Жолдас Ерасыл Айдосұлының

8D07104 - Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесін алу үшін әзірленген «R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 жүйесіндегі люминесцентті материалдардың синтезі (R = Sc, Y, Ce, Eu, Tb, Yb; Me = Sr, Ba; M = Na, K)» тақырыбындағы диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс сирек жер элементтері негізіндегі бораттардан жаңа люминесцентті қосылыстар алуға арналған. R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 жүйесінде ұнтақ түріндегі ұсақ кристалды және көлемді кристалдар күйіндегі қосылыстарды синтездеудің әртүрлі тәсілдері зерттелді. $KSrY(BO_3)_2$ және $NaBaSc(BO_3)_2$ бораттарының кристалдық құрылымының ерекшеліктері мен легірлеу жағдайларының люминесценттік қасиеттерге әсері анықталды, синтездің оңтайлы жағдайлары белгіленді.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі заманғы жарықдиодты шамдарда ультракүлгін сәулеленуді генерациялау, люминофорды қоздыру және көрінетін жарыққа қайта сәуле шығару секілді, газразрядты құрылғыларға ұқсас процестер жүзеге асады. Жарықдиодты жарықтандырудың артықшылығы – оның жоғары тиімділігі мен экологиялық тазалығында. Жарықдиодты құрылғылардың жұмысын одан әрі жетілдіру тиімділігі жоғары люминофорларды іздеумен байланысты, олар көрінетін жарықты ең аз шығынмен генерациялауы тиіс. R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 жүйесінде жалпы формуласы $MMeR(BO_3)_2$ болатын күрделі бораттар тобы табылды, олар люминесценттік қасиет көрсетіп, люминесценттік материалдар алу үшін матрица ретінде назар аудартты. Бұл бораттардың кристалдық құрылымы люминесценттік орталықтар арасындағы оңтайлы арақашықтықты қамтамасыз етіп, жоғары люминесценция шығуына мүмкіндік береді. Сонымен қатар, олардың салыстырмалы түрде төмен синтез температурасы, жоғары механикалық және химиялық тұрақтылығы оларды LED және PDP құрылғыларын өндіруге арналған перспективалы матрица ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Тақырыптың зерттелу деңгейі. Диссертациялық жұмыстың мақсаты – $NaBaSc(BO_3)_2$ және $KSrY(BO_3)_2$ боратты матрицалар негізінде жаңа люминофорлар алу және олардың кристалдық құрылымы мен люминесценттік қасиеттері арасындағы өзара байланысты зерттеу.

Зерттеу міндеттері:

1. Сілтілі-сирекжерлі бораттар негізіндегі қосылыстарды қаттыфазалық және ерітінді-балқымалық әдістермен синтездеу.

2. Катиондық құрам мен легирлеуші қоспа түрі/концентрациясына байланысты алынған қосылыстардың фазалық құрамы мен құрылымдық сипаттамаларын анықтау.

3. Алынған қосылыстардың люминесценттік және колориметриялық қасиеттерін зерттеу.

4. Люминофордың синтез процедурасы мен оңтайлы құрамын анықтау және жарықдиодты матрицаның прототипін жасау.

Зерттеу нысандары: $KSrY_{1-x}Ce_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x}Yb_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x}Eu_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x-y}Tb_xYb_y(BO_3)_2$, $NaBaSc_{1-x}Eu_x(BO_3)_2$. $NaBaSc_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, $NaBaSc_{1-x}Yb_x(BO_3)_2$, $NaBaSc_{1-x-y}Eu_xTb_y(BO_3)_2$ күрделі бораттарының ұнтақтары мен кристалдары.

Зерттеу пәні: Сілтілі, сілтіліжер және сирекжер элементтерінің иондарын қамтитын бораттарды қаттыфазалық және ерітінді-балқымалық әдістермен синтездеу, олардың морфологиясын, фазалық құрамын және люминесценттік қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу әдістері: Қаттыфазалық және ерітінді-балқымалық синтез, рентгенқұрылымдық және рентгенфазалық талдаулар, энергия-дисперсиялық қондырғысы бар сканерлейтін электронды микроскопия, термиялық талдау, фотолюминесценттік өлшеулер.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

- Қаттыфазалық және ерітінді-балқымалық синтез әдістерімен легирленген боратты қосылыстар алынды. Қаттыфазалық реакциялардың мақсатты өнімді ең жоғары шығыммен алуына қолайлы температуралық және уақыттық режимдер анықталды.
- $KSrY_{0.1}Tb_{0.9}(BO_3)_2$ және $KSrY_{0.9}Tb_{0.1}(BO_3)_2$ үлгілеріне арналған CIE түстік диаграммасы (синтез әдістері I, II және III, 375 нм толқын ұзындығында қоздырылғанда) көрсеткендей, I және II әдістерімен алынған үлгілер жасыл диапазонда сәуле шығарады, ал III әдісі сәуленің шығуын көк аймаққа ығыстырады. Осылайша, синтез әдісін өзгерту арқылы сәуле шығару түсін жасылдан көкке дейінгі диапазонда басқаруға болады.
- $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}2Eu^{3+}$ негізінде жарықдиод прототипі жасалып, УФ жарықдиодты шаммен біріктірілді. 421 мА ток және 3,86 В кернеуде жарықдиод ашық қызыл түс шығарады (x = 0,2570, y = 0,1691, түс беру индексі Ra = 52,9, түстің тазалығы = 49,6%).

