

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ Y_2O_3 -ПОКРЫТИЙ НА КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ

© 2008 г. К. В. Дукельский, канд. техн. наук; С. К. Евстропьев, доктор хим. наук

Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
ВНЦ “ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: evstropiev@goi.ru

В статье описано формирование защитных наноразмерных (толщина 10–15 нм) Y_2O_3 -покрытий на поверхности кристаллофосфоров с использованием водных и водно-спиртовых растворов нитрата иттрия. Исследовано влияние концентрации и pH растворов на структуру покрытий и люминесцентные свойства кристаллофосфоров.

Коды OCIS: 310.1620.

Поступила в редакцию 13.05.2008.

Введение

В настоящее время основную долю используемых люминесцентных ламп составляют ртутные лампы, качество и гарантированный срок службы которых в значительной мере определяется долговременной стабильностью характеристик ламп. Деградация яркостных и цветовых характеристик ртутных люминесцентных ламп в значительной мере определяется необратимой адсорбцией ртути на поверхности люминофоров и внутренней стеклянной поверхности колбы лампы, а также аморфизацией поверхности люминофоров при их бомбардировке высокоэнергетическими ионами из зоны электрического разряда.

Для предотвращения необратимой адсорбции ртути и защиты поверхности частиц люминофоров ведущими зарубежными компаниями (“Дженерал электрик”, “Осрам”, “Филипс”) разрабатываются различные защитные покрытия. Нанесение покрытий на частицы люминофоров может существенно снизить их люминесцентные свойства. Поэтому эти покрытия должны быть очень тонкими (10–50 нм) для обеспечения их высокой прозрачности в видимой и УФ области спектра. Другим важным техническим требованием к покрытиям является их низкая склонность к взаимодействию с ртутью.

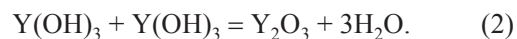
В качестве материалов для защитных покрытий используются различные оксиды (Al_2O_3 [1], Y_2O_3 [2, 3]), а также бораты или фосфаты щелочно-земельных металлов [4]. Оксид иттрия обладает исключительно высокой способностью препятствовать адсорбции ртути [5] и довольно высокой прозрачностью в УФ области спектра. Поэтому наноразмерные Y_2O_3 -покрытия широко используются в ртутных люминесцентных лампах.

Люминесцентные лампы являются относительно недорогими изделиями и производятся широко-

масштабно. Это определяет технико-экономические требования к процессу нанесения защитных покрытий – метод нанесения должен быть высокопроизводительным и недорогим.

Известные химические методы получения наночастиц Y_2O_3 могут быть разделены на две группы: газофазный химический синтез и жидкостные химические методы. Газофазный синтез позволяет получать однородные нанопорошки Y_2O_3 , но этот метод является слишком дорогостоящим для производства люминесцентных ламп. Жидкостные химические методы получения наночастиц Y_2O_3 можно разделить на методы, основанные на процессах осаждения [6–17], и на золь-гель методы [3, 18–20]. Золь-гель методы основываются на гидролизе органических соединений иттрия и образовании наночастиц оксида иттрия. Методы осаждения не требуют использования дорогостоящих элементоорганических соединений, более экологически безопасны и экономически предпочтительны.

Обычно методы осаждения основываются на реакции образования гидроксида иттрия в щелочных растворах с последующей конденсацией и образованием частиц Y_2O_3



Интервал значений pH щелочного раствора составляет 8,0–13,3 [9, 13, 21–23]. Для создания щелочной среды могут быть использованы различные материалы: гидроксид аммония [13], водные растворы мочевины [8, 21], смесь гидроксида и гидрокарбоната аммония [9].

Вместе с тем, так как процесс изготовления люминесцентных ламп включает термообработку при температурах 500–550 °C [3], то представлялось актуальным проверить возможность формирования

наноразмерных Y_2O_3 -покрытий термическим разложением соли иттрия. При этом в качестве одного из параметров, позволяющих оптимизировать процесс нанесения покрытий, использовался pH пленкообразующего раствора.

