

На правах рукописи

А.Мохов —

МОХОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И МЕДИ**

Специальность 02.00.21 - химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ставрополь – 2005

Работа выполнена в Ставропольском государственном университете
и Южном научном центре РАН

Научные руководители: доктор технических наук, доцент
Ищенко Виктор Михайлович
кандидат химических наук, доцент
Ковальков Владимир Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Александр Олегович
кандидат химических наук
Резанцева Ольга Анатольевна

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)

Защита состоится «10» декабря 2005 года в 16⁰⁰ часов на засе-
дании диссертационного совета КР 212.256.37 в Ставропольском государ-
ственном университете по адресу: 355009, ул. Пушкина, 1, корп. 2, ауд. 506

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ставропольского
государственного университета по адресу: 355009, ул. Пушкина, 1

Автореферат разослан «9» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сокульская Н.Н.

2006-4
22615

2218031

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современных электролюминесцентных устройств отображения информации (УОИ) происходит по пути изготовления электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛИ) большой площади для средств обработки алфавитно-цифровой, мнемонической, графической и цветовой информации при одновременном повышении их разрешающей способности, яркости свечения и долговечности. Исследования в области электролюминесценции (ЭЛ) поликристаллических полупроводниковых структур со времени открытия этого явления Ж. Дестрио для переменного электрического поля базируются главным образом на соединениях $A^{II}B^{VI}$. При этом среди различных типов современных УОИ – электронно-лучевых, жидкокристаллических, вакуумно-флуоресцентных, плазменных и т.п. – электролюминесцентные занимают особое место благодаря непосредственному преобразованию электрической энергии в световую. Наибольшее применение при этом находят УОИ на основе порошковых электролюминофоров, возбуждаемых переменным электрическим полем (ЭЛФ), среди которых выделяется ЭЛФ зеленого цвета свечения. Поэтому исследование методов синтеза и свойств электролюминофоров конкретного состава важно как для практического их использования, так и для изучения фундаментальных физических и химических процессов, протекающих при получении и применении полупроводниковых структур.

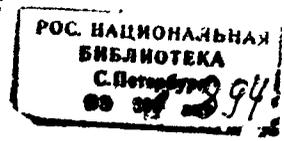
Однако электролюминесцентные УОИ имеют ряд недостатков, связанных, в частности, с уровнем достигнутых в настоящее время светотехнических параметров, используемых полупроводниковых электролюминесцентных материалов (ЭЛМ). Это, например, ограниченная рабочая яркость (20 – 100 кд/м² при U=100 В) и, следовательно, низкий яркостный контраст, меньший срок службы ЭЛФ по сравнению с УОИ других типов.

Создание эффективных электролюминофоров, являющихся сложными полупроводниковыми системами, требует детального изучения особенностей их синтеза, в том числе на основе исследования характера протекания твердофазного взаимодействия компонентов электролюминесцентной гетероструктуры.

В соответствии с этим, целью работы являлось изучение особенностей формирования матрицы – сульфида цинка, как основы ЭЛФ, и проводящей фазы сульфида меди, а также отклика полученной сульфидной электролюминесцентной системы на варьирование условий формирования электролюминесцентной гетероструктуры.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния газообразных компонентов шихты, образующихся при протекании твердофазных химических реакций, на формирование электролюминесцентной гетероструктуры $ZnS:Cu - Cu_{2-x}S$;



- исследование влияния состава шихты электролюминофора зеленого цвета свечения на светотехнические параметры;
- изучение особенностей химической обработки поверхности электролюминесцентной системы состава $ZnS:Cu - Cu_{2-x}S$.

Научная новизна:

- выявлена роль повышения давления образующихся в процессе синтеза ЭЛФ газообразных компонентов шихты на стехиометрию $Cu_{2-x}S$ и фазовый состав ZnS , заключающаяся в обеспечении формирования эффективной электролюминесцентной матрицы с повышенными яркостью свечения и стабильностью;
- предложено и обосновано использование уксуснокислого раствора тиомочевины, а также аммиачного раствора трилона Б для удаления избыточной фазы сульфида меди с поверхности цинксульфидного люминофора

Практическая значимость работы:

- разработан метод получения ЭЛФ в квазизамкнутом объеме, который способствует внедрению в основу большего количества активатора-меди, приводит к формированию более стехиометричной проводящей фазы состава $Cu_{1,9}S$; позволяет получать ЭЛФ с высокими эксплуатационными параметрами, а именно: яркость свечения повышается более чем в 2,5 раза, а относительная стабильность – на 10-15% по сравнению с промышленным аналогом;
- за счет оптимизации состава шихты в квазизамкнутом объеме синтезирована электролюминесцентная матрица состава $Cu_{2-x}S - ZnS:Cu,Al,Cl$ зеленого цвета свечения, обеспечивающая дальнейшее повышение яркости свечения (на 20-30%) и относительной стабильности ЭЛФ (на 5-10%);
- разработаны новые композиции комплексообразующих реагентов для химической обработки ЭЛФ (трилона Б или тиомочевины), обеспечивающие более эффективное удаление с поверхности люминофора избытка проводящей фазы $Cu_{2-x}S$;
- разработаны методы модифицирования поверхности ЭЛФ растворами тетраэтоксисилана и акриловой дисперсии, позволяющие повысить относительную стабильность электролюминофора зеленого цвета свечения;
- предложенные технологические приемы внедрены в производство на ЗАО НПФ «Люминофор» (г. Ставрополь) и нашли отражение в изменениях к технологическому регламенту № 967-87 на производство электролюминофора Э-515-115(220) и изменении № 5 к техническим условиям 6-09-31-198-87 на данный люминофор.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения твердофазного химического взаимодействия компонентов шихты ЭЛФ марки Э-515-115(220) в квазизамкнутом объеме;

- закономерности изменения светотехнических параметров ЭЛФ зеленого цвета свечения на основе сульфида цинка, активированного медью, в зависимости от условий его формирования (условия прокаливания, состав шихты) в квазизамкнутом объеме;

- экспериментальные данные по исследованию удаления избытка проводящей фазы с поверхности ЭЛФ и модифицирования поверхности.

