

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ZnS·Cu ЛЮМИНОФОРА С ДЛИТЕЛЬНЫМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕМ

**В.А. Зинченко, Л.В. Колесникова, В.И. Ковальков, Л.Ф. Коршикова,  
А.Л. Новожилов, О.В. Степанова**

ZnS·Cu люминофоры зеленого цвета свечения с длительным послесвечением были получены путем нагревания ZnS высокой степени чистоты в окислительной атмосфере при 1000 – 1300° С. присутствие кислорода при синтезе люминофора с длительным послесвечением является обязательным. В качестве кислородвыделяющих соединений использовали CaO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, KClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Предполагают, что кислород принимает участие в образовании энергетических ловушек в кристаллической структуре люминофора. ZnS·Cu люминофор с длительным послесвечением широко используется в технологиях, обеспечивающих быструю эвакуацию людей в аварийных ситуациях.

Green emitting copper-activated ZnS phosphors have been prepared by heating ZnS of superpurious grade in O<sub>2</sub>(O) atmosphere at 1000-1300 °C. Oxygen was produced as a result of CaO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, KClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> decomposition. The phosphor has been well known as a long phosphorescent phosphor. Presence of oxygen in this phosphor is obligatory. It is generally assumed that oxygen participates in the mechanism of trapping in the phosphor crystalline structure. Long phosphorescent ZnS · Cu phosphors are widely used in the technology of life-safety.

В последнее время предъявляются особые требования к оснащению зданий, сооружений, транспорта и т.д. средствами, обеспечивающими быструю эвакуацию населения и персонала в аварийных ситуациях. Признано [1], что среди таких средств наиболее дешевыми и эффективными являются эвакуационные знаки, изготовленные на основе люминофоров с длительным послесвечением.

Поэтому вновь возник интерес к разработке и совершенствованию таких люминофоров. В результате проведенных исследований появился новый высокоэффективный люминофор на основе алюминатов щелочно-земельных металлов [2], который по своим характеристикам резко превосходит все известные, в том числе и сульфидные люминофоры с длительным послесвечением. Несмотря на это, пока наиболее распространенным в практике является люминофор ZnS·Cu, что обусловлено, с одной стороны, его низкой стоимостью, с другой – приемлемой, для решения эвакуационных задач, длительностью послесвечения (~ 60 мин.). Именно эти достоинства люминофора ZnS·Cu и стимулируют исследования по совершенствованию его качества. Следует отметить, что этот люминофор является одним из старейших, но до сих пор нет единой точки зрения на строение его центров свечения [3, 4]. Это, вероятно, обусловлено тем, что в связи с бурным развитием электроники наибольшее внимание уделялось изучению и разработке люминофоров, предназначенных для изготовления сложных электронных приборов.

Наиболее общепризнанной точкой зрения является представление о том, что центр зеленой люминесценции активированного медью сульфида цинка находится в кислородном окружении, медь стабилизирует это окружение в силу склонности к комплексообразованию благодаря ее сродству и к кислороду, и к сере [4]. Присутствие кислорода в ZnS·Cu люминофоре с длительным послесвечением является обязательным [5 – 8].

Поэтому для синтеза люминофоров с максимально длительным послесвечением прокаливание шихты рекомендуют проводить на воздухе [7]. Однако, как показывает практика получения люминофора в промышленности даже в одинаковых условиях

(использование одной и той же партии ZnS, одна печь, одинаковая температура, одно и то же время прокаливания) от образца к образцу наблюдаются заметные расхождения в яркости и длительности послесвечения (таблица 1). Это может быть обусловлено, скорее всего, колебаниями атмосферного давления, и соответственно, колебаниями парциального давления кислорода.