Образцы и методика эксперимента

В качестве исходного материала для получения покрытий был использован относительно недорогой и широко доступный нитрат иттрия. В качестве растворителя при создании пленкообразующих растворов использовались вода или водно-спиртовые смеси. Химический состав пленкообразующих растворов указан в таблице.

Для поиска оптимальных условий формирования покрытий к изготовленным растворам нитрата иттрия медленно, при перемешивании добавлялся разбавленный водный раствор NH_4OH (1%).

Готовые растворы наносились пульверизацией на поверхность порошкообразного слоя, состоящего из коммерческих люминофоров трех типов: $(SrCaBaMg)_5(PO_4)_3Cl:Eu$ (NP-195, “Nichia” (Япония)), $LaPO_4:Ce,Tb$ (NP-220, “Nichia” (Япония)), $Y_2O_3:Eu$ (NP-340, “Nichia”(Япония)). Средний диаметр частиц люминофоров составлял 5,65 мкм. После сушки при комнатной температуре образцы подвергались термообработке в лабораторной электропечи при 500–560 °С в течение 45 мин.

Для оценки однородности пленкообразующих растворов проводились определения средней, в спектральном диапазоне 450–700 нм, прозрачности растворов путем измерения их спектров пропускания на спектрофотометре Shimadzu UV-2101PC с использованием стандартной кюветы. Значения pH пленкообразующих растворов определялись с помощью pH-метра Mettler DL67.

Изучение морфологии сформированных покрытий проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6500.

Измерения относительной интенсивности многокомпонентных слоев люминофоров с различными

покрытиями выполнялись на колориметре Нторсон VM-7. В качестве эталона использовался аналогичный слой люминофора без покрытия.

Для изучения эволюции материала покрытия в процессе термообработки использовались порошкообразные образцы нитрата иттрия. Они подвергались термообработке в условиях, идентичных условиям термообработки люминофоров с покрытиями, и исследовались методами рентгенофазового анализа.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что использование обычного титрования растворов нитрата иттрия разбавленными растворами гидроксида аммония позволяет оценить диапазон значений pH пленкообразующих растворов, в котором возможно получение высокооднородных покрытий. На рис. 1 показаны изменения значения pH (кривая 1) и средней величины прозрачности (кривая 2) раствора нитрата иттрия (0,47M) при титровании его разбавленным (1%) раствором гидроксида аммония.

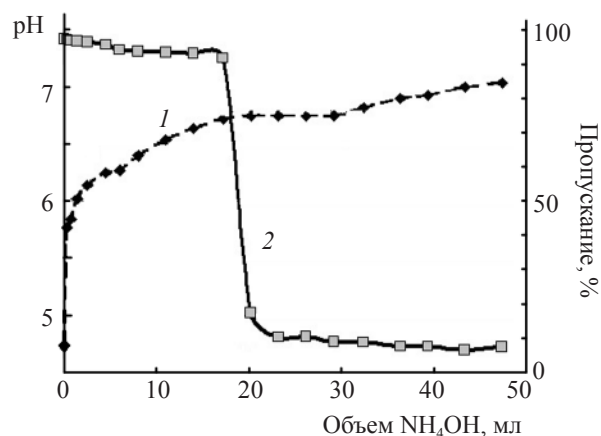


Рис. 1. Зависимости изменения значения pH (кривая 1) и средней прозрачности (кривая 2) раствора нитрата иттрия (0,47M) при титровании его разбавленным (1%) раствором гидроксида аммония.

Химический состав пленкообразующих растворов

Номер раствора	Компоненты раствора					pH	Внешний вид раствора
	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, г	вода, мл	этанол, мл	пропанол-2, мл	метанол, мл		
1	17	95	—	—	—	5,90	прозрачный
2	17	95	—	—	—	6,52	слабо мутный
3	17	95	—	—	—	6,63	мутный
4	17	95	—	—	—	8,89	молочно-белый
5	17	17	30	2	2	3,70	прозрачный
6	17	17	30	2	2	5,10	слабо мутный

при титровании его разбавленным (1%) раствором гидроксида аммония. Из рисунка видно, что прозрачность немного уменьшается при добавлении уже первых капель гидроксида аммония, что свидетельствует об образовании частиц гидроксида иттрия.

