

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 661.143

СИНТЕЗ ПОРОШКОВОГО ЛЮМИНОФОРА SrS:Pr БЕЛОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ

© 2011 г. **В. В. Бахметьев***, канд. хим. наук; **В. Г. Корсаков***, доктор хим. наук;
М. М. Сычев*, канд. хим. наук; **Х. Тамамура****, доктор хим. наук;
Й. Наканиши***, доктор хим. наук

* Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

** Showa Denko K.K., Chiba, Япония

*** Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Hamamatsu, Япония

E-mail: vadim_bakhmetiev@mail.ru

Исследовано несколько различных способов синтеза люминофора SrS:Pr. Показано, что наиболее высокую яркость фотолюминесценции удается получить при использовании в качестве основного исходного вещества сульфида стронция и легировании его PrF_3 в присутствии плавня NaCl путем прокаливании шихты в атмосфере осушенного азота с добавлением паров серы. Установлено, что для получения люминесценции образцов SrS:Pr необходим их отжиг в вакууме. Оптимизированы концентрация празеодима в шихте, температура и длительность вакуумного отжига, что позволило достичь максимальной яркости фотолюминесценции и наиболее высокого совершенства кристаллов люминофора. Синтезированный люминофор SrS:Pr обладает белым цветом свечения.

Ключевые слова: люминофор, люминесценция, SrS:Pr.

Коды OCIS: 160.2540, 300.6280, 260.3800, 250.5230

Поступила в редакцию 04.02.2011

Введение

Главной особенностью люминофора SrS:Pr является белый цвет свечения. Это позволяет использовать его для коррекции цвета “белых” светодиодов. Также встречаются патенты, в которых сообщается о получении порошкового электролюминофора SrS:Pr,Ir,Mn, яркость электролюминесценции которого при определенных условиях возбуждения может в десятки раз превосходить яркость промышленного электролюминофора ZnS:Cu,Cl [1]. Однако в патенте [1] на одной из стадий синтеза проводится отмывка люминофора от плавней деионизованной водой, что вызывает сомнения в достоверности опубликованных данных, поскольку при взаимодействии с водой сульфид стронция легко разлагается. Гигроскопичность SrS является основной проблемой при получении, хранении и использовании стронций-сульфидных люминофоров. Другой проблемой является недостаточно высокая яркость свечения люминофоров SrS:Pr.

Согласно литературным данным, существуют два принципиально разных способа синтеза порошковых люминофоров на основе сульфида стронция. Первый способ заключается в прокаливании шихты, состоящей из сульфида стронция, активаторов и плавней в восстановительной осушенной атмосфере [2]. При втором способе сульфид стронция не вводится в исходную шихту, а образуется в процессе синтеза люминофора путем восстановления сульфата или карбоната стронция. В качестве восстановителей в шихту вводятся крахмал, элементарная сера или сахароза [3–5]. При этом в литературе нет сравнительных характеристик люминофоров, полученных разными способами. Таким образом, исследования в области технологии синтеза порошкового люминофора SrS:Pr актуальны и в настоящее время.

На основании анализа литературных данных авторами статьи был предложен возможный вариант технологии синтеза люминофора SrS:Pr [6]. Свойства полученных по этой технологии образцов изложены в данной работе.

Экспериментальная часть

Синтез осуществлялся двумя способами – прокаливанием шихты, содержащей сульфид стронция, активатор и плавни, и путем восстановления из сульфата или карбоната. Источниками активатора служили $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и PrF_3 . В качестве плавней в разных синтезах были использованы S, NaCl, MgO, Li_2CO_3 , K_2SO_4 , CaF_2 , MgO, NH_4F , NH_4Cl .

В случае использования в качестве исходного вещества для синтеза люминофора SrCO_3 было исследовано два способа приготовления шихты – “мокрый” и “сухой”. При “мокром” способе SrCO_3 смешивался с плавнями и веществом, содержащим активатор, в воде, затем суспензия высушивалась, сухой остаток размалывался и просеивался. При “сухом” способе все вещества смешивались в сухом виде. Преимущество “мокрого” способа заключается в более равномерном распределении активатора и плавней в шихте, однако присутствие в шихте воды может отрицательно сказаться на свойствах полученного люминофора. При использовании в качестве исходного вещества SrS все работы проводились в герметичном боксе в атмосфере осушенного азота.

Приготовленные шихты прокаливались при температуре 1000–1100 °C в течение 1–4 ч. Синтез проводился либо в тигле под слоем активированного угля, либо в токе азота с добавлением паров серы. После синтеза образцы размалывались и просеивались в атмосфере осушенного азота.

Для десорбции с поверхности образцов паров воды после размола и просеивания люминофора подвергались дополнительной термической обработке в вакууме или в атмосфере азота с добавлением паров серы.

Для возбуждения фотолюминесценции полученные люминофоры облучались ультрафиолетовым излучением лампы MD BLB-30W. Яркость люминесценции измерялась с помощью исследовательского радиометра IL 1700. Спектры люминесценции определялись на спектрофлуориметре *AvaSpec-3648*. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился на приборе “Дифрей”.

