

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220185**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **399977**

(22) Data zgłoszenia: **16.07.2012**

(51) Int.Cl.

C09K 11/79 (2006.01)

C09K 11/77 (2006.01)

C09K 11/57 (2006.01)

(54)

Luminofor i sposób jego otrzymywania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.01.2014 BUP 02/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.09.2015 WUP 09/15

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Wrocławski, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JERZY SOKOLNICKI, Wrocław, PL

EUGENIUSZ ZYCH, Wrocław, PL

PL 220185 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest luminofor emitujący czerwone lub białe światło przy wzbudzeniu w zakresie UV do wykorzystania w systemach oświetleniowych, takich jak na przykład diody emitujące światło (light emitting diode – LED) lub diody emitujące białe światło (white light emitting diode – wLED) oraz sposób jego otrzymywania.

wLED są uważane za materiały oświetleniowe przyszłości w miejsce żarówek (wolframowych i energooszczędnych) oraz świetlówek. Są znacznie bardziej wydajne energetycznie, nie zawierają toksycznej rtęci, a czas ich życia jest znacznie dłuższy.

Światło jest postrzegane jak białe, jeżeli obejmuje zakres widzialny, czyli pojawia się w zakresie 400-750 nm, z odpowiednim rozkładem spektralnym. Takie widmo ma na przykład światło słoneczne, przyjmowane za wzorzec idealny. Do wytworzenia białego światła potrzeba więc źródeł promieniowania o komplementarnych zakresach energii wymieszanych w odpowiednich proporcjach lub jednego źródła emitującego w całym obszarze widzialnym.

Szerokie zastosowanie znajdują diody emitujące światło przetworzone przez luminofor (phosphor converted-LED, pc-LED). Te, które emitują światło białe mogą być zbudowane na kilka sposobów.

Pierwszy łączy czip InGaN emitujący niebieskie światło (455-465 nm) z luminoforem emitującym światło żółte, np. YAG:Ce³⁺ (Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, T. Moriguchi, U. S. Pat. No 5 998 925, 1997; Justel T., *Luminescent Materials for Phosphor-Converted LED* in Luminescence: from theory to applications edited by Gees Ronda, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008 lub (Sr,Ba)SiO₄:Eu²⁺ (Sang Hyeon Kim, Hyo Jin Lee, Kyeong Phil Kim and Jae Soo Yoo, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23, 2006, 669). Jednak wLED skonstruowana w ten dobrze znany sposób wykazuje niski współczynnik oddawania barw (colour rendering index, CRI), jeżeli jest stosowana do oświetleń i słabą skalę barw, gdy jest użyta do podświetlania.

Drugi sposób łączy czip niebieskiej LED z luminoforami emitującymi światło zielone ($\lambda_{\max} = 530$ nm) i czerwone ($\lambda_{\max} = 530$ nm) zamiast jednego emitującego światło żółte. Oba luminofory absorbują niebieskie światło czipa InGaN przekształcając je na światło zielone i czerwone. Następnie, przez mieszanie kolorów powstaje światło białe z wyższym CRI i szeroką skalą koloru. W obu przypadkach temperatura i współrzędne koloru silnie zależą od charakterystyki emisyjnej czipa niebieskiej LED. W konsekwencji, aby otrzymać kolor o podobnej temperaturze możemy użyć tylko niektórych dostępnych czipów niebieskich LED.

W trzecim sposobie czip LED bliskiego UV pobudza do świecenia luminofory emitujące światło niebieskie, zielone i czerwone. W porównaniu do dwóch poprzednich, to rozwiązanie zapewnia wyższy CRI, szeroki zakres temperatury koloru i niezależne współrzędne kołom. Wadą jest zmiana barwy ze względu na różne starzenie się poszczególnych luminoforów.

Są też próby otrzymania luminoforu, który wzbudzony w obszarze bliskiego nadfioletu emituje w całym obszarze widzialnym (400-750 nm). Jego widmo składa się z trzech głównych kolorów (niebieski, zielony, czerwony) o odpowiednio zbilansowanych intensywnościach.

