

Научная статья
УДК 546.62:541.8:621.388
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.017

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПИРОЛИЗА ПРЕКУРСОРОВ

Надежда Ивановна Стеблевская¹, Маргарита Витальевна Белобелецкая²

^{1, 2}*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

¹*stblevskaya@ich.dvo.ru*

²*rita@ich.dvo.ru*

Аннотация

Обсуждены общие условия синтеза люминофоров на основе смешанных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и редких элементов низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Исследована зависимость морфологии, состава и относительной интегральной интенсивности люминесценции люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров.

Ключевые слова:

люминофоры, экстракционно-пиролитический метод, редкоземельные элементы

Для цитирования:

Стеблевская Н. И., Белобелецкая М. В. Зависимость состава и люминесцентных характеристик люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 100–105. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.017

Original article

DEPENDENCE OF PHOSPHOR COMPOSITION AND LUMINESCENCE CHARACTERISTICS ON PYROLYSIS TEMPERATURE OF PRECURSORS

Nadezhda I. Steblevskaya¹, Margarita V. Belobeletskaya²

^{1, 2}*Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

¹*stblevskaya@ich.dvo.ru*

²*rita@ich.dvo.ru*

Abstract

General conditions for the synthesis of phosphors based on mixed oxides of REE and rare elements by the low-temperature extraction-pyrolytic method were discussed. Dependence of morphology, composition and relative integrated luminescence intensity of phosphors on the pyrolysis temperature of precursors was investigated.

Keywords:

phosphors, extraction-pyrolytic method, rare earth elements

For citation:

Stblevskaya N. I., Belobeletskaya M. V. Dependence of phosphor composition and luminescence characteristics on pyrolysis temperature of precursors // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 100–105. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.017

Введение

Разработано большое количество методов получения функциональных материалов, в том числе люминофоров [1–4]. Высокодисперсные порошковые материалы синтезируют методами твердофазного и газофазного, золь-гель, криохимического, вакуум-сублимационного синтеза, осаждением и соосаждением из растворов, термической диссоциацией или пиролизом солей органических кислот, комплексных соединений металлов с O-, S-, N-содержащими лигандами. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки при получении конкретных функциональных материалов того или иного назначения и влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. В свою очередь, свойства функциональных материалов, такие, например, как спектр излучения для люминофоров, зависят от их состава, кристаллической структуры и микроструктуры. Поэтому получение люминофоров с хорошо контролируемой размерностью, морфологией, фазовой чистотой, химическим составом и желаемыми люминесцентными свойствами остается одним из важных и востребованных направлений научных исследований. Показана перспективность экстракционно-пиролитического (ЭП) метода для получения ряда функциональных материалов с полезными свойствами [5–7].

Целью данной работы является исследование влияния температуры пиролиза экстрактов на состав и люминесцентные характеристики неорганических люминофоров на основе оксидов, оксисульфидов, фосфатов и боратов РЗЭ, полученных ЭП методом.

Результаты

Используемая для получения люминофоров общая схема ЭП метода заключается в следующих операциях. Водные растворы солей металлов контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Органическую фазу, содержащую экстрагирующиеся катионообменными, анионообменными, хелатообразующими, бинарными и нейтральными экстрагентами разнолигандное комплексное соединение РЗЭ, отделяли и отгоняли растворитель. Концентрации металлов в каждом случае контролировали с привлечением атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов анализа. Полученный после удаления избытка растворителя прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи.

Выбор экстрагентов для каждого металла [6] оказывает существенное влияние не только на эффективность получения его насыщенных экстрактов для последующего пиролиза, но и на температуру процесса, а также на состав получающихся продуктов. Основным преимуществом ЭП метода по сравнению с известными методами синтеза люминофоров является снижение температуры и времени процесса пиролиза. Процесс термического разложения прекурсоров после предварительного удаления растворителя при температуре 30–50 °С происходит в несколько стадий, связанных с экзотермическим разложением органических составляющих комплекса и сопровождающихся потерей массы при температуре 110–350 °С, и заканчивается образованием конечного продукта в интервале температур 410–800 °С. Температурные пределы разложения экстрактов, состав промежуточных продуктов и температура окончания пиролиза с образованием конечного продукта определяются природой экстрагента и самого металла.