Апробация работы:

Основные результаты исследований были доложены на 48-й, 49-й, 50-й научно-методических конференциях «Университетская наука – региону» (г. Ставрополь, 2003–2005 гг.), X семинаре-совещании «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (г. Краснодар, 2004 г.), XII всероссийской конференции «Высококачественные вещества и материалы: получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2004 г.), Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (г. Ростов-на Дону, 2005 г.).

Публикации:

Материалы диссертационной работы опубликованы в 5 работах, в том числе 1 статье и 4 тезисах докладов.

Объем и структура работы:

Диссертационная работа изложена на 135 страницах машинописного текста, иллюстрируется 34 рисунками и 20 таблицами, состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 174 наименований и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель, определены задачи и объекты исследования.

В первой главе рассмотрены механизм электролюминесценции и основные теории протекания деградационных процессов, происходящих при эксплуатации ЭЛФ. Систематизированы литературные данные по основным методам синтеза ЭЛФ, влиянию модифицирования их поверхности на светотехнические параметры ЭЛМ. Проанализированы кристаллохимические данные по основным составляющим гетерофазной системы – сульфидам цинка и меди. Дано обоснование выбранного направления работы и определены цели и задачи исследования.

Во второй главе изложены характеристики исходных веществ, условия синтеза ЭЛМ и применявшиеся методы исследования.

Синтез ЭЛМ на основе $ZnS:Cu - Cu_{2-x}S$ проводился термообработкой шихты, состоящей из сульфида цинка, соединений меди(I, II), соединений алюминия, минерализаторов и серы под слоем активированного угля. Полученный ЭЛФ перепрокаливали в воздушной атмосфере. ЭЛМ подвергали

комбинированной щелочно-аммиачной химической обработке с целью удаления слоя избыточного Cu_{2-x}S . В качестве образца сравнения использовали люминофор Э-515-115(220).

Фазовый состав ЭЛМ определяли на дифрактометре ДРОН – 2.0 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Прецизионный рентгенофазовый анализ проводили с использованием камеры-монокроматора Гинье-де-Вольфа и FR-552 (внутренний стандарт – германий).

Определение размеров частиц проводили на фотоседиментографе SKS-2000 S.

Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) снимали на дериватографе Q – 1500 D фирмы «МOM» в воздушной атмосфере.

Анализ морфологических особенностей синтезированных материалов проводили с помощью растрового микроскопа «Stereoskan» S4 – 10, а также на установке УЭМБ-100А с помощью реплик по методике, разработанной применительно к порошкообразным и тонкопленочным объектам.

Значение pH контролируемого раствора определяли на универсальном иономере ЭВ – 74.

Яркость свечения ($U=220$ В, $f=400$ Гц) и остаточную яркость ($U=1000$ В, $f=10$ кГц, $\tau=0,5$ ч) ЭЛФ определяли в разборной электролюминесцентной ячейке; определение относительной яркости свечения ЭЛФ при катодовозбуждении проводили на установке ИО.400.007 при ускоряющих напряжениях 1 и 10 кВ и плотности тока 1 мкА/см^2 .

Спектры фото-, катодо- и электролюминесценции записывали на однолучевом флуоресцентном спектрофотометре ESP – 850 фирмы «Hitachi».

Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре AQV – 50 фирмы «Shimadzu»

Координаты цветности синтезированных образцов ЭЛФ измеряли с помощью фотоколориметра CL-100 фирмы «Minolta».

Определение концентрации ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в водных вытяжках проводили на спектрометре с индуктивной высокочастотной плазмой (СИВП) ICP 3580 фирмы ARL.

Третья глава посвящена исследованию особенностей синтеза ЭЛФ под действием газообразных соединений, выделяющихся при термообработке шихты в условно замкнутом (квазизамкнутом) объеме. Известно, что состав монокристаллического Cu_{2-x}S сильно зависит от парциального давления паров компонентов, реализующегося в ходе твердофазного синтеза. Присутствие более стехиометричной проводящей фазы повышает стабильность люминофоров [1], но надежных методов синтеза ЭЛФ с проводящей фазой, близкой к стехиометричной, нами не обнаружено. Квазизамкнутый объем реализовывали, используя два тигля: тигель меньшего размера с шихтой помещали в тигель большего размера, пространство

между ними заполняли активированным углем. Газы, образующиеся при окислении активированного угля, препятствуют удалению газов из объема внутреннего тигля (рис.1). Данные по яркости свечения и стабильности полученных образцов ЭЛФ приведены в табл.1.

Образцы, полученные при использовании системы из двух тиглей по вариантам *б* и *г* имеют более высокие значения яркости свечения и стабильности, особенно образец ЭЛФ, синтезированный по способу *г*. Очевидно, исходя из общих соображений, в этом случае давление газов при термообработке шихты существенно выше, чем при привлечении других вариантов. Прокаливание шихты по способам *а* и *в* приводит к получению ЭЛФ со значениями светотехнических характеристик, близкими к стандартному способу прокаливания, что позволяет утверждать, что в последних двух случаях квазизамкнутый объем не реализуется.

Низкотемпературный отжиг люминофора не приводит к заметному повышению стабильности, но сопровождается значительной потерей яркости свечения всех образцов ЭЛФ (табл.1), что, вероятно, обусловлено образованием более стехиометричной фазы $Cu_{2-x}S$ в процессе высокотемпературного синтеза и охлаждения люминофора.

Образцы ЭЛФ, полученные в квазизамкнутом объеме, обладают средним размером зерен 32-34 мкм и не требуют получения исходного ZnS большого размера (нами использован ZnS с $d_{ср.} = 2$ мкм), что обусловлено более интенсивным протеканием процесса массопереноса в шихте ЭЛФ. Увеличение среднего размера частиц ЭЛФ с 20-24 мкм для Э-515-115(220) до 30 мкм для ЭЛФ, синтезированного в квазизамкнутом объеме является одним из факторов повышения стабильности и яркости свечения последнего.