W literaturze patentowej proponowane są rozwiązania opisane poniżej.

Duan Cheng-Jun i współpracownicy (Duan Cheng-Jun, Roesler Sylke, Starick Detlef, Hintzen Hubertus Theresia, Roesler Sven (Eur. Pat. nr WO 2009 003 988 A1) proponują biały luminofor będący krzemem azotkiem ziemi alkalicznej o wzorze MSiN₂:A, gdzie M jest jednym z metali: Mg, Ca, Sr, Ba, Be i/lub Zn, A jest aktywatorem wybranym z grupy: Ce³⁺, Eu²⁺ i/lub Mn²⁺. Preferowane zastosowanie tego luminoforu to wLED ze wzbudzeniem w bliskim UV.

Shei Shih-Chang i współpracownicy (Shei Shih-Chang, Sheu Jinn-Kong, Wu Jui-Kung, Chen Tai-Yu, Huang Chao-Lung, U.S. Pat. nr 2005 168 127 A1) przedstawili wynalazek w postaci wLED złożonej ze źródła światła wzbudzającego i luminoforu, gdzie źródło wzbudzenia emituje w zakresie 250-490 nm. Luminofor umieszczony jest dookoła źródła światła wzbudzającego, aby lepiej je pochłaniać. Luminofor zawiera: (Tb_{3-x-y}Ce_xRe_y)Al₅O₁₂, (Me_{1-x-y}Eu_xRe_y)₃SiO₅, YBO₃:Ce³⁺, YBO₃:Tb³⁺, SrGa₂O₄:Eu²⁺, SrAl₂O₄:Eu²⁺, (Ba,Sr)MgAl₁₀:Eu²⁺, Mn²⁺, Y₂O₃:Eu³⁺, Y₂O₃:Bi³⁺, (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺, (Y,Gd)₂O₃:Bi³⁺, Y₂O₂S:Eu³⁺, Y₂O₂S:Bi³⁺, (Me_{1-x}Eu_x)ReS, 6MgO,As₂O₅:Mn, Mg₃SiO₄:Mn, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ i (Ca,Sr,Ba)₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺,Gd³⁺. Tak otrzymana wLED wykazuje wysoką efektywność świecenia i wysoki CRI.

Im Won-Bin i współpracownicy (Im Won-Bin, Seshadri Ram, Denbaars Steven P, U.S. Pat. nr 2009 212 314 A1) proponują glinian aktywowany jonami Ce³⁺ o wzorze (Sr_{1-y}A_y)₂(La_{1-x-z}R_z)(Al_{1-u}III_u)-O₅:Ce³⁺, gdzie A jest metalem alkalicznym, R jest jodem lantanowca, III jest jednym z metali Al, B, Ga

i In, indeksy dolne są z następujących zakresów: $0 \leq y < 1$, $0 < x = 0,3$, $0 \leq u \leq 1$. Luminofor może generować białe światło w kombinacji z niebieską lub ultrafioletową diodą.

Dajian Wang i inni (Dajian Wang, Xi Zheng, Zhiyong Mao, Kun Chou, Peng Wang, Yi Cai, Suocheng Xu, Qifei Lu, Qinni Fei, Hua Tian, Wenhui Yu, Tianshuai, Chin. Pat. nr CN 102 071 022 A) przedstawili wynalazek w postaci molibdenianowego luminoforu emitującego czerwone światło przy wzbudzeniu w obszarze żółtozielonym widma. Materiał ma strukturę tetragonalną szelitową, ogólny wzór chemiczny $AY_{0,5}Eu_{0,5}(MoO_4)_2$, gdzie A może być Li, Na lub K. Najbardziej wydajny obszar wzbudzenia to 530-545 nm. Luminofor może być otrzymany metodą fazy stałej lub zol-żel. Aby otrzymać LED emitujący ciepłe białe światło sproszkowany molibdenian mieszany jest z żółtym proszkiem YAG:Ce³⁺ lub łączony z nim warstwa po warstwie a następnie zestawiony z niebieską LED. Zaletami luminoforu są prosta technologia wytwarzania i korzystna dla człowieka barwa emisji.