Зерттеудің теориялық маңыздылығы I-, II- және III-валентті катиондарды қамтитын жаңа боратты қосылыстардың кристаллохимиялық түзілу ерекшеліктерін және синтез жағдайларының құрылымдық әрі люминесценттік қасиеттерге әсерін анықтауда. Бұл нәтижелер боратты матрицалардағы фазатүзілу мен люминесценция механизмдері туралы іргелі білімдерді кеңейтеді.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы Синтездің белгіленген шарттары нақты спектрлік сипаттамалармен, фазалық тазалықпен және бақыланатын құрылымдық параметрлермен материалдар алуға мүмкіндік береді. Бұл оларды оптикалық жүйелердің, фотондық құрылғылардың және басқа да қолданбалы технологиялардың құрамындағы люминесценттік компоненттер ретінде пайдалануға жол ашады. Зерттеудің ғылыми жаңалығы

- I-, II- және III-валентті катиондарды қамтитын жаңа боратты қосылыстардың бірқатар топтары зерттелді.

- Сілтілі, сілтіліжер және сирекжер элементтері қатысуымен орнықты құрылымдардың қалыптасуының кристаллохимиялық қағидаттары анықталды. Бұл қағидаттар люминесценттік орталықтардың нақты құрамын және концентрациясын бағытты түрде қалыптастыруға мүмкіндік береді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

- $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ қатты ерітінділерінде үлгінің құрамына байланысты элементар ұяшық параметрінің (β-бұрышының) бірқалыпты өзгеруі тек сутегі атмосферасында күйдіру және кейіннен 5°C/сағ жылдамдықпен баяу салқындату жағдайында жүзеге асады.
- Зерттелген $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ бораттарында 552 нм толқын ұзындығында тербий иондарының люминесценциясының ең жоғары қарқындылығы $KSrY_{0.9}Tb_{0.1}(BO_3)_2$ құрамды үлгісінде байқалды. Бұл үлгі қаттыфазалық синтез әдісімен, сутегі атмосферасында күйдіру және 5°C/сағ жылдамдықпен баяу салқындату арқылы алынған.
- $KSrY_{0.1}Tb_{0.9}(BO_3)_2$ және $KSrY_{0.9}Tb_{0.1}(BO_3)_2$ үлгілерін сутегі атмосферасында күйдіргеннен кейінгі салқындату жылдамдығын өзгерту, 375 нм толқын ұзындығымен УФ-қоздыру кезінде люминесценцияның түс сипаттамасының жасылдан көк спектр аймағына ығысуына әкеледі.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 9 ғылыми жұмыста, олардың ішінде:

- Web of Science мәліметтер базасының бірінші квартиліне (Q1) кіретін, рецензияланатын ғылыми басылымда 1 мақала жарияланды. Докторанттың жеке үлесі $KSrY(BO_3)_2$: Tb^{3+}, Tb^{4+} кристалдарын қаттыфазалық синтез және KF еріткішін пайдаланып ерітінді-балқыма әдістерімен синтездеу бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізу, үлгілерді сипаттау және алынған деректерді интерпретациялауға қатысудан тұрды.
- Web of Science мәліметтер базасының бірінші квартиліне (Q1) кіретін рецензияланатын ғылыми басылымда 1 мақала жарияланды. Докторанттың үлесі $K_7MIn_{2-x}Yb_x(B_5O_{10})_3$ (M = Ca, Sr, Ba; x = 0…2) кристалдарын синтездеу бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізуден тұрды.
- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналда 2 мақала жарияланды. Докторанттың жеке үлесі $KSrY(BO_3)_2$: Ce^{3+} кристалдарын және $YbBO_3$-$GaBO_3$ жүйесінде түзілген қосылыстарды синтездеу бойынша тәжірибелік жұмыстарды орындау, физика-химиялық зерттеулерге қатысу және алынған нәтижелерді интерпретациялаудан тұрды.
- Қазақстан Республикасының Ұлттық зияткерлік меншік институты берген пайдалы модельге арналған 1 патент жарияланды. Патент күрделі борат негізінде тербий және европий иондарымен легирленген люминесцентті материалдарды синтездеу әдісін әзірлеуге арналған. Докторанттың үлесі зерттеудің тәжірибелік бөлігін жүргізуден тұрды.
- Халықаралық конференциялар мен симпозиумдарда ұсынылған 4 баяндама тезистері жарияланды. Докторанттың бұл жарияланымдарды

дайындаудағы рөлі кристалдарды алу бойынша тәжірибелік зерттеулер жүргізу және физика-химиялық талдауларға қатысудан тұрды.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша келесі қорытындылар жасалды:

1. РФА нәтижелері мен кристалдық құрылымын нақтылау $NaBaSc(BO_3)_2$ және оның қоспаланған қосылыстары ($NaBaSc_{1-a-\beta}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bEu^{3+}) $KBaY(BO_3)_2$ құрылымына изоструктуралы, бючлит минералының ($K_2Ca(CO_3)_2$) изотипі болып табылатынын көрсетті және бұл қосылыстар тригональды сингонияда, $R\bar{3}m$ кеңістіктік топта кристалданады. $KSrY(BO_3)_2$ және оның моноқоспаланған және біріккен қоспаланған қосылыстары ($KSrY_{1-a-\beta}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bYb^{3+} (a = 0,05; b = 0,02; 0,05; 0,07) және $KSrY_{1-x}(BO_3)_2$: xCe^{3+}, (x = 0,03; 0,05; 0,07)) моноклинді сингонияда, $P2_1/m$ кеңістіктік топта кристалданады.

2. $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ қатты ерітінділері екі түрлі әдіспен синтезделді: қаттыфазалық әдіспен және ерітінді-расплав әдісімен (KF еріткішін қолдану арқылы). Алынған үлгілерде тербий Tb^{3+} және Tb^{4+} иондары түрінде болады.

3. Қолданылған синтез жағдайларының ішінен тек сутегі атмосферасында күйдіріп, 5 °C/сағ жылдамдықпен баяу салқындату $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ қатты ерітінділеріндегі β-бұрышының тербий концентрациясына байланысты бірқалыпты өзгеруін қамтамасыз етеді.

4. Тербий иондарының жасыл люминесценциясының (λ = 552 нм) ең жоғары қарқындылығы $KSrY_{0.9}Tb_{0.1}(BO_3)_2$ құрамды үлгісінде байқалды. Бұл үлгі қаттыфазалық әдіспен синтезделіп, қалпына келтіретін атмосферада күйдірілген және бақыланатын режимде салқындатылған.

5. $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ үлгілерін жылдам салқындату төмен температуралы модификацияға толық өтпеуіне алып келеді. Ал баяу салқындатылған үлгілер тек төмен температуралы, $P2_1/m$ кеңістіктік тобымен сипатталатын модификациядан өтеді.

6. 375 нм-де қоздырылған $KSrY_{0.1}Tb_{0.9}(BO_3)_2$ және $KSrY_{0.9}Tb_{0.1}(BO_3)_2$ үлгілерінің CIE түстік диаграммасы олардың синтез әдісіне байланысты жарықтың түсін өзгертуге болатынын көрсетті: I және II әдістерімен алынған үлгілер жасыл спектрде, ал III әдісімен алынған үлгілер көк түсті жарық шығарады. Осылайша, синтез әдісін өзгерту арқылы люминесценция түсін жасылдан көкке дейінгі диапазонда басқаруға болады.

Қойылған міндеттердің шешілу толықтығын бағалау

Осы диссертациялық жұмыстың мақсатына қол жеткізу үшін қойылған барлық ғылыми-зерттеу міндеттері сәтті орындалды. Бораттардың қоспаланған қосылыстары ұнтақ және кристалл түрінде қаттыфазалық және ерітінді-расплав әдістері арқылы синтезделді. Синтездің оңтайлы температуралық және уақыттық параметрлері анықталды: $NaBaSc(BO_3)_2$ үшін навескалар 700 °C-та, ал $KSrY(BO_3)_2$ үшін – 650 °C-та күйдіріліп, тиісінше 850 °C және 900 °C температурада қосымша кальцинация жүргізілді. Бұл мақсатты өнімнің ең жоғары шығымын қамтамасыз етті.

$KSrY_{0.1}Tb_{0.9}(BO_3)_2$ және $KSrY_{0.9}Tb_{0.1}(BO_3)_2$ үлгілеріне арналған CIE түстік диаграммалары синтез әдісіне байланысты люминесценция түсін

жасылдан көкке дейін басқаруға болатынын көрсетті. Осылайша, диссертациялық зерттеудің мақсаттары толығымен орындалды, бұл қоспаланған бораттардың түрлі формаларын тиімді синтездеу әдістерінің жасалуымен және олардың оптикалық қасиеттерінің жан-жақты зерттелуімен дәлелденеді.

Диссертациялық жұмыста ұсынылған шешімдердің техникалық-экономикалық тиімділігін бағалау.

Осы диссертациялық жұмыста баяндалған шешімдер люминесцентті материалдар өндірісі саласында өнеркәсіпте қолдануға жоғары потенциалға ие. Легирленген бораттарды синтездеудің әзірленген әдістері кристалдарды алудағы процестерді оңтайландыруға ықпал етеді, бұл өз кезегінде компоненттер мен энергия ресурстарына кететін шығындарды азайтуға мүмкіндік береді.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің «Сілтілі-сирек жер элементтерінің бораттары негізінде жаңа люминофорларды кристаллохимиялық дизайны» (ИРН AP08855427) және «Итербий бар функционалды ортобораттардың кристаллохимиясы және оптикалық қасиеттері» гранттық қаржыландыру жобалары шеңберінде орындалды.