

Научная статья

УДК 621.3.032.35:546.47'221:539.211:544

doi: 10.17223/24135542/27/5

Физико-химия поверхности цинксulfидного люминофора, активированного медью

Тамара Сергеевна Минакова¹, Валерия Дмитриевна Пахомова²

*^{1,2} Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

¹ tminakova@mail.tomsknet.ru

² lera.pakhomova.99@list.ru

Аннотация. Изучены физико-химические свойства радиоллюминофора ZnS:Cu, Cl, Br с содержанием меди 0; 0,01; 0,1 и 0,6 мас. %, синтезированного в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) путем прокаливания шихты в тигле под слоем активированного угля. В качестве дополнительной обработки шихта подвергалась электронно-лучевому модифицированию. Полученные люминофоры отжигались при температуре 650°C. Показано, что исследуемые образцы представляют собой полидисперсные порошки. С изменением концентрации меди изменяются размеры и формы кристаллов порошков люминофора. На кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора, определенное методом pH-метрии и индикаторным методом, влияют как содержание активатора, так и дисперсность образцов. Немаловажными факторами являются: образование при отжиге на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO или CuO, выделение дополнительной фазы Cu_xS в дефектах и на поверхности частиц, различное содержание вюрцитной и сфалеритной фаз. В спектрах фотолуминесценции образцов наблюдаются две полосы – в «зеленой» и «синей» областях спектра, интенсивность которых меняется с изменением содержания меди.

Ключевые слова: радиоллюминофор, полидисперсные порошки, кислотно-основная поверхность, фотолуминесценция

Для цитирования: Минакова Т.С., Пахомова В.Д. Физико-химия поверхности цинксulfидного люминофора, активированного медью // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 63–72. doi: 10.17223/24135542/27/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/27/5

Physico-chemistry of the surface of zinc sulfide phosphor activated by copper

Tamara S. Minakova¹, Valeria D. Pakhomova²

^{1,2} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

¹ *tminakova@mail.tomsknet.ru*

² *lera.pakhomova.99@list.ru*

Abstract. The physic-chemical properties of ZnS:Cu, Cl, Br radioluminophor, with copper content of 0; 0,01; 0,1 and 0,6 wt, % were studied. This radioluminophor was synthesized in СП6ГТИ (ТУ) by calcination of load in crucible under the layer of activated carbon. Load processing was subjected to electron beam modification. The resulting phosphors were subjected to low-temperature annealing at temperature of 650 °C. It was shown, that the studied samples are polydisperse powders. The sizes and shapes of crystals of phosphor powders change with a change in copper concentration. The size The acid-base surface state of the phosphor samples, determined by pH-metry and the indicator method, is affected by both the content of activator and the samples dispersity. The formation of ZnO or CuO oxide compounds on the surface of phosphor particles during annealing, the precipitation of additional Cu_xS phase in defects and on the particles surface, and the different content of wurtzite and sphalerite phases are important factors that influence on acid-base state of phosphor surface. In the photoluminescence spectra of the samples, two bands are observed in the green and blue regions of the spectrum, the intensity of which varies with the copper content.

Keywords: radioluminophor, polydisperse powders, acid-base surface, photoluminescence

For citation: Minakova, T.S., Pakhomova, V.D. Physico-chemistry of the surface of zinc sulfide phosphor activated by copper // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 63–72. doi: 10.17223/24135542/27/5

Введение

Важный класс неорганических люминофоров – цинксульфидные люминофоры, применяющиеся в разных областях науки и техники. Их основой является сульфид цинка [1]. К настоящему времени цинксульфидные люминофоры используются в качестве электролюминофоров, катодлюминофоров, фотолюминофоров и радиоллюминофоров. Особое значение сегодня имеют радиоллюминофоры. Современные тенденции ведут к созданию твердотельных радиоллюминесцентных источников света (ТРИС) на основе радиоактивного изотопа. Основная конструкционная идея ТРИС заключается в том, что радиоизотоп сорбируется из газовой или жидкой фазы на неорганический носитель, который представляет собой матрицу-носитель. В качестве неорганического носителя как раз и выступает люминофор сульфид цинка состава ZnS:Cu. Несмотря на то, что к настоящему времени лучшие

яркостные и спектральные характеристики проявляют люминофоры состава $\text{ZnS}:\text{Cu}$, и они требуют усовершенствования [2].

В связи с этим целью данной работы является выявление влияния различного содержания меди и условий обработки на изменение люминесцентных и физико-химических свойств радиолюминофора $\text{ZnS}:\text{Cu}$.