**Таблица 1- Колебания яркости люминофора ZnS·Cu с длительным послесвечением**

Режим прокаливания		Относительная яркость свечения образца через 5 мин. после прекращения возбуждения, %	Относительная яркость свечения образца через 15 мин. после прекращения возбуждения, %
$\tau$ , мин	$t$ , °C		
120	1250	89	86
120	1250	94	91
120	1250	96	92
120	1250	100	98
120	1250	102	99
120	1250	106	103
120	1250	103	101
120	1250	95	93

Для уменьшения зависимости получаемых результатов от давления кислорода предлагаются различные способы. Так, в работе [7] рекомендуют вводить кислород путем прокаливания сульфида цинка в SO<sub>2</sub>. В этом случае результаты менее зависят от давления, чем в случае кислорода. Соответствующие опыты проводились как с сернистым газом, введшимся в пробирку с люминофором извне, так и путем получения его непосредственно в пробирке за счет сжигания в ней серы. По своим свойствам полученные таким образом люминофоры не отличались от полученных с кислородом.

В работе [9] предлагается введение в состав шихты пероксидов щелочно-земельных металлов. Однако, значительного повышения яркости послесвечения люминофора достигнуть не удастся (увеличение яркости послесвечения не превышает 25%), кроме того, выход готового продукта составляет 30-55%.

Использование пероксидных соединений в данном случае не эффективно. Это можно объяснить тем, что в отличие от других неорганических соединений, способных быть источником кислорода, как например, нитратов, хлоратов, перхлоратов, перманганатов и некоторых оксидов, пероксидные соединения выделяют сверхокисный кислород, который принято называть «активным» [10]. При разложении перекисная связь в выделяющемся кислороде разрывается [11]. Это можно объяснить окислительно-восстановительным процессом в ионе O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, один из атомов которого окисляется до атомного состояния, а другой восстанавливается до иона O<sup>2-</sup>. Кроме того, возможно диспропорционирование иона O<sub>2</sub><sup>2-</sup> на ионы O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sup>2-</sup>.

По литературным данным [8], ZnS значительно чувствительнее к воздействию молекулярного и атомарного кислорода, чем ионного. Опыты с препаратами, в которые кислород вводился в решетку сульфида цинка только в ионной форме показали, что при этом никаких новых центров свечения и электронных ловушек не создается.

В связи с вышеизложенным, по нашему мнению, более перспективными соединениями, обеспечивающими необходимое кислородное окружение медных центров являются нитраты, хлораты, перхлораты. В качестве наиболее типичных представителей нами были выбраны KClO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, которые как было указано выше существенно

отличаются от пероксидных соединений, являющихся источником химически связанного кислорода.  $KCl$ , образующийся при термическом разложении  $KClO_4$  используется в сульфидных люминофорах в качестве плавня [3].  $NH_4NO_3$  при высоких температурах распадается полностью.

Для синтеза люминофора использовали  $ZnS$  производства ЗАО «Люминофор» квалификации «хч для люминофоров», реагенты:  $BaCl_2$  (хч, чда),  $ZnCl_2$  (чда),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (чда),  $NH_4OH$  (чда),  $CH_4N_2S$  (хч).

Прокаливание шихты проводили в печах КО-14 производства ГДР, поддержание заданной температуры осуществлялось с помощью регулятора температуры с зондирующей дужкой типа «Re» с классом точности 1,5, т.е. 1,5 % на каждые  $10^\circ K$ . Относительную яркость послесвечения измеряли согласно ТУ 6-09-31-328-90. Полученные результаты даны в таблицах 2 и 3.