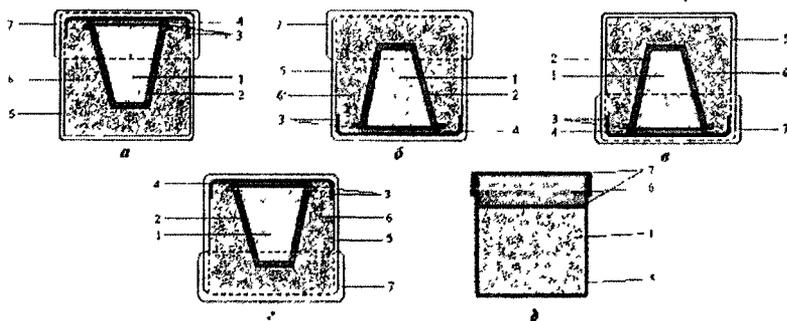


Рис. 1 Схемы расположения тиглей при прокаливании шихты:

- 1 – шихта; 2 – стеклоглеродный тигель; 3 – углеграфитовая ткань;
- 4 – стеклоглеродный диск; 5 – кварцевый стакан; 6 – уголь БАУ;
- 7 – кварцевая крышка.

**Влияние вариантов прокаливания шихты
на параметры ЭЛФ**

Вариант прокаливания шихты	Параметры ЭЛФ			
	После одностадийного высокотемпературного прокаливания шихты в квазизамкнутом объеме		После низкотемпературного отжига на воздухе (двухстадийное прокаливание)	
	Относительная яркость свечения (B_o), %	Остаточная яркость свечения - стабильность, ($B_o = 100\%$), %	Относительная яркость свечения, B_o , %	Остаточная яркость свечения - стабильность, ($B_o = 100\%$), %
<i>a</i>	128	70	105	62
<i>б</i>	223	68	179	75
<i>в</i>	130	66	103	62
<i>г</i>	264	71	193	76
<i>д</i>	123	49	100	58
Э-515-115 (220)				

Наличие при прокаливании шихты ЭЛФ в квазизамкнутом объеме избыточного давления газов позволяет предположить возможность протекания процессов, которые могут происходить с фазовым составом основы – сульфидом цинка. С помощью РФА были исследованы образцы ЭЛФ, синтезированные по традиционной технологии (Э-515-115(220)) и в квазизамкнутом объеме. Данные по фазовому составу полученных ЭЛФ и исходного ZnS представлены в табл.2.

Как видно из табл.2, исходный ZnS имеет преимущественно кубическую модификацию (сфалерит), с небольшими количествами гексагональной модификации (вюрцит). Образец ЭЛФ, полученный по традиционной технологии, также состоит из смеси двух фаз – сфалерита с незначительной примесью вюрцита. Примеси политипных форм не обнаружено.

Таблица 2

Фазовый состав ZnS и синтезированных на его основе ЭЛФ

Образец	d, Å	I ₀ I, отн. ед.	Фаза
Синтезирован в квазизамкнутом объеме	1,296	14,3	сфалерит
	1,1703	4,3	сфалерит
	1,911	69,0	сфалерит
	1,564	1,7	сфалерит
	2,925	83,3	сфалерит
	1,564	1,6	сфалерит
	2,273	20,3	сфалерит
	3,309	100,0	сфалерит
	3,209	оч. сл.	политип (4H?)
	2,279	оч. сл.	политип (8H?)
Э – 515 – 115(220)	1,296	10,4	сфалерит
	1,1703	2,7	сфалерит
	1,911	34,0	сфалерит
	1,351	2,7	вюрцит
	2,925	56	сфалерит
	1,561	2,0	вюрцит
	2,273	2,7	вюрцит
	3,309	100,0	сфалерит
	3,123	100(6)	вюрцит
Исходный сульфид цинка	3,309	100	сфалерит
	3,128	86	сфалерит
	1,911	74	сфалерит
	1,764	52	сфалерит
	1,630	45	сфалерит
	3,123	100(16)	вюрцит
	1,912	50(8)	вюрцит

Образец, полученный в квазизамкнутом объеме, состоит практически полностью из кубической модификации с возможной небольшой примесью политипных форм ZnS. По полученным результатам рентгенофазового анализа, включая съемку образцов с повышенной экспозицией для более четкого выявления слабых рефлексов, нельзя сделать однозначный вывод о наличии политипов вюрцита и идентифицировать их как модификации. В литературе упоминается о диагностировании свыше 150 различных политипов ZnS, но надежные рентгенометрические данные имеются лишь для политипов 4H, 8H, 10H. Основная причина состоит в том, что

виорцитная форма в образцах является примесной, а соответствующие ей рефлексы – слабыми. При малой интенсивности субячейстых рефлексов слабые сверхструктурные отражения выявить не удастся. Наиболее вероятным представляется наличие политипов в образцах, полученных в квазизамкнутом объеме, где к политипу 4Н можно отнести слабые дополнительные рефлексы 3,209 Å, 2,279 Å, 2,085 Å (табл.2). Примесь гексагональной фазы наблюдается только в виде следов. Наличие политипных форм ZnS, реализуемых при синтезе ЭЛФ, способствует образованию большого числа дислокаций, в области которых более предпочтительным является выделение проводящей фазы Cu_{2-x}S , что согласуется с теорией Бартона, Кабрера и Франка, предполагающей тесную связь между дислокациями и явлением политипизма. Однако такой вывод весьма сомнителен, т.к. соотношение основная фаза:политип весьма мало, чтобы играть существенную роль в повышении интенсивности электролюминесценции. Скорее всего, это объясняется проявлением четких ступеней роста, на которых реализуется проводящая фаза.