Анионы OH^- расходуется на образование гидроксида иттрия по химической реакции (1). Поэтому при осаждении гидроксида иттрия добавление NH_4OH не приводит к изменению pH раствора. Кривая 1 (рис. 1) демонстрирует горизонтальное плато при $\text{pH} = 6,75$. Сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что прозрачность, а с ней и однородность раствора значительно уменьшаются уже на начальном участке этого плато. Таким образом, можно было предположить, что для 0,47М раствора нитрата иттрия наиболее однородные покрытия будут сформированы при использовании растворов, имеющих $\text{pH} < 6,75$.

Исследование порошкообразных образцов, прокаленных при температуре 560°C в течение 45 мин, методом рентгеноструктурного анализа показало образование кристаллического оксида иттрия. На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов, изготовленных из растворов с различными значениями pH. На дифрактограммах образцов видны пики, характерные для кубических кристаллов Y_2O_3 . На основе измерений были проведены оценочные расчеты размеров кристаллов Y_2O_3 по методу Шерера. Подробная методика расчета по этому методу приведена в работе [24]. Размер кристаллов составил 13 нм для образца, изготовленного из раствора 1, и 12 нм для образца, изготовленного из раствора 3 (см. таблицу). На основании этих результатов можно сделать вывод о том, что небольшое изменение pH растворов практически не влияет на размер кристаллов Y_2O_3 . Введение этанола в состав пленкообразующих растворов также не влияло на размер кристаллов Y_2O_3 . Так, размеры кристаллов Y_2O_3 в обоих порошкообразных образцах, изготовленных из водно-спиртовых растворов 5 и 6, составили 13 нм.

Результаты исследования морфологии покрытий с помощью электронного микроскопа подтвердили предположения о влиянии pH растворов на однородность покрытий, сделанные при изучении прозрачности и pH растворов. На рис. 3а и б приведены электронно-микроскопические снимки с различными увеличениями поверхности многокомпонентного слоя частиц люминофоров с Y_2O_3 -покрытием, полученным с использованием раствора 5 (см. таблицу), имеющего $\text{pH} = 3,7$. Видно, что покрытие состоит из однородных наночастиц Y_2O_3 и полностью покрывает поверхность слоя люминофора. Следует отметить, что размер частиц составляет 10–15 нм, что находится в хорошем соответствии с

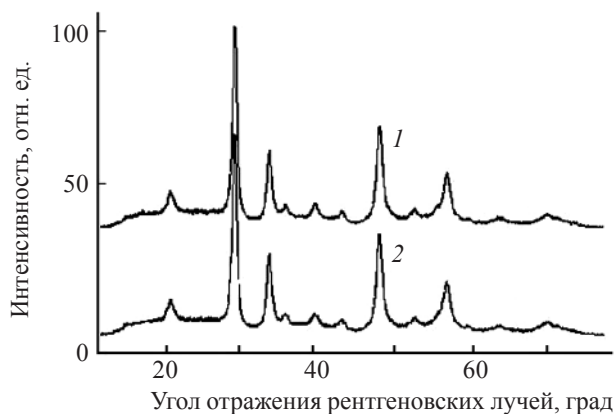


Рис. 2. Дифрактограммы порошкообразных образцов, полученных из растворов 1 (кривая 1) и 3 (кривая 2) и прокаленных при 560°C в течение 45 минут.

