

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЛЮМИНОФОРА $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}$

А.С. Мешавкина, И.А. Зятиков, А.В. Родионова, В.В. Малыгин

Научные руководители: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова¹, к.х.н., зав. лаб. В. В. Бахметьев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, 190013

E-mail: werop@sibmail.com

SOME PROPERTIES OF $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}$ LUMINOPHORE SURFACE

A.S. Meshavkina, I.A. Zyatikov, A.V. Rodionova, V.V. Malygin

Scientific Supervisors: Prof., T.S. Minakova¹, Head of Laboratory V.V. Bakhmetyev²

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Avenue, 634050

²Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Russia, Saint Petersburg, 26,

Moskovskiy Prospect, 190013,

E-mail: werop@sibmail.com

Abstract. *There is an increased interest to the compounds of the ABPO_4 type, activated by europium, where A and B are mono- and divalent cations, because of their luminescent properties. In this paper $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with different europium content were synthesized by SHS method. It is shown that phosphor surface becomes less alkaline ($\text{pH}_{\text{ис}}$ changes in the interval 10,7–9,5) with an increase in the concentration of an introduced activator (5–12%). Two bands with maxima wavelength of approximately 425 and 490 nm are observed in the luminescent spectra (the positions of maxima differ somewhat in different spectra). The relationship between acid-base and luminescent properties of the investigated phosphor samples is traced.*

Введение. В последние годы значительное внимание уделяется белым светоизлучающим диодам (W-LED), которые имеют многообещающие приложения в твердотельном освещении. До сих пор многие материалы были изучены с целью разработки люминофоров W-LED. Среди них интенсивно изучаются люминесцентные свойства и возможное применение в медицине люминофоров, активированных Eu^{2+} . Ортофосфаты, легированные двухвалентным европием, носят название ABPO_4 . Это соединения, в которых А и В – одно- и двухвалентные катионы, Они являются важными оптическими материалами из-за превосходной термической и гидrolитической стабильности. Тетраэдрическая жесткая трехмерная решётка люминофора считается идеальной для стабилизации заряда. К указанным соединениям увеличился интерес, как к новым люминесцентным материалам [1].

В связи с вышесказанным целью данного исследования является синтез образцов Na, Ba – фосфатных люминофоров, активированных европием, и выяснение влияния процентного содержания активатора на их поверхностные и фотолуминесцентные свойства.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны образцы нанолюминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ с различной концентрацией активатора, приготовленные методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исходными веществами являлись дигидрофосфат натрия, оксид европия, азотная кислота, а также нитрат бария и глицин. После ряда процедур смесь упаривалась до определенной вязкости. Обеспечение оптимальных условий горения давало возможность получить белый, губчатый продукт, который подвергался измельчению, и сразу после горения помещался в корундовую лодочку и далее в водородную печь, где проводился отжиг в атмосфере водород/азот в соотношении 5%/95% при 1050 градусах в течение 2 часов (без учёта нагрева и охлаждения) для восстановления трехвалентного европия до двухвалентного состояния; после этого извлеченный из лодочки люминофор вновь измельчался.

Концентрация европия, вводимая в исходные растворы, составляла 5, 7, 8, 12%.

Синтез образцов люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ был осуществлен на кафедре теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Идентификация образцов проведена методом РФА (Рис. 1).

Результаты. Как видно из рисунка 1, фазовый состав почти всех образцов соответствует NaBaPO_4 , и только в образце с концентрацией европия 10% присутствует примесь фазы $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

