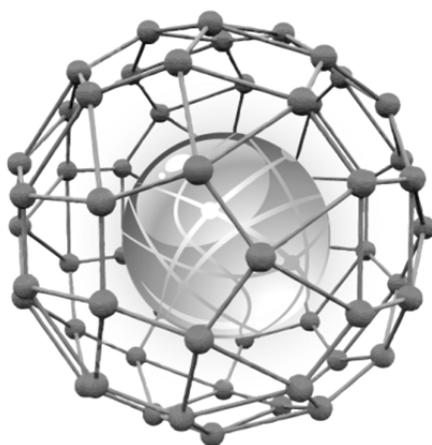


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Химический факультет

# ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции  
21–22 мая 2015 г.

Том 1



Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2015

спирта в качестве дисперсионной среды. Абсолютно новым приемом является проведение электрофореза из суспензий на основе зольей [5]. Полученные данные позволили осуществить предварительную экспериментальную проработку технологического процесса получения композитных пленок диоксида титана на пластинах полупроводникового кремния. Были выбраны оптимальные условия электрофоретического осаждения и показано, что полученные пленки являются супергидрофильными.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы ОХНМ-02.*

#### Список литературы

1. Шаповалов В.И. Модифицирование поверхности стекла пленкой диоксида титана, синтезированной золь-гель методом / В.И.Шаповалов, О.А.Шилова, И.В.Смирнова, А.В.Завьялов, А.Е.Лапшин, О.В.Магдысюк, М.Ф.Панов, В.В.Плотников, Н.С.Шутова // Физика и химия стекла. 2011. Т. 3, № 2. С. 201–209.
2. Gonzalez J. A. E., Santiago S. G. Structural and optoelectronic characterization of TiO<sub>2</sub> films prepared using the sol-gel technique // Semicond. Sci. Technol. 2007. Vol. 22. P. 709–716.
3. Sakka S. Handbook of Sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. 2005. Vol. 1. Chapter 14: Electrophoretic sol-gel deposition. P. 309–329.
4. Журавлев Г. И. Одновременное осаждение нескольких компонентов для получения керамических покрытий методом электрофореза / Г. И.Журавлев, А. И.Августинник, В. С.Вигдергауз, В. И.Хамова // Журнал прикладной химии. 1963. Т. 36, № 8. С. 1646–1658.
5. Шилова О.А. Электрофорез в золь-гель технологии формирования гетерофазных покрытий / О.А.Шилова, С.В.Хашковский, Т.В.Хамова, К.Э.Пугачев // Физика и химия стекла. 2011. Т. 3, № 5. С. 29–733.

#### References

1. Shapovalov V.I. Modificirovanie poverhnosti stekla plenkoj dioksida titana, sintezirovannoj zol'-gel' metodom / V.I.Shapovalov, O.A.Shilova, I.V.Smirnova, A.V.Zav'yalov, A.E.Lapshin, O.V.Magdysyuk, M.F.Panov, V.V.Plotnikov, N.S.Shutova // Fizika i himiya stekla. 2011. T. 3, No 2. S. 201–209.
2. Gonzalez J. A. E., Santiago S. G. Structural and optoelectronic characterization of TiO<sub>2</sub> films prepared using the sol-gel technique // Semicond. Sci. Technol. 2007. Vol. 22. P. 709–716.
3. Sakka S. Handbook of Sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. 2005. Vol. 1. Chapter 14: Electrophoretic sol-gel deposition. P. 309–329.
4. Zhuravlev G. I. Odnovremennoe osazhdenie neskol'kih komponentov dlya polucheniya keramicheskikh pokrytij metodom `elektforeza / G. I.Zhuravlev, A. I.Avgustinnik, V. S.Vigdergauz, V. I.Hamova // Zhurnal prikladnoj himii. 1963. T. 36, No 8. S. 1646–1658.
5. Shilova O.A. `Elektforez v zol'-gel' tehnologii formirovaniya geterofaznyh pokrytij / O.A.Shilova, S.V.Hashkovskij, T.V.Hamova, K.`E.Pugachev // Fizika i himiya stekla. 2011. T. 3, No 5. C. 29–733.

УДК 661.143

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

**Полищук Егор Станиславович**, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,  
E-mail: kelly120592@sibmail.com

**Огурцов Константин Александрович**, канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.  
E-mail: ogurtsov@front.ru

**Минакова Тамара Сергеевна**, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Актуальность работы: изучение электролюминесцентных источников света на основе порошковых цинксulfидных электролюминофоров известны достаточно давно, однако, не смотря на большое число преимуществ (низкий расход электроэнергии, малый вес, гибкость, ударопрочность), их применение ограничено недостаточно высокой яркостью электролюминофоров. Для повышения яркости цинксulfидных люминофоров можно использовать различные способы их обработки.

Цель работы заключалась в определении морфологии и кислотно-основных параметров образцов люминофоров состава  $ZnS:Cu,Cl$  ( $Cu = 0,3\%$ ), отличающихся после синтеза способом обработки: отмывка люминофора от поверхностного слоя сульфида меди (серия 158); закалка в жидком азоте с последующим температурным отжигом или облучением электронами средних энергий, дозы 10, 20 Мрад (серия 159).