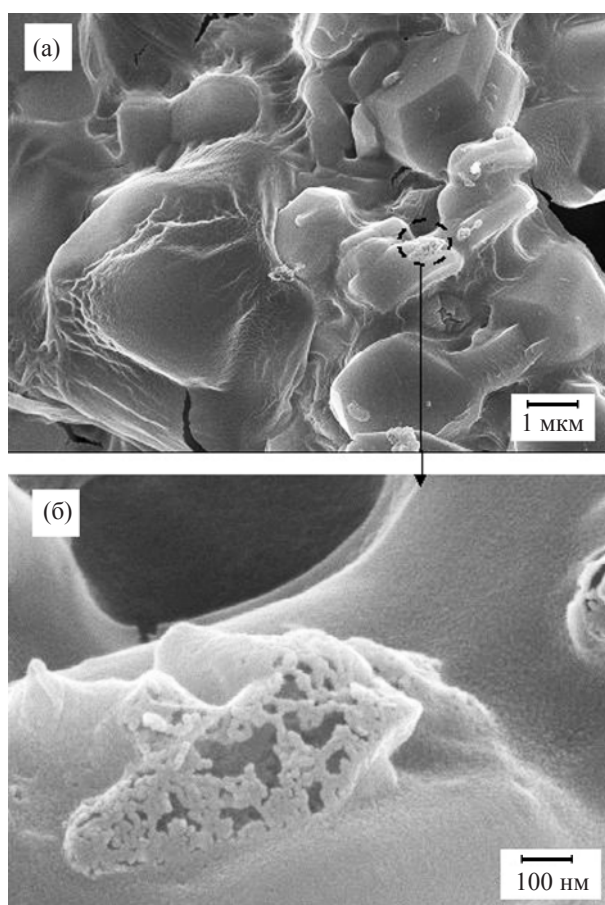


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии поверхности слоя люминофоров с Y_2O_3 -покрытием, изготовленным из раствора 5.

данными рентгеноструктурного анализа. Из приведенного рисунка видно, что слой Y_2O_3 равномерно покрывает частицы всех люминофоров несмотря на существенную разницу в химической природе различных люминофоров. Измерения показали, что

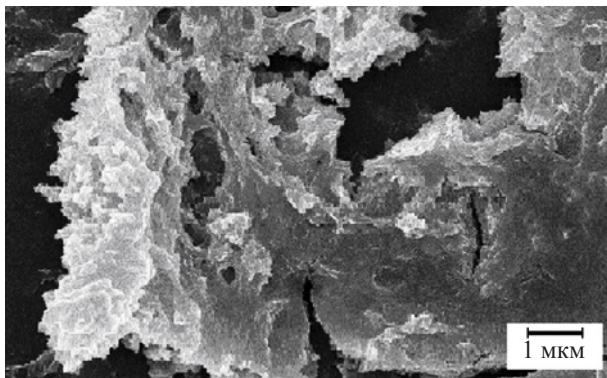


Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография поверхности слоя люминофоров с Y_2O_3 -покрытием, изготовленным из раствора 4.

нанесение подобного покрытия снижает относительную интенсивность люминесценции слоя люминофоров менее чем на 5%

Использование раствора 4 (см. таблицу) привело к формированию неоднородных покрытий на поверхности слоя люминофоров. На рис. 4 показан электронно-микроскопический снимок поверхности люминофора с Y_2O_3 -покрытием, полученным с использованием этого раствора. Видно, что покрытие состоит из неоднородных хлопьевидных агрегатов частиц. Нанесение подобного покрытия уменьшало относительную интенсивность люминесценции слоя люминофоров более чем на 25%. Таким образом, использование кислых растворов нитрата иттрия для нанесения защитных покрытий на слои люминофоров является предпочтительным.