Общее количество удаленных с поверхности ЭЛФ ионов меди, по данным СИВП, до и после перепрокаливания типового ЭЛФ на два-три порядка больше, чем ЭЛФ, синтезированного в квазизамкнутом объеме, что говорит о меньшем содержании Cu_{2-x}S , отвечающего за электролюминесценцию, в области дислокаций основы люминофора. Концентрация ZnO на поверхности типового ЭЛФ на порядок больше, чем на поверхности ЭЛФ, полученного в квазизамкнутом объеме, что можно связать с более интенсивным окислением основы люминофора при его прокаливании.

Одной из важнейших характеристик проводящей фазы – сульфида меди(I), образующейся в ЭЛФ, является ее стехиометрический состав. В [1] была описана методика определения стехиометрического состава Cu_{2-x}S в ЭЛФ, основанная на сравнении спектров излучения люминофора при фото- или рентгеновском возбуждении. Отношение интенсивностей спектров образцов ЭЛФ без проводящей фазы и содержащей на поверхности проводящую фазу при их фото- или рентгеновском возбуждении позволяет получить спектры поглощения Cu_{2-x}S , по состоянию которых можно судить о стехиометрии проводящей фазы.

Предложено использовать для получения спектров поглощения проводящей фазы катодовозбуждение ЭЛФ. Сравнение полученных спектров в координатах $\alpha \sim \lambda$, где α – отношение интенсивностей спектров катодолуминесценции образцов ЭЛФ без проводящей фазы и содержащей на поверхности проводящую фазу (коэффициент поглощения), λ – длина волны поглощаемого излучения, с аналогичными спектрами поглощения, приведенными в работе [1], позволяет утверждать, что они соответствуют сульфидам меди (рис.2).

Спектры оптического поглощения в координатах $\alpha^{1/2} - E$, где E – энергия поглощаемых квантов, показаны на рис.3.

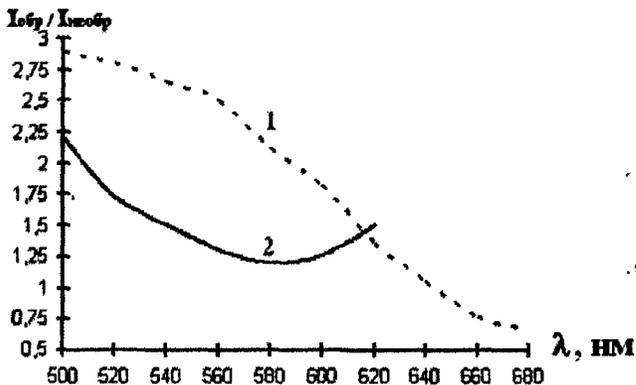


Рис.2 Длинноволновые части спектров поглощения сульфида меди в ЭЛФ синтезированных:

- 1 – в квазизамкнутом объеме;
- 2 – по стандартной методике

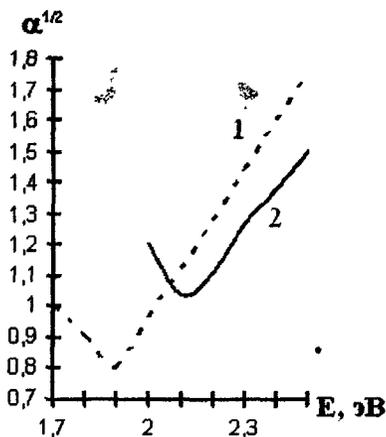


Рис. 3 Зависимость коэффициента поглощения сульфида меди от поглощаемой энергии для ЭЛФ синтезированного:

- 1 – в квазизамкнутом объеме;
- 2 – по стандартной методике

В ЭЛФ, полученных различными способами, проводящая фаза состоит из соединений Cu_{2-x}S , имеющих различные значения E_g ; для ЭЛФ, полученных в квазизамкнутой системе, длинноволновая граница спектра поглощения Cu_{2-x}S соответствует 1,9 эВ, что отвечает сульфиду меди состава

$\text{Cu}_{1,9}\text{S}$, а ширина запрещенной зоны проводящей фазы традиционного ЭЛФ имеет значение $E_g = 2,14$ эВ, следовательно, фаза Cu_{2-x}S в ЭЛФ в этом случае представляет собой сульфид меди состава $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.

Таким образом, проводящая фаза, реализующаяся в ЭЛФ, сформированном в квазизамкнутом объеме, более близка к стехиометричной, что и объясняет повышенную стабильность ЭЛФ, полученных в квазизамкнутом объеме. Полученные результаты указывают на большее содержание меди внутри зерен люминофора, полученного в квазизамкнутом объеме, где она будет выступать в качестве центров свечения и проводящей фазы. Подтверждением может служить рис.4, указывающий на то, что в ЭЛФ, полученном в квазизамкнутом объеме, количество областей, в которых генерируется излучение гораздо больше, чем в образце, полученном по традиционной методике.

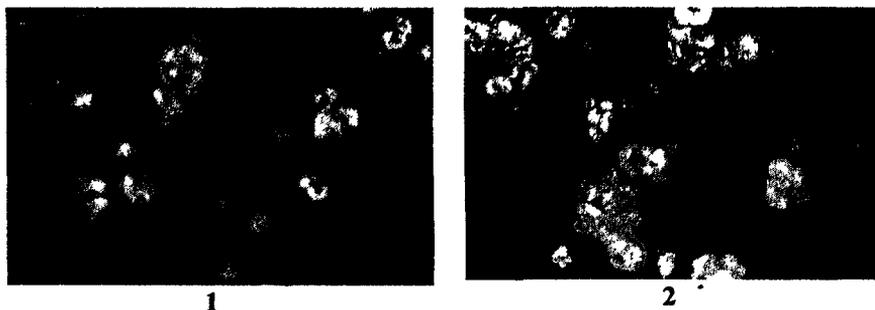


Рис.4 Микрофотографии ЭЛФ при возбуждении (x1000):

1 – стандартный образец (Э-515-115(220));

2 – образец ЭЛФ, полученный в квазизамкнутом объеме

Четвертая глава посвящена оптимизации состава шихты ЭЛФ. Для исследования влияния анионной составляющей солей меди(II) на светотехнические параметры ЭЛМ были выбраны CuCl , CuBr , CuI и CuSCN . Наибольшая яркость свечения и стабильность наблюдается у образцов на основе CuCl и CuSCN (255-260%). Максимумы спектров фото- и электролюминесценции ЭЛФ, в шихту которых вводились эти соединения, смещены в несколько более длинноволновую область (520-524 нм), по сравнению с образцами ЭЛФ на основе CuBr и CuI (514-518 нм). Максимальная яркость свечения наблюдается у всех образцов при концентрации меди 0,43 мол.% независимо от химической природы иона-соактиватора.