Объекты исследования

Объекты исследования – люминофоры состава $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Cl , Br с содержанием меди 0; 0,01; 0,1 и 0,6 мас. %, синтезированные путем прокаливания шихты, состоящей из ZnS , S , CuCl , NH_4Br , в тигле под слоем активированного угля. В качестве дополнительной обработки шихта подвергалась электронно-лучевому модифицированию путем облучения на среднеэнергетическом ускорителе электронов резонансно-трансформаторного типа при энергии электронов 900 кэВ и дозе облучения 60 Мрад. Полученные люминофоры подвергались низкотемпературному отжигу при температуре 650°C. После синтеза и обработки все люминофоры были отмыты от примесных фаз, способствующих тушению люминесценции, в аммиачном растворе. Синтез люминофоров $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Cl , Br с разным содержанием меди осуществлялся в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) [2].

Методы исследования

Анализ микроструктуры образцов проводился методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа Hitachi TM-1000.

Общее кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора определялось методом рН-метрии. Измерение значений рН и их изменения во времени проводилось с помощью иономера «Анион-4111» с использованием комбинированного рН-электрода общего назначения ЭСК-10601/7 со стеклянным корпусом и сферической мембраной. Иономер фиксирует изменение кислотности в суспензии люминофора до наступления адсорбционно-десорбционного равновесия. Значение рН в этот момент представляет собой величину рН изоионной точки – значения рН, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела.

Функциональный состав поверхности люминофоров исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины pK_a с применением спектрофотометра SOLARPB 2201

Для определения фотолюминесцентных свойств исследуемых люминофоров снимались спектры возбуждения и люминесценции на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). По спектрам определяли количество и спектральное положение максимумов в спектрах возбуждения и люминесценции, интенсивность.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии исследуемых образцов: ZnS:Cu (с 0% Cu), ZnS:Cu (с 0,01% Cu), ZnS:Cu (с 0,1% Cu), ZnS:Cu (с 0,6% Cu). Анализ микрофотографий образцов люминофора показывает, что образцы ZnS:Cu (с 0% Cu) и ZnS:Cu (с 0,01% Cu) состоят из частиц и агломератов частиц неправильной формы и разного размера, имеют четкую огранку и различимые отдельные частицы. Образец ZnS:Cu (с 0,1% Cu) имеет более однородные частицы, в нем также преобладают частицы мелкого размера. Образец ZnS:Cu (с 0,6% Cu) состоит из частиц неправильной формы с различимыми отдельными частицами и четкой огранкой; кроме того, у данного образца наблюдаются наиболее крупные размеры отдельных частиц по сравнению с остальными образцами (5–8 мкм). Наиболее тонкодисперсным является образец ZnS:Cu (с 0,1% Cu) с размерами частиц 1–2 мкм и агрегатами частиц с размерами 3–6 мкм. Образец ZnS:Cu (с 0,01% Cu) занимает промежуточное место по размерам частиц (1–4 мкм), в нем присутствуют крупные агрегаты из сросшихся частиц размером более 10 мкм. Образец ZnS:Cu (с 0% Cu) также занимает промежуточное положение с размерами частиц 1,5–5 мкм и крупными агрегатами более 10 мкм.