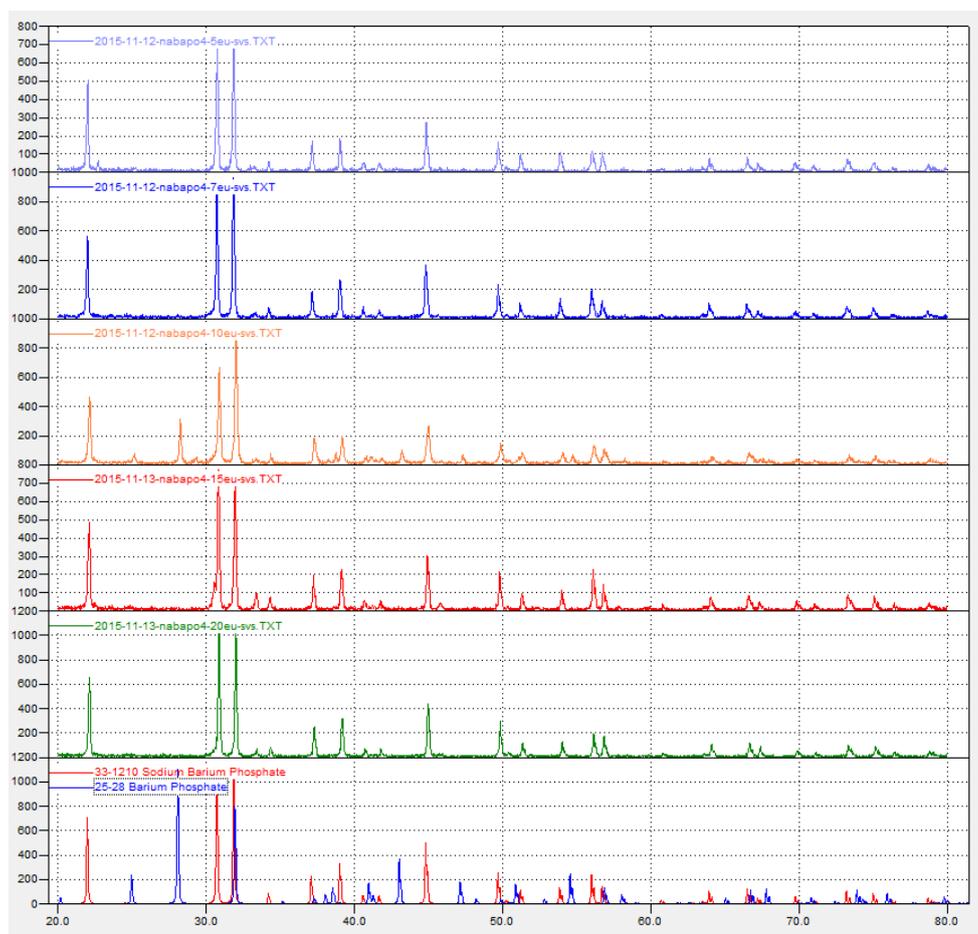


Рис. 1. РФА-спектры образцов люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$

Для оценки меры интегральной (общей) кислотности поверхности исследуемых образцов использовался метод рН-метрии, позволяющий определить параметр pH_{int} , положение которого по шкале pH определяется уравнением:

$$pH_{\text{инт}} = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - pK_B + pK_W),$$

где K_W - константа диссоциации воды.

Молекулы координационно-связанной воды диссоциируют на кислотных центрах Льюиса по основному механизму, а на основных центрах Льюиса – по кислотному. В этом случае в раствор должны перейти ионы H^+ и OH^- . Изменение величины pH в соответствующем направлении указывает тип апротонных и протонных центров, преобладающих на поверхности [2].

На рисунке 2 представлены кинетические кривые изменения pH водных суспензий образцов люминофоров.

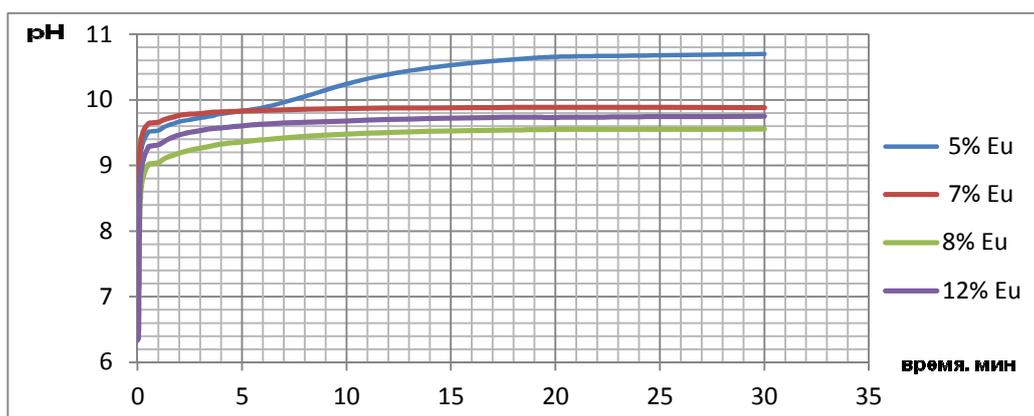


Рис. 2. Изменение pH водных суспензий Na, Ba-фосфатных люминофоров

Закключение. Полученные зависимости показывают, что кислотно-основное состояние поверхности люминофора с европием 5% имеет сильно основной характер (10,7ед. pH), по мере увеличения количества активатора основность поверхности образцов уменьшается [3].

В спектрах фотолюминесценции образцов, содержащих ионы двухвалентного европия, регистрируются 2 полосы, с максимумами приблизительно 425 и 490 нм (положения максимумов в разных спектрах несколько различаются). Высказывается мнение, что ионы европия связаны с разно координированными ионами бария [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа, – 2000. – 494с
2. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел.– Томск: Изд-во Том.ун-та, 2007. – 284 с.
3. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журнал прикладной химии. – 2010. Т. 83. – № 11. – С. 1170–1177.
4. К.А. Огурцов, М.М. Сычев, В.В. Бахметьев, А.А. Ерузин, Т.С. Минакова, Ф.И. Высикайло, В.В. Беляев. Получение люминесцентных структур ядро/оболочка ионно-плазменным методом. //Неорганические материалы. 2015. Т. 51. – № 4. – С. 371–377.