При введении в шихту солей меди(II) использовались также аммиачные и тиомочевинные комплексные соединения, вводимые в растворенном виде. Значения светотехнических параметров ЭЛФ на основе CuCl и CuSCN , введенных в виде аммиачных растворов, практически идентичны

параметрам ЭЛФ, полученным при введении в состав шихты этих соединений в твердом виде. Введение Cu(I) в шихту в виде тиомочевинных комплексных соединений приводит к получению образцов ЭЛФ с низкими светотехническими параметрами, что, вероятно, объясняется присутствием продуктов полимеризации тиомочевины.

Было также исследовано влияние ионов IIIA (B, Ga, In) и VA (P) групп на светотехнические характеристики электролюминофора зеленого цвета свечения на основе ZnS:Cu . Содержание бора и фосфора соответствовало содержанию алюминия в ЭЛФ, а галлия и индия - на порядок меньше, чем алюминия, так как предварительные эксперименты показали, что увеличение концентрации Ga и In приводит к сильному тушению электролюминесценции. Результаты исследования представлены в табл.3. Для получения ЭЛФ с высокой яркостью свечения и спектром излучения, смещенным в коротковолновую область, можно рекомендовать бор (225%). Яркость свечения образцов с фосфором 185%, с галлием (30%) и индием (6%) – значительно ниже.

Таблица 3

**Влияние химической природы соактиватора
на светотехнические параметры ЭЛФ**

Соактиватор	Относительная яркость свечения, %	Координаты цветности		Область цветового треугольника
		X	Y	
Al (станд.)	260	0,238	0,582	зеленая
B	225	0,201	0,475	бирюзовая
Ga	30	–	–	Желто-зеленый
In	6	–	–	Желто-зеленый
P	185	0,193	0,466	бирюзовая

Полученные результаты можно объяснить, используя понятие стерического фактора. Вводимые ионы B^{3+} ($r_{\text{ион}}=0,021$ нм) и Al^{3+} ($r_{\text{ион}}=0,057$ нм), как мы считаем, размещаются в катионной подрешетке, и, судя по значениям яркости свечения, осуществляют компенсацию (как зарядовую, так и стерическую) однозарядных ионов меди в решетке люминофора. Низкие значения яркости свечения образцов на основе In^{3+} и Ga^{3+} могут быть объяснены их большим, по сравнению с Al^{3+} , ионным радиусом (соответственно $r_{\text{ион}}=0,092$ и $0,062$ нм). Это приводит к образованию глубоких электронных ловушек и, соответственно, к значительному падению яркости свечения образцов ЭЛФ. Замена Al^{3+} на B^{3+} и P^{3+} приводит к неко-

торому смещению спектра излучения ЭЛФ в коротковолновую область. Введение в шихту In^{3+} и Ga^{3+} приводит к смещению спектров излучения ЭЛФ в более длинноволновую область. Кроме того было обнаружено, что введение в шихту соединений галлия и индия резко подавляет рост кристаллов люминофора, по сравнению с ионами алюминия (рис.5).

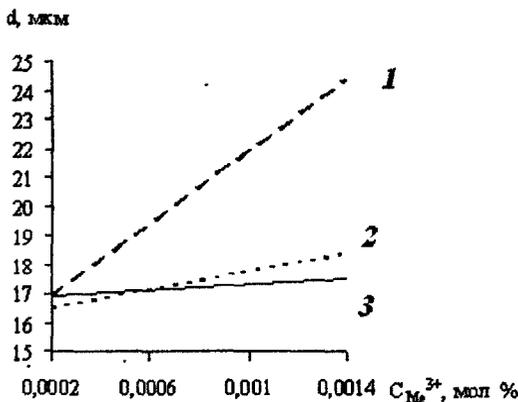


Рис.5 Зависимость среднего размера частиц ЭЛФ от концентрации вводимых соединений алюминия (1), галлия (2) и индия (3)

Химический состав соединений алюминия, традиционно вводимых в шихту ЭЛФ, может оказывать влияние на светотехнические параметры ЭЛФ, поэтому было изучено влияние состава и количественного содержания на характеристики ЭЛФ следующих соединений алюминия: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, AlF_3 . Соли алюминия вводили в виде «концентрированной шихты»; AlF_3 – в твердом виде ввиду его нерастворимости в воде. Полученные результаты представлены на рис.6.

Из рис.6 следует, что наименьшая яркость свечения наблюдается при применении AlF_3 , когда внедрение Al в кристаллическую решетку ZnS будет происходить уже после формирования основы люминофора, чем и может быть объяснена невысокая яркость свечения данных ЭЛФ. Максимум яркости свечения ЭЛФ наблюдается при содержании этого соединения в шихте на уровне 0,0111 мол.%. Максимум на кривой рис.5, описывающей зависимость яркости свечения ЭЛФ от содержания алюминия достигается при содержании Al^{3+} в виде AlCl_3 в шихте 0,00074 мол.%, тогда как в традиционном ЭЛФ его содержание составляет 0,00037 мол.%, что обусловлено, по-видимому, тем, что некоторая часть этого соединения остается в фазе плавня на поверхности ЭЛФ и удаляется при химической обработке.