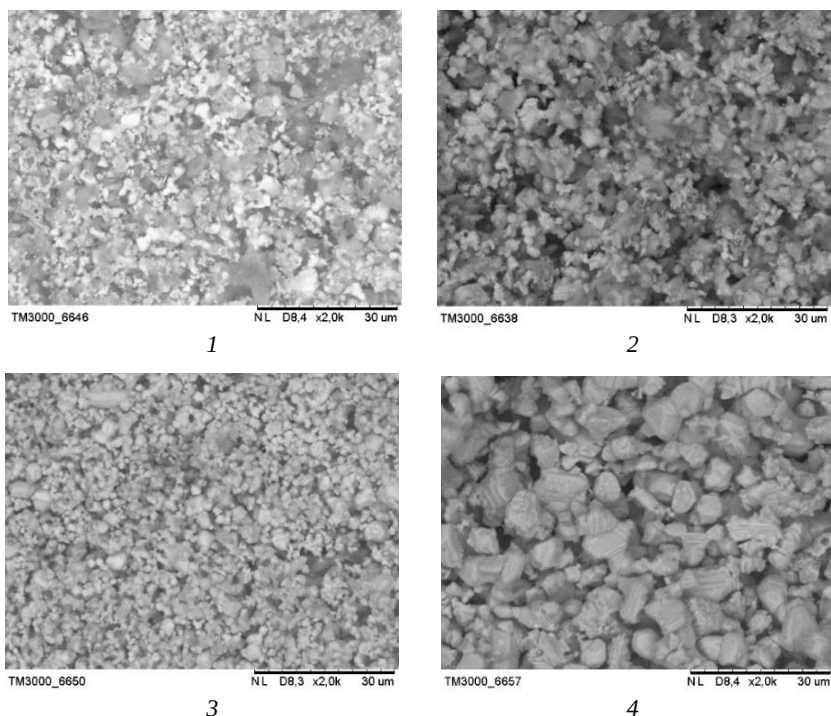


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца люминофора с разным содержанием меди:

- 1 – ZnS:Cu с 0 мас. % Cu; 2 – ZnS:Cu с 0,01 мас. % Cu;
- 3 – ZnS:Cu с 0,1 мас. % Cu; 4 – ZnS:Cu с 0,6 мас. % Cu

Результаты проведенного кислотно-основного анализа методом pH-метрии представлены в табл. 1; на рис. 2 показаны кинетические кривые, построенные по результатам анализа.

Таблица 1

Значения $pH_{иит}$ для образцов люминофоров ZnS:Cu с разным содержанием активатора меди

Образец	ZnSCu (0% Cu)	ZnSCu (0,01% Cu)	ZnSCu (0,1% Cu)	ZnSCu (0,6% Cu)
$pH_{иит}$	7,7	8,0	6,6	6.1

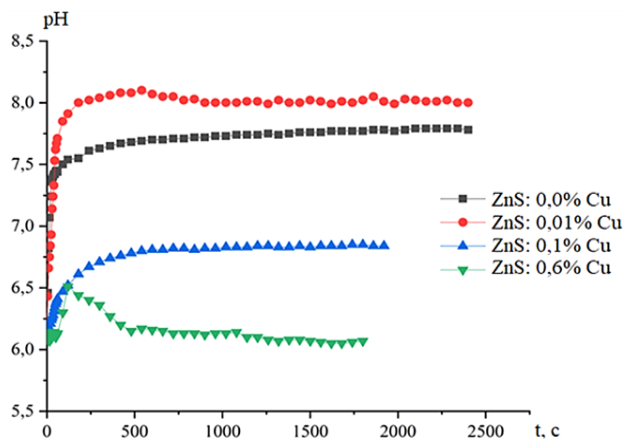


Рис. 2. Кинетические кривые изменения pH водной суспензии образцов люминофоров с разным содержанием меди

Кинетические кривые показывают, что у образцов с содержанием меди 0,1 и 0,6 мас. % с увеличением концентрации меди в люминофоре $pH_{иит}$ смещается в слабокислую область, с то время как $pH_{иит}$ у образцов с содержанием меди 0 и 0,01 мас. % смещается в более основную область.

Чистый $vZnS$ является твердой кислотой с $pH_{иит}$ 3,8–4,5. Но состав шихты и методы обработки люминофора оказывают на кислотно-основные свойства сильное влияние. Отжиг приводит к образованию на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO или CuO и выделению дополнительной фазы Cu_xS в дефектах и на поверхности частиц. Кроме того, лучевая обработка способствует образованию на поверхности частиц и внутренних дефектах дополнительной фазы Cu_xS , которая, наоборот, приводит к усилению кислотных свойств. CuO , основной оксид, смещает $pH_{иит}$ $ZnS:Cu$ в сторону основных свойств. К тому же приводит и образование ZnO , имеющего более основной характер, чем ZnS . Также возможно образование брэнстедовских оснований – OH -группы на поверхностных атомах цинка: $Zn-OH$.

Однако с увеличением концентрации меди в ряду образцов 1–6–9 происходит усиление кислотных свойств, а не основных, что свидетельствует об образовании Cu_xS , имеющего более кислый характер и смещающего $pH_{иит}$ в более кислую область, а также о формировании на поверхности брэнсте-

довских кислотных центров $\text{ZnO}-\text{H}^+$ и $\text{H}^+-\text{OZnO}-\text{H}^+$. Смещение в кислую область может быть связано и с образованием бренстедовских кислотных центров $\text{Cu}_x\text{S}-\text{OH}$ – OH -группы, связанной с поверхностным атомом серы в составе сульфида меди. Очевидно, что с увеличением концентрации меди увеличивается и содержание бренстедовских кислотных центров $\text{Cu}_x\text{S}-\text{OH}$.