Результаты и их обсуждение

Среди всех полученных образцов наиболее высокую яркость люминесценции имел люминофор, синтезированный при температуре

1100 °C в течение 3 ч в токе осушенного азота с добавлением 10 мас% паров серы. Исходным веществом для этого образца был SrS. Шихта готовилась “сухим” способом в атмосфере осушенного азота. В качестве плавней использовались S и NaCl. Источником празеодима являлся PrF_3 . По-видимому, наилучшие характеристики этого люминофора объясняются отсутствием воды в составе исходных веществ.

На следующем этапе оптимизировалась температура отжига, так как при недостаточных температуре и длительности отжига образцы обладают невысокой яркостью люминесценции. Если температура и длительность слишком велики, то люминофор в процессе отжига спекается, что нежелательно, поскольку размол спекшегося люминофора, даже в атмосфере осушенного азота, приводит к тушению люминесценции. Сравнение отжигов в вакууме и в токе азота с добавлением паров серы при атмосферном давлении показало, что отжиг в вакууме позволяет достичь более высокой яркости люминесценции.

Зависимость спектров люминесценции от температуры вакуумного отжига показана на рис. 1. Видно, что по мере возрастания температуры отжига спектр люминесценции изменяется от широкой “зеленой” полосы до узких линий, характерных для иона Pr^{3+} . Природу “зеленой” полосы, обладающей длительным послесвечением, окончательно установить не удалось. Поскольку было замечено, что свечение зеленого цвета возникает в месте контакта образца с корундовой лодочкой, в которой проводился синтез, можно предположить, что оно связано с образованием алюмината стронция, который при легировании редкоземельными элементами дает зеленое свечение. Свечение зеленого цвета в сульфиде стронция может вызывать также марганец. Известен люминофор $\text{SrS}:\text{Cu}, \text{Na}$, обладающий длительным послесвечением зеленого цвета [7]. Так как одним из компонентов шихты для синтеза люминофора является плавень NaCl, натрий может присутствовать в люминофоре в количестве, достаточном для возникновения люминесценции. Содержание неконтролируемой примеси алюминия в образцах по данным химического анализа не превышает 0,0041 мас%, а меди и марганца – не более 0,0025 мас%. Однако, как уже было отмечено, зеленое свечение возникает только в тонком поверхностном слое люминофора, контактировавшем с лодочкой для синтеза, и яркость этого свечения очень слабая.

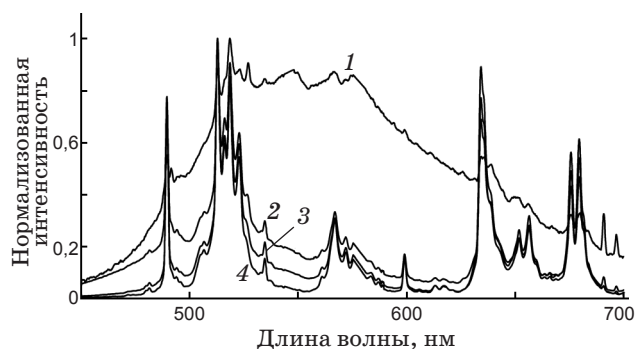


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов SrS:Pr, отожженных в вакууме при различных температурах. 1 – 500 °C, 2 – 700 °C, 3 – 800 °C, 4 – 1000 °C.

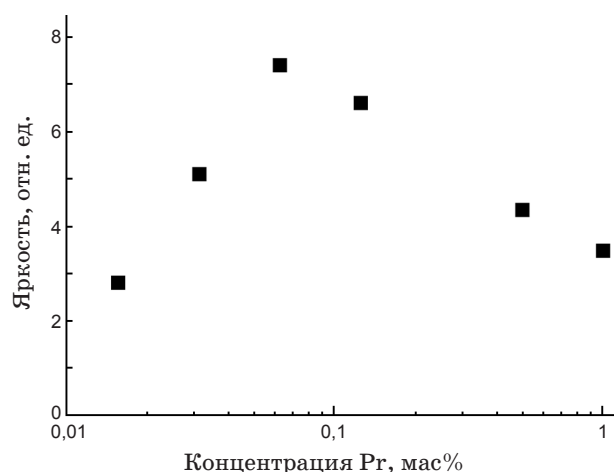


Рис. 2. Зависимость яркости люминесценции образцов SrS:Pr от содержания празеодима в шихте.

Вероятно, имеет место локальное повышение концентрации неконтролируемых примесей в поверхностном слое, который разрушается в процессе вакуумного отжига.

Яркость фотолюминесценции образца SrS:Pr растёт при увеличении температуры вакуумного отжига до 900 °C, после чего выходит на насыщение. Было также установлено, что для протекания процесса вакуумного отжига достаточно 30 мин. При таких параметрах отжига люминофор не спекается и легко превращается в порошок без размола, потеря яркости не наблюдается.