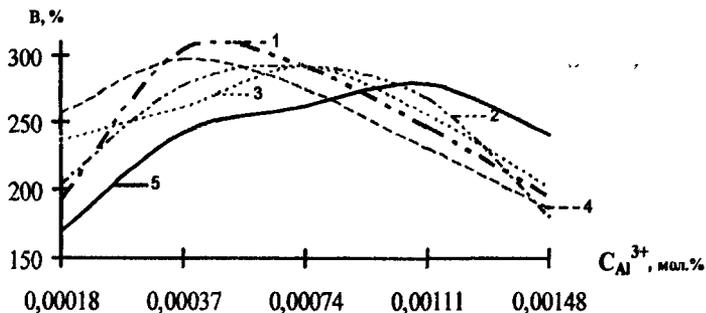


Рис.6. Зависимость яркости свечения ЭЛФ от состава солей алюминия и их концентрации в шихте: 1 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 5 – AlF_3

Разложение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ практически совпадает с температурой интенсивного образования сульфировующего агента – сероуглерода, образующегося при взаимодействии активированного угля и серы. Образующийся аморфный Al_2O_3 легко взаимодействует с сульфировующим агентом, что приводит к образованию сульфида алюминия. Разложение $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ происходит в интервале температур 100-200°C, при этом образуется Al_2O_3 , который при нагревании до 700°C приобретает более упорядоченную структуру, что затрудняет процесс сульфирования. Максимальные значения яркости свечения ЭЛФ при использовании $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ практически совпадают (соответственно 304% и 297% при их содержании в шихте 0,00037 мол.%). При применении $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в решетку основы люминофора может внедряться кислород, поэтому яркость свечения образцов люминофоров на основе твердого раствора $\text{ZnS} - \text{ZnO}$ ниже, чем на основе чистого ZnS . При увеличении содержания алюминия в шихте ЭЛФ образующийся Al_2S_3 взаимодействует с ZnS с образованием алюминиевой тиошпинели, которая с трудом растворяется в кубическом ZnS , яркость свечения всех ЭЛФ при этом снижается.

При максимальной яркости свечения ЭЛФ наблюдается максимум и в значениях цветовых координат, которые сдвигаются в желто-зеленую область цветового треугольника. Внедрение Al^{3+} будет способствовать уменьшению параметров кристаллической решетки люминофора и, тем самым, сдвигу цвета свечения ЭЛФ в желто-зеленую область цветового треугольника.

Было исследовано влияние на гранулометрический состав получаемых электролюминофоров различных соединений алюминия. Результаты представлены на рис.6.

Распределение частиц по размерам у люминофора ZnS:Cu, Al, полученного при использовании в качестве соактиватора AlF_3 , аналогично стандартному, полученному с привлечением $AlCl_3$. Объяснением этих фактов служит то, что как AlF_3 , так и продукты разложения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ будут, наряду с HBr и $ZnCl_2$, осуществлять интенсивный массоперенос в системе твердое тело – газ. Однако при введении солей $Al_2(SO_4)_3$, $NH_4Al(SO_4)_2$, $Al(NO_3)_3$ имеет место существенно более узкое распределение, средний размер кристаллов во всех случаях находится в пределах 24-30 мкм (рис. 7).

Al_2S_3 , образующийся при сульфировании Al_2O_3 , при температуре прокаливания ЭЛФ будет находиться в расплаве и покрывать частицы ZnS тонким слоем. Рост кристаллов в агломератах ZnS в этом случае будет происходить переносом вещества не только через газовую фазу, но и через жидкую.

Для исследования влияния природы минерализатора на гранулометрический состав ЭЛФ были выбраны галогениды цинка и кадмия, которые входят в состав шихт ряда сульфидных люминофоров. При использовании всех предложенных минерализаторов, получают образцы люминофоров с широким распределением частиц по размерам, причем средний размер зера ЭЛФ составляет 30 – 37 мкм.

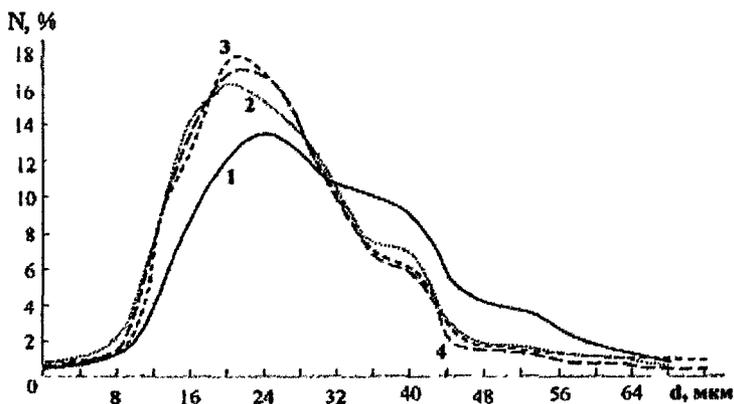


Рис. 7. Распределение частиц ЭЛФ по размерам в зависимости от природы аниона соли алюминия: 1 – AlF_3 , $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; 2 – $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 3 – $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; 4 – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

В случае галогенидов цинка полученные зерна люминофора имеют следующие значения яркости свечения: ЭЛФ, в шихту которых вводили NH_4Br (станд.) – 257%, $ZnCl_2$ – 284%, $ZnBr_2$ – 250%, яркость свечения образцов, в шихту которых вводили ZnI_2 , CdI_2 и $CdCl_2$ находится в интервале 200-230%.

Для регулирования распределения частиц ЭЛФ по размерам были выбраны минерализаторы с температурами плавления около 1000°C (Na_3AlF_6 (криолит), SiO_2 (аэросил), BaCl_2).

Распределение частиц ЭЛФ, полученных с применением этих минерализаторов, представлено на рис 8. Распределение частиц ЭЛФ по размерам довольно узкое, кроме BaCl_2 . В случае SiO_2 (аэросила) происходит сульфирование этого соединения, температура плавления SiS_2 составляет 1090°C , в результате чего его поведение в шихте ЭЛФ при ее прокаливании сходно с поведением Al_2S_3 , описанным выше.