В ряду образцов 1–2, наоборот, при повышении концентрации меди $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ смещается в более основную область. Вероятно, это связано со смесью вюрцитной и сфалеритной фаз. Увеличение содержания меди приводит к преобладанию сфалеритной фазы, а сфалеритная фаза как раз и показывает щелочную реакцию в суспензии, и малого количества меди недостаточно, чтобы образующийся сульфид меди компенсировал основность сфалеритной фазы. При дальнейшем увеличении концентрации меди образуется больше фазы сульфида меди, благодаря чему $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ сдвигается в кислотную область.

На рис. 3 показано распределение активных центров на поверхности образцов радиолуминофора с разным содержанием меди. Видно, что на поверхности радиолуминофоров $\text{ZnS}:\text{Cu}$ присутствуют центры четырех типов: люмоисовские основные – S (pK_a –0,29); бренстедовские сильно основные $\text{Zn}-\text{OH}$ (pK_a от +8,25 до +10,5); бренстедовские сильно кислотные $\text{Cu}_x\text{S}-\text{H}$, (pK_a от +1,3 до +3,56); бренстедовские слабо кислотные (pK_a от +4 до +7). В табл. 2 показано суммарное количество адсорбированных индикаторов со значением pK_a в интервале от –0,29 до +10,5, т.е. общее количество бренстедовских и люмоисовских центров на поверхности люминофоров, отличающихся разным содержанием активатора [3].

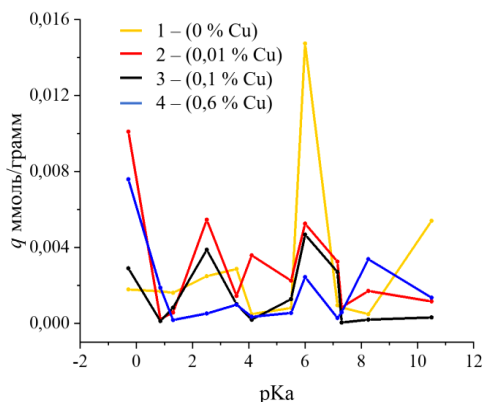


Рис. 3. Распределение центров адсорбции (РЦА) на поверхности образцов люминофора $\text{ZnS}:\text{Cu}$

Таблица 2

Результаты расчета суммарного количества сорбированных индикаторов на люминофоре ZnSCu при разном содержании активатора меди

pK_a индикаторов от –0,29 до +10,5	$\sum q\text{pK}_a$, ммоль/г			
	ZnSCu (0%)	ZnSCu (0,01%)	ZnSCu (0,1%)	ZnSCu (0,6%)
	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$

В ходе исследования образцов ZnS:Cu (с 0% Cu), ZnS:Cu (с 0,01% Cu), ZnS:Cu (с 0,1% Cu), ZnS:Cu (с 0,6% Cu) были сняты спектры возбуждения и люминесценции, представленные на рис. 4 и 5 соответственно.

Спектры возбуждения образцов по характеру близки между собой. У всех образцов наблюдается пик на длине волны ~ 340 нм. Наибольшей интенсивностью обладает образец ZnS:Cu с содержанием меди 0,1 мас. %. Образец ZnS:Cu с содержанием меди 0,6 мас. % имеет еще один пик при длине волны 364 нм.

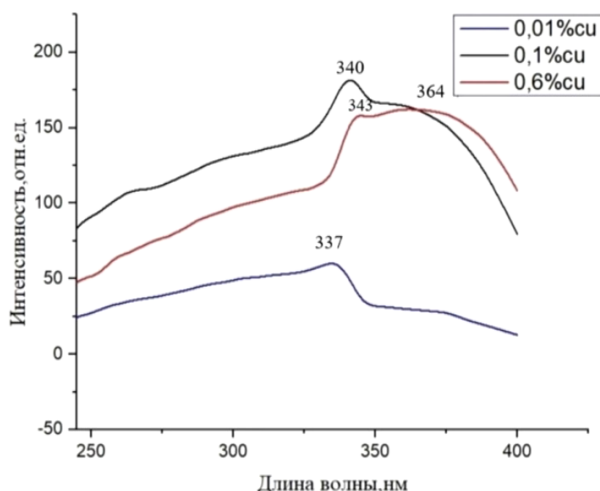


Рис. 4. Спектры возбуждения образцов люминофора ZnS:Cu с различным содержанием меди