Im Won-Bin i współpracownicy (Im Won-Bin, Seshadri Ram, Denbaars Steven P, U.S. Pat. nr 2010 314 993 A1) proponują wLED na bazie oksyfluorku domieszkowanego Ce³⁺, $(Sr_{1-x-y}-AE)_3(Al_{1-z}-T_z)O_4F:Ce^{3+}$, AE jest metalem alkaicznym, T jest metalem z grupy: Al, B, Ga i In, indeksy dolne są z przedziałów: $0 < x \leq 0,3$, $0 \leq y \leq 1$. Białe światło powstaje, jeżeli niebieskozielony luminofor oksyfluorku domieszkowanego Ce³⁺ połączony jest z diodą bliskiego ultrafioletu i czerwonym luminoforem lub z diodą bliskiego ultrafioletu i żółtym luminoforem. Jang Ho-Seong (Jang Ho-Seong, Jeon Duk-Young, U.S. Pat. nr 2007 241 666 A1) proponują luminofor dla WLED $(Sr_{1-y-z}M_yN_z)_{3-x}SiO_5:Ce_x$, gdzie $0 < x \leq 0,3$, M jest metalem ziem alkalicznych, N jest metalem alkalicznym i sposób jego otrzymywania oraz opartą na nim LED. Luminofor wykazuje szerokopasmową emisję przy wzbudzeniu diodą InGaN bazującą na niebieskiej LED i opartej na GaN diodą ultrafioletową. Luminofor charakteryzuje się dobrą czystością koloru i wysoką efektywnością emisji.

Tsai Chi-Reui i współpracownicy (U.S. Pat. No. 2011 298 358, A1) zaproponowali wLED zbudowaną z luminoforu o ogólnym wzorze $xLu_3Al_5O_{12}yGd_3Al_5O_{12}:CePrEuTb$, który wzbudzony diodą InGaN (420-500 nm) emituje pomarańczowoczerwone światło ($\lambda_{max} = 560$ nm). W efekcie powstaje białe światło o niskiej temperaturze barwowej i CRI = 75.

Kim Tae-Gon i współpracownicy (Kim Tae-Gon, Kim Tae-Hyung i Im Seung-Jae, U.S. Pat. No 2010 0 903 900 A1) proponują białą diodę na bazie azotkowego luminoforu o ogólnym wzorze $M_{1a-z}-Ce_zM_{2b-x}M_{3x}N_{c-y}O_y$, gdzie M₁ jest przynajmniej jednym metalem z grupy: Sc³⁺, Y³⁺, Lu³⁺, La³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺, Dy³⁺, Eu³⁺ i Bi³⁺, M₂ przynajmniej jednym metalem z grupy: Si⁴⁺ i Ge⁴⁺, M₃ przynajmniej jednym metalem z grupy Al³⁺, B³⁺ i Ga³⁺, a jest równe lub większe od 1,8 i równe lub mniejsze od 2,2, b jest równe lub większe od 3,8 i równe lub mniejsze od 4,2, c jest równe lub większe od 6,7 lub równe lub mniejsze od 7,3, x jest równe lub większe od 0,7 i jest równe lub mniejsze od 3, y jest równe lub większe od 0 i jest równe lub mniejsze od 6,7, z jest równe lub większe od 0 i mniejsze od 1. Luminofor azotkowy ma pasmo emisyjne w zakresie 450-540 nm wzbudzone w przedziale 340-430 nm przy pomocy diody UV lub bliskiego UV.