При разной температуре пиролиза прекурсоров могут быть получены материалы различного состава. Так, установлено [6], что при пиролизе различных по составу экстрактов, содержащих комплексы РЗЭ с О- и С-органическими лигандами, при 150 °С образуются соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, а при 350–650 °С — оксиды соответствующего состава. При увеличении времени пиролиза данного прекурсора с одного часа до трех при 150–300 °С образуются наноразмерные оксиды Ln_2O_3 . Промежуточным продуктом пиролиза экстрактов РЗЭ, содержащих комплексы с хлорсодержащими лигандами, являются оксихлориды LnOCl , с серусодержащими — оксисульфиды, присутствующие в продуктах пиролиза до температуры 450–550 °С, с фтор- или фосфорсодержащими лигандами — фториды или фосфаты соответственно. В процессе пиролиза прекурсора в результате сгорания органических компонентов образуются газообразные продукты, что, например, в случае использования пасты экстракта европия с фосфорорганическими экстрагентами приводит к самопроизвольному созданию восстановительной атмосферы и частичному восстановлению европия(III) в европий(II) и образованию $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$. Рентгенограммы всех полученных при 450–600 °С соединений показали характерный для наноструктур дифракционный максимум в области малых углов 5–7θ, а на больших углах наблюдаются высокие пики кристаллического оксида.

Влияние температуры пиролиза прекурсоров изучали на примере полученных ЭП методом по описанным ранее в [6, 7] методикам люминофоров на основе оксидов европия Eu_2O_3 и тербия Tb_4O_7 ; оксисульфидов европия, тербия, иттрия, празеодима; фосфатов европия Eu_3PO_7 , $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и допированного ионом Eu^{2+} фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$; фосфатов тербия TbPO_4 , $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$; смешанных фосфатов $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$, полиниобатов европия EuNb_3O_9 и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$; политанталатов европия EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и тербия TbTa_3O_9 , $\text{TbTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$; орто- и метаборатов европия $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$, в том числе допированных ионами Tb^{3+} , Bi^{3+} , Sm^{3+} .

Образцы люминофоров после пиролиза по данным АСМ представляют собой агломераты с размерами 100–200 нм, после разрушения которых диспергированием в этиловом спирте или ацетоне размеры частиц составляют 40–100 нм (рис. 1). Морфология образцов люминофора одного и того же состава, но полученных при разной температуре пиролиза, различна — при повышении температуры происходит ожидаемое спекание частиц (рис. 2).

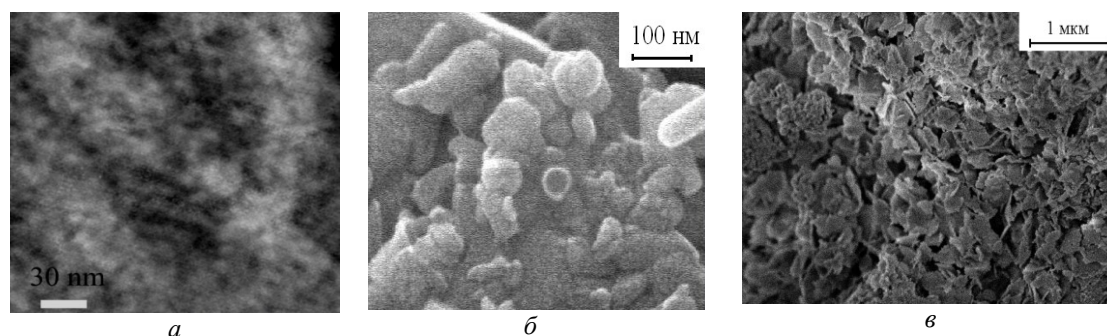


Рис. 1. Микрофотография образцов люминофоров:

a — Eu_2O_3 ; *б* — EuNb_3O_9 после пиролиза и диспергирования в этиловом спирте; *в* — EuNb_3O_9 после пиролиза