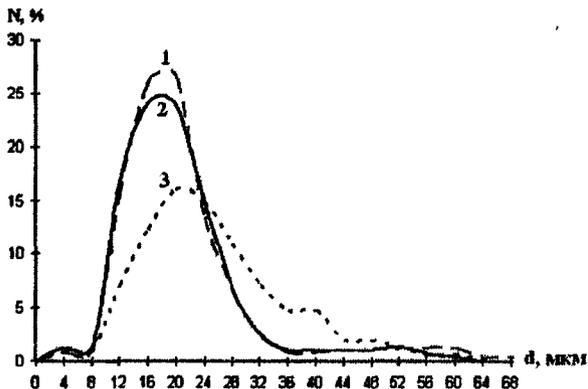


Рис.8 Распределение частиц ЭЛФ, полученных с привлечением солей с высокой температурой плавления: 1 - Na_3AlF_6 ; 2 - SiO_2 ; 3 - BaCl_2

ЭЛФ полученные с использованием аэросила и криолита имеют яркость свечения соответственно 203 и 188%.

Глава 5 посвящена химической обработке поверхности ЭЛФ с целью повышения их эксплуатационных параметров.

Традиционный метод химической обработки поверхности ЭЛФ зеленого цвета свечения с целью удаления слоя избыточного Cu_{2-x}S многостадийн, в ходе процесса выделяется большие количества сточных вод. Поэтому существует потребность в других методах поверхностной обработки, которые были бы лишены указанных недостатков.

Были предложены новые композиции комплексообразующих реагентов для химической обработки поверхности ЭЛФ: уксуснокислый раствор тиомочевины или раствор трилона Б в аммиачном буферном растворе (pH 10). В последнем случае для перевода Cu(I) в Cu(II) использовали стандартный окислитель - персульфат аммония. Сравнительные результаты яркости свечения образцов ЭЛФ, а также их стабильности представлены в табл.4.

Таблица 4

Сравнительная характеристика светотехнических параметров ЭЛФ, подвергшихся различным типам химической обработки

Тип химической обработки	Относительная яркость свечения ЭЛФ, %	Относительная стабильность ЭЛФ, %
Щелочно-аммиачная	260	70
Тиомочевинная	264	71
Трилоном Б	262	71

Повышение яркости свечения ЭЛФ тесно связано со степенью удаления избыточного $Cu_{2-x}S$ с поверхности люминофора. В табл.5 представлены данные по степени удаления меди и количества циклов обработки люминофора растворами тиомочевины и трилона Б. Удаление меди происходит более резко в случае применения тиомочевины, этот процесс более растянут при применении трилона Б. В обоих случаях суммарное количество удаленных ионов Cu^{2+} составляет 18-19% от количества введенной в шихту ЭЛФ меди.

Таблица 5

Зависимость степени удаления меди от количества циклов обработки

Цикл обработки	Количество удаленной меди по отношению к количеству введенной меди, %, после обработки поверхности ЭЛФ раствором	
	тиомочевины	трилона Б
1	8,06	5,75
2	7,13	4,39
3	2,83	3,07
4	0,58	2,84
5	0,12	2,67
	$\Sigma = 18,72$	$\Sigma = 17,92$

Интенсивность спектров диффузного отражения необработанного ЭЛФ почти в два раза меньше, чем у образцов ЭЛФ, подвергшихся химической обработке. В то же время различие в отражении образцов, в которых избыток $Cu_{2-x}S$ удален стандартными или предложенными реагентами, является незначительным (2-3%) и указывает на приблизительно одинаковую степень удаления проводящей фазы во всех трех случаях (рис.9).

Таким образом, разработаны различные способы химической обработки ЭЛФ, не уступающие традиционному способу обработки, но имеющие меньшее количество стадий, объем сточных вод, выделяющихся в ходе ее, меньше в 2 – 3 раза, чем требуется при традиционном способе химической обработки.

Один из приемов повышения стабильности ЭЛФ – модифицирование пограничного слоя зерен оксидными слоями некоторых элементов. В качестве такого оксида нами был предложен оксид кремния, полученный аммиачным гидролизом тетраэтоксилана. Люминофор подвергали перепрокаливанию при температуре 200°C. В процессе термообработки происходит перераспределение слоя SiO_2 на поверхности ЭЛФ, а также его обезвоживание. Наибольшей стабильностью при минимальном падении яркости обладает образец ЭЛФ, обработанный 0,4% раствором $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (табл.6).

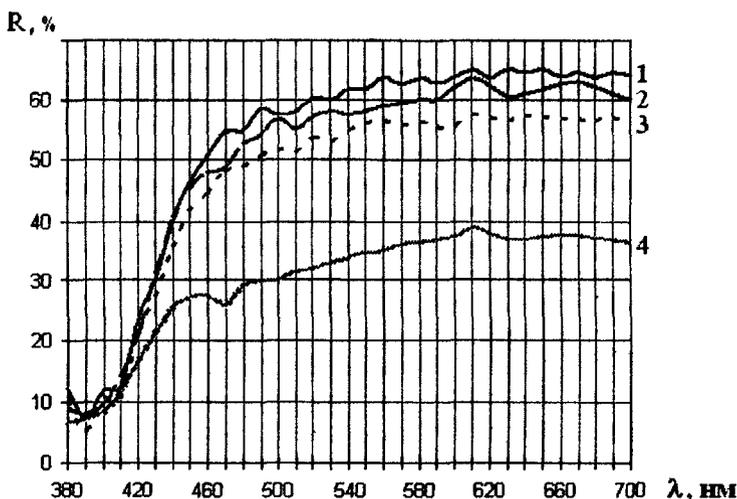


Рис. 9 Спектры диффузного отражения ЭЛФ после:

- 1 – обработки смесью растворов CH_3COOH и тиомочевины;
- 2 – щелочно-аммиачной обработки (стандартной);
- 3 – обработки раствором трилона Б;
- 4 – не обработан

Другим методом модифицирования поверхности ЭЛФ является золь-гель метод. В качестве золя использовали акриловую дисперсию. Коагуляцию дисперсии на поверхность ЭЛФ осуществляли с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Оптимальные значения светотехнических характеристик дос-

тигаются при модифицировании ЭЛФ при отношении объема дисперсии к массе ЭЛФ равным 1:2 (табл.6).