Выводы

Показана возможность формирования защитных Y_2O_3 -покрытий на поверхности многокомпонентного слоя люминофоров пульверизацией кислых водных или водно-спиртовых растворов нитрата иттрия с последующей термообработкой при 500–560 °С. Формируемые покрытия состоят из однородных наночастиц Y_2O_3 и полностью покрывают поверхность многокомпонентного слоя люминофоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jansma J.B., Griffith C.M.* Fluorescent lamp having ultraviolet reflecting layer // US Patent 6952081. 2005.
2. *Jansma J.B.* Fluorescent lamp having reduced mercury consumption // US Patent 6774557. 2004.
3. *Kim D.J., Jeong S.H., Moon J.H., Cho S.H.* Uniform Y_2O_3 coating on multicomponent phosphor powders by modified polyol process // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 297. № 2. P. 589–594.
4. *Van Der Pol A.J.H.P., Geerdinck L.M., Carton S.P.W., Staats C.T.* Low pressure mercury vapor discharge lamp // US Patent Application Publication 2005/0116649. 2005.
5. *Tamatani M.* Contact electrification phenomena on phosphor particle surfaces // Journal of Luminescence. 2002. V. 100. № 1–4. P. 317–323.
6. *Dugan M., Gjelsvik N.* Method of producing yttrium oxide with particularly big particles // US Patent 4238467. 1980.
7. *Kunio A., Tadafumi A.* Process for producing fine metal oxide particles // US Patent 5635154. 1997.
8. *Sohn S.M., Kwon Y.S., Kim Y.S., Kim D.S.* Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method // Powder Technology. 2004. V. 142. P. 136–153.
9. *Huang Z., Sun X., Xiu Z., Chen S., Tsai C.T.* Precipitation synthesis and sintering of yttria nanopowders // Mat. Lett. 2004. V. 58. № 15. P. 2137–2142.
10. *Saito N., Matsuda S., Ikegami T.* Fabrication of transparent yttria ceramics at low temperature using carbonate-derived powder // J. of Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 2023–2028.
11. *Ikegami T., Mori T., Yajima Y., Takenouchi S., Misawa T., Moriyoshi Y.* Fabrication of transparent yttria ceramics through the synthesis of yttrium hydroxide at low temperature and doping by sulfate ions // J. of the Ceram. Soc. of Japan. 1999. V. 107. № 1243. P. 297–299.
12. *Rasmussen M.D., Jordan G.W., Akinc M., Hunter O., Jr., Berard M.F.* Influence of precipitation procedure on sinterability of Y_2O_3 prepared from hydroxide precursors // Ceramics Intern. 1983. V. 9. № 2. P. 59–60.
13. *Fokema M.D., Chiu E., Ying J.Y.* Synthesis and characterization of nanocrystalline yttrium oxide prepared with tetraalkylammonium hydroxides // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3154–3159.
14. *Wen L., Sun X., Lu Q., Xu G., Hu X.* Synthesis of yttria nanopowders for transparent yttria ceramics // Opt. Mat. 2006. V. 29. № 2–3. P. 239–245.
15. *Wen L., Sun X., Xiu Z., Chen S., Tsai C.T.* Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics // J. of European Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 9. P. 2681–2688.
16. *Sharma P.K., Jilavi M.H., Varadan V.K., Schmidt H.* Influence of initial pH on the particle size and fluorescence properties of the nanoscale Eu(III) doped yttria // J. of Phys. and Chem. of Solids. 2002. V. 63. № 1. P. 171–177.
17. *Sordelet D., Akinc M.* Preparation of spherical, monosized Y_2O_3 precursor particles // J. of Colloid and Interface Sci. 1988. V. 122. № 1. P. 47–59.
18. *Hubert-Pfalzgraf L.G., Daniele S.* From molecules to materials: some examples in yttrium and lanthanide chemistry // Comptes Rendus Chimie. 2004. V. 7. № 5. P. 521–527.

19. *Subramanian R., Shankar P., Kavithaa S., Ramakrishnan S.S., Angelo P.C., Venkataraman H.* Synthesis of nanocrystalline yttria by sol-gel method // *Mat. Lett.* 2001. V. 48. № 6. P. 342–346.
 20. *Matsuo K., Ikai Y., Sasada J.* Fluorescent lamp with a mixed layer containing phosphor and metal oxide // US Patent 5869927. 1999.
 21. *Nishisu Y., Kobayashi M.* Particulate fluorescent material of $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ and process of preparing same // US Patent 5413736. 1995.
 22. *Wataya K., Sakai S.* Method for the preparation of fine globular particles of yttrium oxide // US Patent 5879647. 1999.
 23. *Jansma J.B.* Fluorescent lamp having reduced mercury consumption // US Patent Application Publication 2004/0224189. 2004.
 24. *Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И.* Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO_2 // *Физика и техника полупроводников.* 2001. Т. 35. № 7. С. 796–799.
-