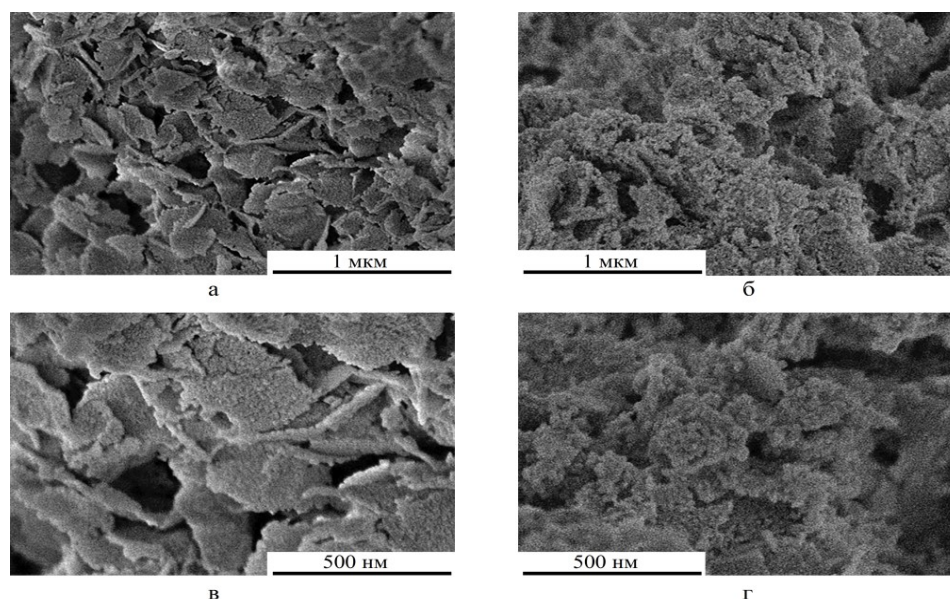


Рис. 2. Микрофотографии образцов люминофоров при разных температурах отжига:

a, б — $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$; *в, г* — $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$; *a, в* — 600 °C; *б, г* — 800 °C

Люминесцентные свойства люминофоров оценивали по спектрам люминесценции в идентичных условиях. Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции люминофоров. Спектры люминесценции образцов люминофоров на основе соединений европия или тербия состоят из серии полос, соответствующих переходам между мультиплетами $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и характерных для иона Eu^{3+} (в области 550–750 нм), или $^5D_4 - ^7F_j$ ($j = 1-6$) — переходам, характерным для иона Tb^{3+} (в области 500–650 нм) соответственно. Как видно на рис. 3, где приведены спектры люминесценции некоторых из перечисленных выше люминофоров, в спектрах люминесценции в зависимости от ближайшего окружения люминесцирующих ионов Eu^{3+} или Tb^{3+} (состава и структуры соединения) наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей полос по переходам, а также различия в тонкой структуре расщепления полос переходов $^5D_0 - ^7F_j$ иона Eu^{3+} или $^5D_4 - ^7F_j$ переходов иона Tb^{3+} . Подробно спектрально-люминесцентные свойства данных люминофоров рассмотрены ранее в работах [6, 7].

Зависимости интегральной интенсивности люминесценции люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров приведены на рис. 4. Следует отметить, что для каждого образца люминофора состав в изучаемом интервале температур оставался неизменным в соответствии с данными рентгенофазового анализа. Спектры люминесценции образцов люминофоров регистрировали в идентичных условиях.

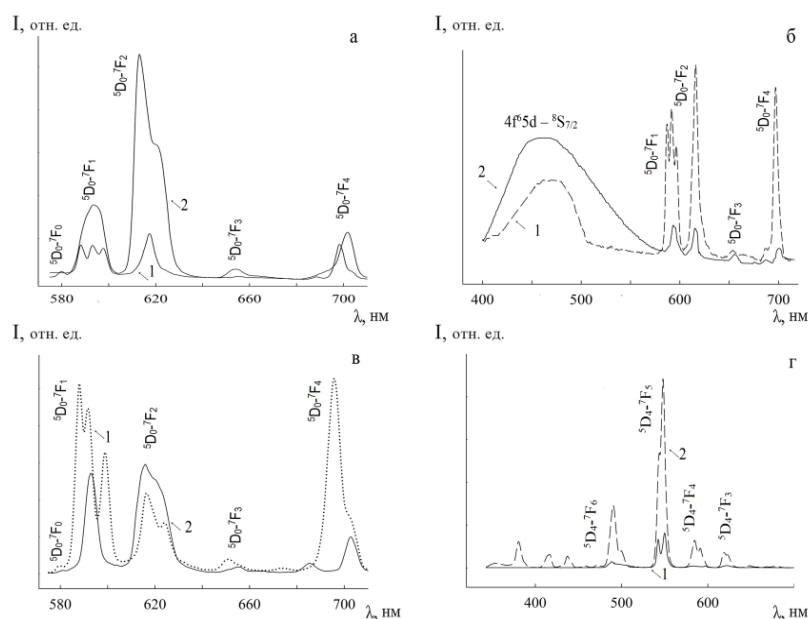


Рис. 3. Спектры люминесценции фосфата европия $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ (*а*, кривая 1) и фосфатов европия и иттрия $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3:\text{Y}^{3+}$ (*а*, кривая 2) $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм, *б* — фосфата европия $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$: $\lambda_{\text{ex}} = 335$ (кривая 1) и 353 нм (кривая 2); *в* — $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (кривая 1) и $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ (кривая 2) $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм; *г* — $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ (кривая 1) и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (кривая 2) $\lambda_{\text{ex}} = 277$ нм; 300 К