Таким образом, с целью повышения стабильности ЭЛФ предложены способы модифицирования их поверхности осаждением оксида кремния, получаемого гидролизом тетраэтоксисилана или золь-гель методом с помощью акриловой дисперсии. При этом достигается повышение стабильности люминофоров на 7-10% больше, чем у образца сравнения (69-71%).

Таблица 6

**Влияние обработки поверхности ЭЛФ акриловой дисперсией
и тетраэтоксисиланом**

Модифицирующее соединение	Относительная яркость свечения ЭЛФ, %	Стабильность ЭЛФ, %
—	253	70
тетраэтоксисилан	189	78
акриловая дисперсия	169	80

ВЫВОДЫ

1. В условиях квазизамкнутого объема изучено протекание твердофазных химических процессов, лежащих в основе синтеза электролюминесцентной гетерофазной системы зеленого цвета свечения на основе сульфидов цинка и меди.

2. Предложено одностадийное прокаливание шихты ЭЛФ зеленого цвета свечения в квазизамкнутом объеме, которое приводит к формированию при синтезе ЭЛФ более стехиометричной фазы состава $Cu_{1,9}S$ (идентификация данной фазы проведена с помощью предложенной методики, основанной на анализе спектров поглощения проводящей фазы электролюминофоров при катодовозбуждении) и позволяет получать ЭЛФ с высокими эксплуатационными характеристиками, а именно: яркость свечения повышается более чем в 2,5 раза; относительная стабильность – на 10-15% по сравнению с промышленным аналогом.

3. С помощью ДТА исследовано физико-химическое взаимодействие в двойных системах NH_4Br с $CuSCN$ и $CuCl$. Применение указанных соединений активатора позволяют получать ЭЛФ, значения светотехнических параметров которых на 30-60% выше, чем при применении других соединений меди.

4. Предложено и обосновано использование в составе шихты в качестве соединений алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, что позволяет получить люминофор с заданными параметрами: средним размером частиц 26-36 мкм с узким их распределением, а также яркостью

свечения на 20-30% превышающим яркость свечения образца сравнения, полученного в аналогичных условиях, но с применением $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

5. Установлено, что введение в шихту хлоридов цинка или кадмия позволяет получать ЭЛФ со средним размером частиц 34-36 мкм. При использовании $ZnCl_2$ дополнительно, в среднем на 20%, повышается яркость свечения ЭЛФ.

6. Предложено использование новых композиций комплексобразующих реагентов для удаления избытка проводящей фазы с поверхности ЭЛФ: уксуснокислого раствора тиомочевины и аммиачного раствора трилона Б. Разработаны методы химической обработки ЭЛФ, позволяющие, при сопоставимых значениях яркости свечения люминофора, уменьшить количество сточных вод в 2 – 3 раза.

7. Показано, что модифицирование поверхности ЭЛФ оксидом кремния или акриловой дисперсией с предварительной дезагрегацией люминофора в растворе пирофосфата натрия повышает стабильность ЭЛФ на 7-10%.

8. Предложенные технологические приемы внедрены в производство на ЗАО НПФ «Люминофор» (г. Ставрополь) и нашли отражение в изменениях к технологическому регламенту № 967-87 на производство электролюминофора Э-515-115(220) и изменении № 5 к техническим условиям 6-09-31-198-87 на данный люминофор.

Литература

1. Ковалев Б.А. Роль второй фазы в механизме старения электролюминофоров. – М.: НИИТЭХИМ. – 1985. – 33 с.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Мохов, С.Н. Влияние химической природы анионной составляющей исходных соединений на спектральные характеристики цинксulfидных люминофоров / С.Н. Мохов, В.И. Ковальков, А.Ф. Голота, В.М. Ищенко //Тез. докл. X семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – Краснодар. – 2004. – С.26 – 27.
2. Мохов, С.Н. Влияние легирующих добавок элементов IIIA и VA – групп на параметры электролюминофоров зеленого цвета свечения на основе $ZnS:Cu$ / С.Н. Мохов, В.И. Ковальков, А.Ф. Голота, В.М. Ищенко //Тез. докл. XII конф. «Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение». – Нижний Новгород. – 2004. – С.295 – 296.
3. Мохов, С.Н. Влияние солей алюминия на гранулометрический состав электролюминофора $ZnS:Cu, Al$ /С.Н. Мохов, В.И. Ковальков, А.Ф. Голота, В.М. Ищенко //Сб. научн. тр. ЗАО НПФ «Люминофор» «Исследования, синтез и технология люминофоров», Ставрополь. – 2003. – С. 132 – 135.

4. Мохов, С.Н. Влияние химического состава коактиватора и плавней на свойства электролюминофоров / С.Н. Мохов //Материалы Первой Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН, Ростов-на Дону. – 2005. – С. 167 – 168.
5. Тищенко, С.М. Химическая обработка поверхности электролюминофоров /С.М. Тищенко, С.Н. Мохов //Материалы Первой Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН, Ростов-на Дону. – 2005. – С. 183 – 185.

Изд. лиц.серия ИД № 05975 от 03.10.2001	Подписано в печать 07.11.2005	
Формат 60x84 1/16	Усл.печ.л. 1,28	Уч.-изд.л. 1,09
Бумага офсетная	Тираж 100 экз.	Заказ 465

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе
Ставропольского государственного университета
355009, Ставрополь, ул.Пушкина, 1.

№ 2 2 3 3 1

РНБ Русский фонд

2006-4

22615