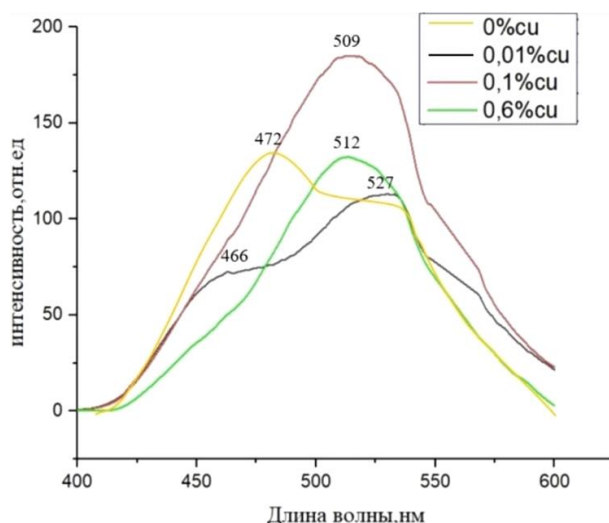


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции образцов люминофора ZnS:Cu с различным содержанием меди

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции люминофоров ZnS:Cu , Cl , Br , измеренные при возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 338 нм. В спектрах присутствуют две полосы люминесценции.

В люминофоре, не содержащем медь, наибольшую интенсивность имеет полоса в «синей» области спектра с максимумом 472 нм. Из литературных данных [4] известно, что она относится к ассоциату атома галогена в узле серы с двукратно ионизированной вакансией цинка: $(V_{\text{Zn}}''\text{Hals}^\bullet)$. При введении в состав люминофора меди по мере повышения ее концентрации интенсивность полосы с максимумом 472 нм уменьшается. При этом возрастает интенсивность полосы с максимумом в «зеленой» области спектра (509–527 нм). В цинк-сульфидных люминофорах, активированных медью, она относится к ассоциату атома меди в узле цинка с атомом галогена в узле серы: $(\text{Cu}_{\text{Zn}}'\text{Hals}^\bullet)$. Поскольку при введении меди в люминофор ее атомы внедряются в вакансии цинка, вполне логично, что содержание вакансий цинка при этом уменьшается, а следовательно, снижается и интенсивность полосы люминесценции 472 нм, что мы и видим.

В спектрах возбуждения люминофоров (см. рис. 4) наибольшую интенсивность имеет полоса люминесценции с максимумом 337–343 нм. Она связана с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости ZnS . По мере роста концентрации меди в спектрах возбуждения появляется полоса с максимумом 364 нм, и при концентрации меди 0,6 мас. % ее интенсивность превышает интенсивность полосы 337–340 нм. Очевидно, данная полоса связана с переходом электронов из валентной зоны ZnS непосредственно на уровень центра люминесценции $(\text{Cu}_{\text{Zn}}'\text{Hals}^\bullet)$, количество которых в люминофоре возрастает с увеличением концентрации меди.

В табл. 2 представлены значения для максимумов спектров излучения и возбуждения.

Таблица 3

Фотолюминесцентные характеристики цинксульфидного люминофора с различным содержанием меди

Образец	Описание образцов		Максимум полос возбуждения, нм		Максимум полос излучения, нм	
	Матрица	Содержание Cu, %	$\lambda_{\text{изл}}$, нм	I , отн. ед.	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	I , отн. ед.
1C	ZnS	0	339	463	472	457
1C	ZnS	0			554	234
2C	ZnS	0,01	337	301	466	239
2C	ZnS	0,01			527	301
2C	ZnS	0,01			554	230
6C	ZnS	0,1	340	535	509	522
6C	ZnS	0,1			553	293
9C	ZnS	0,6	343	511	512	456
9C	ZnS	0,6	364	524	552	248

Спектры излучения снимались при длине возбуждающей волны 338 нм. Образцы ZnS:Cu с содержанием меди 0,01; 0,1; 0,6 мас. % имеют максимум в диапазоне длин волн 509–527 нм, связанный с «зелеными» центрами люминесценции. Наибольшей интенсивностью люминесценции в области «зеленых» центров люминесценции обладает образец люминофора ZnS:Cu с содержанием меди 0,1 мас. %, наименьшей – образец ZnS:Cu с содержанием меди 0,01 мас. %

Максимум интенсивности для образца ZnS:Cu (с 0 мас. % Cu) сдвинут в более коротковолновую область, где преобладают «синие» центры люминесценции, так как в нем наименьшая концентрация меди. Как известно, при малых концентрациях меди максимумы на спектрах люминесценции обычно смещены в синюю область. В области «синих» центров свечения также наблюдается пик у образца ZnS:Cu (с 0,01 мас. % Cu).