После определения оптимального метода синтеза люминофора SrS:Pr проводилась оптимизация содержания активатора (рис. 2). На рис. 3 представлены рентгеновские дифракционные спектры образцов с различным содержанием празеодима. Все они соответствуют SrS кубической структуры. Наибольшую интенсивность основного пика (200), свидетельствующую о наиболее высоком качестве кристаллов, имеет образец, содержащий 0,0625 мас% празеодима, который обладает наибольшей яркостью люминесценции. Это может объясняться тем, что, с одной стороны, PrF_3 , действуя как плавень, улучшает качество кристаллов SrS в процессе синтеза. С другой стороны, поскольку радиус ионов Pr^{3+} (0,113 нм) сильно отличается от радиуса ионов Sr^{2+} (0,132 нм), введение празеодима в существенных количествах приводит к нарушению совершенства кристаллической решетки SrS. Так как известно, что концентрационное тушение в подобных системах должно наблюдаться при более высоких кон-

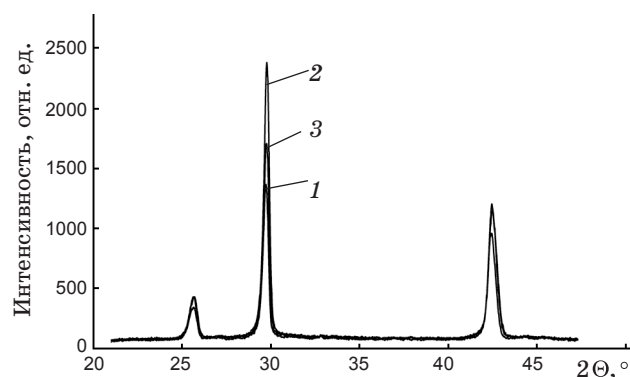


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции люминофоров SrS:Pr с различным содержанием празеодима (мас % Pr). 1 – 1,000, 2 – 0,0625, 3 – 0,0156.

центрациях активатора [8], можно полагать, что уменьшение интенсивности свечения при увеличении концентрации активатора свыше 0,0625 мас% происходит вследствие снижения структурного совершенства кристаллов люминофора.

Выводы

Показано, что среди всех известных технологий синтеза стронций-сульфидных люминофоров наиболее высокой яркости фотолюминесценции образца SrS:Pr удастся достичь при “сухом” способе приготовления шихты на основе SrS в атмосфере осушенного азота. В качестве источника активатора наилучшие результа-

ты показывает PrF_3 . Синтез следует проводить в токе осушенного азота с добавлением паров серы.

Найдена оптимальная концентрация пра-
зеодима в шихте (0,0625 мас%) для синтеза
люминофора **SrS:Pr**, обладающего максималь-
ной яркостью люминесценции.

Установлено, что для получения люми-
несценции **SrS:Pr** необходим отжиг порошка

в вакууме после синтеза образца и размола
спека. Оптимизированы условия вакуумного
отжига, позволяющие получить максимальную
яркость фотолюминесценции: температура –
900 °С, длительность – 30 мин.

Синтезированный люминофор **SrS:Pr,F** мо-
жет быть использован в светодиодах белого
свечения при возбуждении излучением дли-
ной волны в диапазоне 280–340 нм.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ueda Tadashi, Yamauchi Shoko*. Electroluminescence light emitter // Patent Japan. № 143947. 2006.
2. *Рожков В.Д., Кронгауз В.Г., Шавер И.Х.* Шихта для получения люминофора // А. с. № 831775. Бюл. изобр. 1981. № 19.
3. *Рожков В.Д., Кронгауз В.Г., Шавер И.Х.* Способ получения люминофора на основе сульфида стронция // А. с. № 834095. Бюл. изобр. 1981. № 20.
4. *Жиров Н.Ф.* Способ получения фосфоресцирующих сульфидов // А. с. № 42233. Бюл. изобр. 1935.
5. *Жиров Н.Ф.* Способ получения фосфоресцирующих веществ // А. с. № 34667. Бюл. изобр. 1934.
6. *Бахметьев В.В., Сычев М.М., Сергеева Н.М.* К вопросу о синтезе порошковых электролюминофоров на осно-
ве сульфида стронция // В сб. “Новые исследования в материаловедении и экологии”. В. 7. СПб.: ПГУПС,
2007. С. 28–34.
7. *Yen W.M., Weber M.J.* Inorganic phosphors: components, preparation and optical properties. Boca Raton,
Florida: CRC Press, 2004. 475 p.
8. *Lee Y.H., Ju B.K., Yeom T.H., Kim D.H., Hahn T.S., Choh S.H., Oh M.H.* Luminescence and electron paramag-
netic resonance studies of white-light emitting **SrS:Pr,F** thin film electroluminescent devices // Appl. Phys.
1994. V. 75. № 3. P. 1754–1757.