Методы исследования: использован метод адсорбции индикаторов Гаммета, метод рН-метрии, метод растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Результаты: показано, что образцы 159-1(без отжига) и 159-2(температурный отжиг) имеют поверхность с явно выраженными основными центрами Бренстеда. У образца 159-3(1) (радиационный отжиг электронами доза 10 Мрад) преобладают кислотные центры Бренстеда, а для образца 159-3(2) (радиационный отжиг электронами доза 20 Мрад) наблюдается равномерное распределение кислотных и основных центров Бренстеда. При одноразовой отмывке (158-2) на поверхности люминофора доминируют основные центры, при двухразовой отмывке (158-3) преобладают кислотные центры Бренстеда.

**Ключевые слова:** люминофор, морфология, поверхность, кислотные, основные центры.

## ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE OF ZINC SULFIDE PHOSPHORS

**Egor S. Polishchuk**, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kelly120592@sibmail.com

**Konstantin A. Ogurtsov**, Ph.D., Senior Lecturer, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science Theoretical Bases, 26, Moskovskiy Prospect, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: ogurtsov@front.ru

**Tamara S. Minakova**, Ph.D., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Relevance of the work is determined by the fact that study of electroluminescent light sources based on excitation of zinc sulfide powder electroluminescent is known for a long time. However, despite the large number of advantages (low power consumption, light weight, flexibility, impact-resistance), their use is limited by insufficient high brightness of electroluminescent. Various processing methods of zinc sulfide phosphors excitation can be used for brightness enhancement.

The main aim of the study: the paper is aimed at determination of the morphology and samples parameters of acid-base phosphors having a composition of  $ZnS:Cu,Cl$  ( $Cu = 0,3\%$ ), which are different in processing method after their synthesis: washing the phosphor from the surface layer of copper sulfide (158 series); quenching in liquid nitrogen with the following thermal annealing or irradiation with medium energy of electron, doses of 10, 20 millirad (159 series).

The methods used in the study: Hammett indicator adsorption method, the method of pH-metry, the method of scanning electron microscopy (SEM) are used.

The results: It is shown that the samples 159-1 (without annealing) and 159-2 (temperature annealing) have a surface with clearly-marked Broensted basic centers. Sample 159-3 (1) (electron radiation annealing dose of 10 millirad) has mostly the Broensted acidic centers, and sample 159-3 (2) (electron radiation annealing dose of 20 millirad) a homogeneous distribution of acidic and basic Broensted centers is observed. At one time washing of (158-2) the basic centers are dominated on the surface of the phosphor, while at twice-washing of (158-3) the Broensted acidic centers are dominated.

**Key words:** phosphor, morphology, surface, acidic, basic centers.

Полупроводниковые соединения элементов второй и шестой групп таблицы Менделеева занимают видное место в современно физике и технике полупроводников, являясь одними из наиболее важных и перспективных материалов для ряда быстроразвивающихся областей науки и техники, в особенности фото- и оптоэлектроники, квантовой радиофизике, акустоэлектроники. Это связано главным образом с тем, что соединения этого класса обладают различными значениями ширины запрещенной зоны (от

нулевых до нескольких эВ), что позволяет в весьма широких пределах варьировать их электрические, фотоэлектрические и оптические свойства [1].

Электролюминесцентные источники света на основе порошковых цинксulfидных электролюминофоров известны достаточно давно, однако, несмотря на большое число преимуществ (низкий расход электроэнергии, малый вес, гибкость, ударопрочность), их применение ограничено недостаточно высокой яркостью электролюминофоров. Для повышения яркости цинксulfидных люминофоров можно использовать различные способы их обработки после синтеза. С этой целью были приготовлены две серии образцов люминофора ZnS:Cu,Cl (Cu = 0,3 %), включающих отмывку люминофора от поверхностного слоя сульфида меди (образцы 158.1-158.4) и закалку в жидком азоте с последующей обработкой: температурный отжиг или облучение (10 Мрад, и 20 Мрад.) – образцы 159.1, 159.2, 159.3(1) и 159.3(2) [2].

Методом РЭМ на электронном микроскопе Hitachi TM – 3000 исследовано распределение частиц по размеру изучаемых образцов. Анализ микрофотографий поверхности люминофоров показал, что образец ZnS:Cu,Cl(158-1) состоит из агломератов частиц различного размера (от ~ 3 до 18,4 мкм). Отдельные частицы различимы, имеют четкую огранку, что свидетельствует о высокой степени совершенства их кристаллической структуры.

По сравнению с образцом ZnS:Cu,Cl(158-1) частицы образца ZnS:Cu,Cl(158-2) имеют более четкую огранку, то есть лучше сформированы, различимы отдельные частицы.