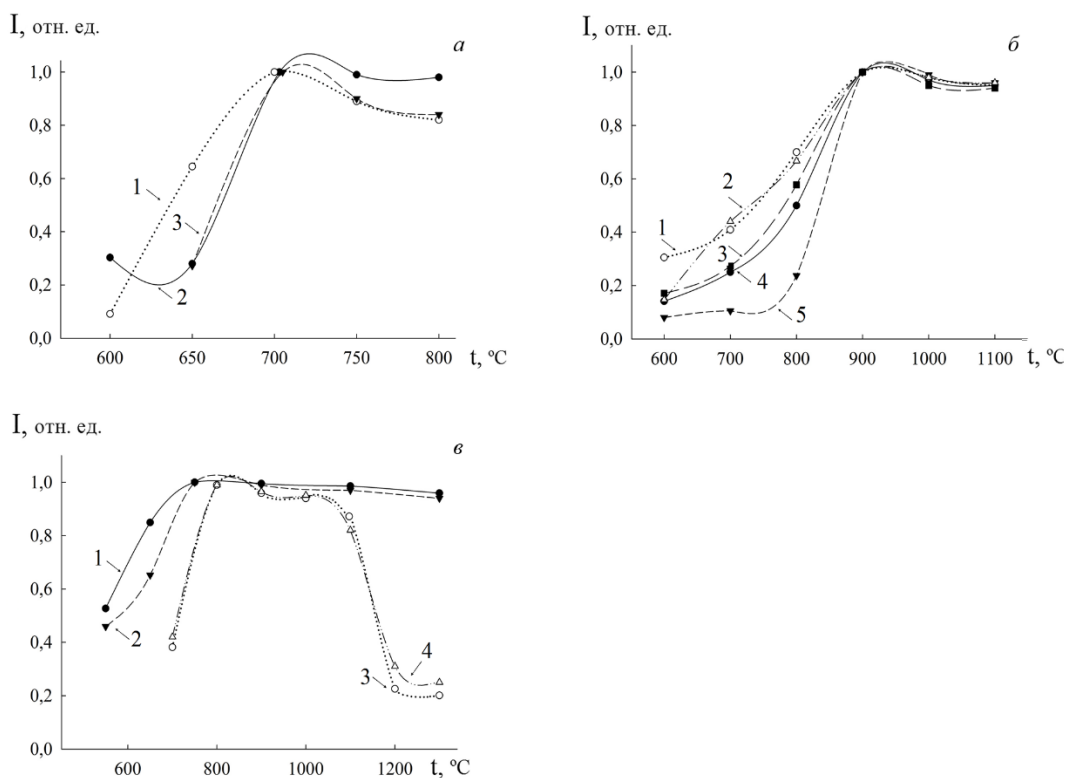


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции люминофоров от температуры отжига прекурсоров: *а* — $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Eu}(\text{PO}_4)_3:\text{Y}^{3+}$ (2); окисульфиды Eu, Pr, Tb, Y (3); *б* — $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ (1), $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ (2), $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ (3), EuNb_3O_9 (4), $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (5); *в* — $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ (1), $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{BO}_3$ (2), $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (3), $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (4)

Как показали исследования [6, 7], уже при температуре 600 °С образуются, по данным рентгенографии, индивидуальные соединения. Кроме того, характер спектров люминесценции каждого из образцов люминофоров, полученных в интервале указанных на рис. 4 температур, при одной длине волны возбуждения люминесценции существенно не меняется: сохраняются число и положение полос переходов ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Однако увеличение температуры пиролиза прекурсоров приводит к постепенному росту относительной интегральной интенсивности полос в спектрах люминесценции. По достижении определенной температуры отжига прекурсоров интенсивность люминесценции начинает уменьшаться. Для оксидов, оксисульфидов и фосфатов европия и тербия (см. рис. 4, а) такая оптимальная температура получения образцов с эффективными люминесцентными свойствами равна 700 и 800 °С соответственно. Причем замена ТБФ на ТФФО при ЭП синтезе фосфатов приводит к понижению температуры пиролиза прекурсора на ~ 100 °С.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для политанталатов и полиниобатов европия EuNb_3O_9 , $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ и EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ и тербия TbTa_3O_9 , $\text{TbTa}_5\text{O}_{14}$, $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$. Для этих люминофоров интенсивность люминесценции образцов, полученных при температуре 900 °С, значительно выше, чем образцов, полученных при более низких температурах (см. рис. 4, б). Оптимальной температурой отжига прекурсоров в ЭП методе получения ортобората $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ и метабората с $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$, в том числе допированных дополнительно ионами Tb^{3+} или Bi^{3+} , можно считать 750 и 800 °С соответственно (см. рис. 4, в). Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры отжига практически не приводит к уменьшению интенсивности люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{BO}_3$ (см. рис. 4, в, кривая 1) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{BO}_3$ (см. рис. 4, в, кривая 2) в отличие от метаборатов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (см. рис. 4, в, кривая 3) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ (см. рис. 4, в, кривая 4).