**Таблица 2 - Влияние концентрации  $KClO_4$  в шихте на светотехнические характеристики  $ZnS \cdot Cu$  люминофора с длительным послесвечением**

Концентрация $KClO_4$ в шихте, масс. %	Относительная яркость свечения образца через 5 мин. после прекращения возбуждения, %	Относительная яркость свечения образца через 15 мин. после прекращения возбуждения, %
0	100	100
0,5	166	162
1,0	169	166
1,5	175	171
2,0	170	165

**Таблица 3 - Влияние концентрации  $NH_4NO_3$  в шихте на светотехнические характеристики  $ZnS \cdot Cu$  люминофора с длительным послесвечением**

Концентрация $NH_4NO_3$ в шихте, масс. %	Относительная яркость свечения образца через 5 мин. после прекращения возбуждения, %	Относительная яркость свечения образца через 15 мин. после прекращения возбуждения, %
0	100	100
1,0	151	148
2,0	157	153
3,0	160	158
4,0	168	165
5,0	165	161

Из табличных данных видно, что использование как перхлората калия, так и нитрата аммония приводит к значительному повышению относительной яркости послесвечения люминофора  $ZnS \cdot Cu$ . Причем, при добавлении в шихту  $KClO_4$  повышение яркости послесвечения несколько больше, чем при использовании  $NH_4NO_3$ . Следует отметить, что как один, так и другой реагенты дают более высокие показатели яркости по сравнению с использованием пероксидов. Кроме того, в ходе экспериментов было установлено, что  $NH_4NO_3$  повышает яркость послесвечения меньше, чем  $KClO_4$ , однако, при этом наблюдается сдвиг спектра излучения в длинноволновую область вплоть до желтого цвета. Это, несомненно, требует дополнительного изучения.

## Выводы

1. Подтверждено, что ZnS значительно чувствительнее к воздействию молекулярного и атомарного кислорода, чем ионного. Применение  $\text{KClO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  по сравнению с пероксидами щелочно-земельных металлов в процессе синтеза  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$  люминофора с длительным послесвечением более эффективно.

2. Обнаружено, что применение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  сдвигает спектр излучения люминофора  $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$  с длительным послесвечением, по сравнению с использованием  $\text{KClO}_4$ , в длинноволновую область.

#### Литература

1. Barosso Franco. I materiali fotoluminescenti per la sicurezza anticendio // RCI: Riscald., clim. Idr., 1991. – Vol. 18. – No 6. P. 74-79
2. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  /Т. Maturawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama/ J. Electrochem. Soc. – The Electrochemical Society, Inc., August 1996. – Vol.143.- No 8. – P. 2670 – 2673.
3. Жиров Н.Ф. Люминофоры. М.: Гос. изд-во оборонной пром-ти, 1940. – 479 с.
4. Голубева Н.П., Фок М.В. О природе центров зеленой люминесценции  $\text{ZnS}\cdot\text{O}$ ,  $\text{Cu}$  //Журн. прикл. спектроскопии. - 1981. – Т. XXXV.- Вып. 3. – С. 551-553.
5. Риль Н., Ортман Г. Химизм образования центров свечения в цинксульфидных люминофорах // Журн. общ. химии. – 1955. – Т. XXV. – Вып. 7. – С. 1289-1303.
6. Риль Н., Ортман Г. Участие кислорода в образовании цинксульфидных люминофоров // Журн. общ. химии. – 1955. –Т. XXV. – Вып. 6. – С. 1057 – 1065.
7. Бундель А.А. Кислород как активатор цинксульфидных люминофоров // Журн. физ. химии. – 1956. – Т. XXX. – Вып. 11.- С. 2469-2477.
8. Бундель А.А., Жуков Г.В. О влиянии кислорода на спектр электронных ловушек в люминесцирующем сульфиде цинка //Оптика и спектроскопия. – 1965. – Т. XIX . – Вып. 2 – С. 247 – 251.
9. А.С. 1 192 343 СССР. МКИ С 09 к 11/56. Шихта для получения люминофоров с длительным послесвечением на основе сульфида цинка / Ф.И. Косинцев, С.П. Пивнева, И.А. Сучкова, В.М. Мироненко.
10. Вольнов И.И. Современные воззрения на природу неорганических перекисных соединений. М.: Знание, 1977.-64 с.
11. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочно-земельных металлов. М.: Наука, 1980. – 159 с.