Частицы образца ZnS:Cu,Cl(158-3) имеют четкую огранку, различимы отдельные частицы. Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец ZnS:Cu,Cl(158-4) состоит из агломератов частиц неправильной формы различного размера. Отдельные частицы различимы, имеют четкую огранку. В образце также присутствуют частицы мелкого размера. Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец ZnS:Cu,Cl(159-1) состоит из агломератов частиц неправильной формы различного размера. Частицы различимы, имеют четкую огранку, что свидетельствует о высокой степени совершенства их кристаллической структуры. Частицы образца ZnS:Cu,Cl(159-2) имеют нечеткую огранку, различимы отдельные частицы, составные части достаточно больших агломератов размером, более крупные, чем в образце ZnS:Cu,Cl(159-1). Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец ZnS:Cu,Cl(159-3,1) состоит из агломератов частиц неправильной формы различного размера (от 3 до 11 мкм). Отдельные частицы различимы, имеют четкую огранку. Частицы образца ZnS:Cu,Cl(159-3,2) имеют четкую огранку, различимы отдельные частицы, составные части достаточно больших агломератов размером (от 2 до 11 мкм). Размеры и форма кристаллов исследуемых порошков разнообразны, что является следствием различия в химической природе, кристаллохимического строения и технологий синтеза образцов

Результаты рН-метрического исследования кислотно-основных свойств электролюминофоров представлялись в виде зависимости рН водных суспензий от времени [3, 4, 5]. Из хода кривых  $pH = f(t)$  следует, что образцы отличаются по кислотно-основному состоянию поверхности. Полученные зависимости показывают, что исходное кислотно-основное состояние поверхности электролюминофора имеет слабокислотный, нейтральный или слабоосновный характер (6,5–8,0) ед. рН. Для образцов серии 159 рН<sub>ис</sub> меняется в пределах 6,9–7,4 а для образцов серии 158 – (6,5–8) ед. рН. Таким образом, наиболее заметное влияние на кислотно-основное состояние поверхности люминофоров оказывает применяемый способ отмывки люминофора от поверхностного слоя сульфида меди. В спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) можно выделить ряд полос с максимумами различной интенсивности [3, 4]. Это позволяет говорить о присутствии на поверхности образцов различных энергетических групп центров, которые могут быть охарактеризованы интервальным значением  $pK_a$  и влиянии их на интенсивность люминесценции изучаемых кристаллофосфоров.

### Список литературы

1. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, №11. С. 1170-1177.
2. Шахмалиева С.Ш. Синтез и физико-химические исследования электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка: дис. ... канд. хим. наук. Северо-Кавказский государственный технический университет. Ставрополь, 2001. 146 с.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с.
4. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: автореф. дис ... докт. хим. наук. СПб., 1995. 20 с.
5. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С., Ю.С. Саркисов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.

### References

1. Bahmet'ev V.V., Sychev M.M., Korsakov V.G. Model' aktivnykh kislotno-osnovnykh centrov na poverhnosti cink-sul'fidnykh `elektrolyuminoforov // Zhurnal prikladnoy himii. 2010. T. 83, No 11. S. 1170-1177.
2. Shahmalieva S.Sh. Sintez i fiziko-himicheskie issledovaniya `elektrolyuminescentnykh materialov na osnove sul'fida cinka: dis. ... kand. him. nauk. Severo-Kavkazskij gosudarstvennyj tehnikeskij universitet. Stavropol', 2001. 146 s.
3. Tanabe K. Tverdye kisloty i osnovaniya. M.: Mir, 1973. 184 s.
4. Nechiporenko A.P. Donorno-akceptornye svoystva poverhnosti oksidov i hal'kogenidov: avtoref. dis ... dokt. him. nauk. SPb., 1995. 20 s.
5. Teoriya i praktika rN-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnykh svoystv poverhnosti tverdyh tel: uchebnoe posobie / K.V. Ikonnikova, L.F. Ikonnikova, T.S., Yu.S. Sarkisov. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2011. 85 s.

УДК 535.37; 541.49; 546.663

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ НА ОСНОВЕ НАЛИДСОВОЙ И ДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТ

**Понарин Никита Владимирович**, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: nikitaponarin@gmail.com

**Самсонова Любовь Гавриловна**, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории органической электроники, Национальный исследовательский Томский государственный университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: slg@phys.tsu.ru

В работе исследованы спектральные и люминесцентные свойства комплексов европия и тербия с налидиксовой и дегидрацетовой кислотами в растворах этанола, тетрагидрофурана (ТГФ) и пленках поливинилкарбазола (PVC). Установлено, что излучающие уровни металлов эффективно заселяются через триплетные состояния лигандов. Показано, что времена затухания излучения ионов металлов зависят от молекулярной структуры лиганда: в комплексах на основе НК  $\tau \sim 1$  мс, а на основе ДК –  $\tau \sim 0.5$  мс. В пленках PVC времена затухания в два раза выше, чем в растворе ТГФ.

**Ключевые слова:** комплексы РЗЭ, тербий(III), европий(III), спектральные свойства, этанольные и тетрагидрофурановые растворы, PVC пленки, фотолюминесценция, тушение люминесценции

## SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF THE Tb(III) AND Eu(III) ON THE BASE OF NALIDIXIC AND DEHYDROACETIC ACIDS

**Nikita V. Ponarin**, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: nikitaponarin@gmail.com