Результаты проведенных исследований позволяют объяснить уменьшение интенсивности люминесценции образцов, полученных при более низких температурах, с учетом ранее проведенных исследований образованием наносоединений с частицами минимального размера [6, 7]. Повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции люминофоров, что связано с увеличением кристалличности образцов. При более высоких температурах отжига происходит, по-видимому, стеклование образцов люминофоров и, как следствие, некоторое уменьшение интенсивности люминесценции.

Список источников

1. Стороженко Г. А., Гусейнов Ш. Л., Малашин С. И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 27–39.
2. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. С. 365.
3. Шмурак С. З., Кедров В. В., Киселев А. П., Фурсова Т. Н., Зверькова И. И. Спектральные характеристики и перенос энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в соединении $\text{LuBO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$ // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 1. С. 105–116.
4. Yang R., Sun X., Jiang P., Gao W., Cong R., Yang T. Sol-gel syntheses of pentaborate $\beta\text{-LaB}_5\text{O}_9$ and the photoluminescence by doping with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , and Dy^{3+} // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. P. 212–219.
5. Холькин А. И., Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов М.: КомКнига, 2006. С. 288.
6. Стеблевская Н. И., Медков М. А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокмпозитов. Саарбрюккен: Palmarium academic publishing, 2012. С. 371.
7. Стеблевская Н. И., Медков М. А., Ярусова С. Б. Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов. Владивосток: ВГУЭС, 2021. С. 348.

References

1. Storozhenko G. A., Gusejnov Sh. L., Malashin S. I. Nanodispersnye poroshki: metody polucheniya i sposoby prakticheskogo primeneniya laboratoriya znaniy. [Nanodisperse powders: production methods and practical applications]. *Rossiyskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2009, vol. 4, pp. 27–39. (In Russ.).
2. Ryzhonkov D. I., Lyovina V. V., Dzidziguri E. L. *Nanomaterialy* [Nanomaterials]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2008, p. 365. (In Russ.).
3. Shmurak S. Z., Kegrov V. V., Kiseeva A. P., Fursova T. N., Zver'kova I. I. Spectral characteristics and energy transfers $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ in $\text{LuBO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$ compound. *Phys. of the Solid State*, 2022, vol. 64, pp. 105–116.

4. Yang R., Sun X., Jiang P., Gao W., Cong R., Yang T. Sol-gel syntheses of pentaborate β -LaB₅O₉ and the photoluminescence by doping with Eu³⁺, Tb³⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, and Dy³⁺. *J. Solid State Chem.*, 2018, vol. 258, pp. 212–219.
5. Hol'kin A. I., Patrusheva T. N. *Ehkstrakcionno-piroliticheskij metod. Poluchenie funkcional'nykh oksidnykh materialov* [Extraction-pyrolytic method. Preparation of functional oxide materials]. Moscow, KomKniga, 2006, p. 288. (In Russ.).
6. Steblevskaya N. I., Medkov M. A. *Koordinacionnye soedineniya RZE. Ehkstrakciya i poluchenie nanokompozitov* [REE coordination compounds. Extraction and production of nanocomposites]. Saarbrücken, Palmarium academic publishing, 2012, p. 371. (In Russ.).
7. Steblevskaya N. I., Medkov M. A., Yarusova S. B. *Poluchenie i svoystva funkcional'nykh materialov na osnove oksidov redkozemel'nykh i redkikh metallov* [Preparation and properties of functional materials based on rare earth and rare metal oxides]. Vladivostok, VGUS, 2021, p. 348. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. И. Стеблевская — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

М. В. Белобелецкая — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. I. Steblevskaya — Dr. Sc. (Chemistry), Researcher;

M. V. Belobeletskaya — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 10.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 10.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.