Matsuzawa, H. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. – № 8. – P. 2670-2673.

2. Pat. 4374037 U.S.A. Cl. 252/301.4S. Method for preparing divalent-europium-activated calcium sulfide phosphors.

3. Pat. 6099754 U.S.A. Cl. 252/301.4 R. Long persistence red phosphors.

4. Малюкова, В. В. Изучение флуоресценции $Y_2O_2S:Eu$ / В. В. Малюкова, В. А. Воробьев, Н. И. Каргин // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета, 2006. – № 3(7). – С.5 – 9.

5. Shea, L.E. Synthesis of red-emitting small particle size luminescent oxides / L. E. Shea, J. Mc. Kittrik, O.A. Lopez // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – V. 79. – № 12. – P. 3257.

6. Большакова, К.А. Химия редких и рассеянных элементов / К. А. Большакова. – М., 1965. 116 – 134 с.