Образец ZnS:Cu (с 0,01 мас. % Cu) имеет наименьшую интенсивность как в области «синих», так и в области «зеленых» центров люминесценции. Возможно, это связано с тем, что при увеличении количества меди увеличивается и количество «зеленых» центров свечения, которые, в свою очередь, гасят «синие» центры.

Образец ZnS:Cu (с 0,1 мас. % Cu) имеет наибольший максимум, соответствующий «зеленым» центрам свечения ~ 520 нм, что хорошо соответствует теоретическими данными. Однако при дальнейшем увеличении содержания меди в образце ZnS:Cu (с 0,6 мас. % Cu), наоборот, наблюдается уменьшение интенсивности излучения по сравнению с предыдущим образцом. Это можно объяснить тем, что при концентрации меди, приблизительно равной таковой в образце ZnS:Cu (с 0,1 мас. % Cu), достигается ее оптимальное значение, и дальнейшее увеличение содержания активатора меди будет приводить только к ухудшению люминесцентных характеристик.

При концентрации меди в диапазоне 0–0,01 мас. %, как уже отмечалось, наблюдается смещение из «синей» области свечения в сторону «зеленой». Смещение объясняется образованием точечных дефектов и дислокаций, облегчающих растворение меди в кристаллической решетке цинка и обеспечивающих однородное распределение меди в пределах частицы люминофора.

Заключение

На кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора, определенное методом рН-метрии и индикаторным методом, и на фотолюминесцентные свойства радиолюминофора ZnS:Cu, Cl, Br влияют как содержание активатора, так и дисперсность образцов. Немаловажными факторами являются: образование при отжиге на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO или CuO, выделение дополнительной фазы Cu_xS в дефектах и на поверхности частиц, различное содержание вюртцитной и сфалеритной фаз. В спектрах фотолюминесценции образцов наблюдаются две полосы – в «зеленой» и «синей» областях спектра, интенсивность которых меняется с изменением содержания меди.

Список источников

1. Огурцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В., Ерузин А.А., Минакова Т.С. Получение люминесцентных структур ядро/оболочка ионно-плазменным методом // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 14. С. 4–7.
2. Зеленина Е.В., Сычев М.М., Костылев А.И., Огурцов К.А. Перспективы создания твердотельных радиoluminesцентных источников света на основе трития // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 51–55.
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. 1770–1777.
4. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.

References

1. Ogurcov K.A., Sychev M.M., Bahmet'ev V.V., Eruzin A.A., Minakova T.S. Poluchenie lyuminescentnyh struktur yadro-obolochka ionno-plazmennym metodom [Obtaining Luminescent Core-Shell Structures by the Ion-Plasma Method] // Neorganicheskie materialy. 2015. V. 51, № 14. P. 4–7. (In Russian).
2. Zelenina E. V., Sychev M. M., Kostylev A. I., Ogurcov K. A. Perspektivy sozdaniya tverdotel'nyh radioluminescentnyh istochnikov sveta na osnove tritiya [Prospects for the creation of solid-state radioluminescent light sources based on tritium] // Radiokhimiya. 2019. V. 61, № 1. P. 51–55. (In Russian).
3. Bahmet'ev V.V., Sychev M.M., Korsakov V.G. Model' aktivnyh kislotno-osnovnyh centrov na poverhnosti cink-sul'fidnyh elektrolyuminoforov [Model of active acid-base sites on the surface of zinc-sulfide electroluminophores] // Zhurnal prikladnoj himii. 2010. V. 83, № 11. (In Russian).
4. Sychev M.M., Minakova T.S., Slizhov YU.G., Shilova O.A. Kislотно-osnovnye harakteristiki poverhnosti tverdyh tel i upravlenie svojstvami materialov i kompozitov [Acid-base characteristics of the surface of solids and control of the properties of materials and composites]. Sankt-Peterburg: Himizdat, 2016. 276 p. (In Russian).

Сведения об авторах:

Минакова Тамара Сергеевна – доцент, канд. хим. наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Пахомова Валерия Дмитриевна – студент химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: lera.paxomova.99@list.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Minakova Tamara Sergeevna – Associate Professor, PhD, Professor, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Pakhomova Valeria Dmitrievna – student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: lera.paxomova.99@list.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 16.05.2022; принята к публикации 09.09.2022
The article was submitted 16.05.2022; accepted for publication 09.09.2022