Ramer David P. and Rain Jack C., Jr. (U.S. Pat. No. 2009 629 599) proponują urządzenie złożone ze źródła wzbudzenia operującego w bliskim ultrafiolecie (380420 nm) i półprzewodnikowych nanoluminoforów. Emitowane światło ma białą barwę o temperaturze barwowej z następujących zakresów $2,725 \pm 145$ K; $3,045 \pm 175$ K; $3,465 \pm 245$ K; $3,985 \pm 275$ K, $4,503 \pm 243$ K, $5,028 \pm 283$ K, $5,665 \pm 355$ K i $6,530 \pm 510$ K. CRI wynosi 75 lub więcej. Wypadkowa barwa pochodzi od trzech luminoforów: GaN (niebieska), (Al,Ga)N (zielona) i (Al,Ga,In)N (czerwona).

Naum Soshchin; Lo Wei-Hung i Tsai Chi-Ruei (U.S. Pat. No 8 029 699 B2, 2011) proponują wLED na bazie luminoforu aktywowanego Ce³⁺ o ogólnym wzorze $(\Sigma Ln)_3 Al_{5-x-y}Li_{y/3}-Mg_{x/2}Si_{(x/2+2y/3)}F_{q/2}O_{12-q}N_{q/2}$, emitującego pomarańczowożółte światło oraz diody InGaN (440-475 nm). Otrzymane białe światło ma temperaturę barwową $2800 < T < 5500$ K.

Duan Cheng-Jun i Roesler Sven (Eur. Pat. Nr WO 2012 055 729 A1) proponują wLED w oparciu o luminofor o ogólnym wzorze $AX_{1-x}RE_xBP_2O_8$, gdzie A reprezentuje jednowartościowy metal alkaliczny, X - dwuwartościowy metal, RE - jeden z dwuwartościowych jonów: Eu, Sm lub Yb lub Pb, Sn, Cu, Mn, z pośród których Eu, Sm i/lub Yb są jonami aktywnymi, zmienna x jest z zakresu $0 < x = 0,2$. Wzbudzenie z zakresu 250-420 nm.

Ellens i współpracownicy (A. Ellens, F. Jermann, F. Kummer, M. Ostertag, F. Zwachska, U.S. Pat. No. 6 504 179 B1, 2003) proponują białą diodę zbudowaną z półprzewodnikowej diody emitującej promieniowanie o długości fali 450 nm i mieszaniny luminoforów emitujących światło zielone i żółte. Luminoforem emitującym światło żółte jest związek o strukturze granatu na bazie Y, Tb, Gd, Lu i/lub La aktywowany jonami Ce³⁺, np. Tb₃Al₅O₁₂:Ce (TbAG:Ce). Luminoforem emitującym światło zielone

jest chlorokrzemian magnezu i wapnia domieszkowany europem (określony w ww. patencie jako CSEu), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ lub $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$.

Mueller-Mach i współpracownicy (R. B. Mueller-Mach, G. O. Mueller, T. Justel, P. Schmidt, U. S. Pat. No. 6 680 569 B2, 2004) proponują białą diodę zbudowaną z półprzewodnikowej diody emitującej promieniowanie o długości fali 470 nm i mieszaniny luminoforów emitujących światło żółte i czerwone. Luminoforem emitującym światło żółte jest glinian itru i gadolinu domieszkowany jonami Ce^{3+} , $(\text{Y,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Luminoforami emitującymi światło czerwone mogą być $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$, $\text{SrS}:\text{Eu}$ lub $(\text{Sr,Ba,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

Srivastava i współpracownicy (A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, U. S. Pat. No. 7 015 510 B2, 2006) proponują białą diodę zbudowaną z diody emitującej promieniowanie UV lub fioletowe ($\lambda = 360\text{-}420\text{ nm}$) i mieszaniny luminoforów emitujących światło zielone i żółte. Jako żółty luminofor stosuje się $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{A}_3\text{P}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} , gdzie A oznacza przynajmniej jeden z następujących metali: Sr, Ca, Ba lub Mg. Natomiast zielony luminofor to jeden z następujących związków: $\text{A}_4\text{D}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg, a D to jeden z pierwiastków grupy Al, Ga; $(2\text{AO}^*0,84\text{ P}_2\text{O}_5^*0,16\text{ B}_2\text{O}_3):\text{Eu}^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg; $\text{AD}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg, a D to jeden z pierwiastków grupy Al, Ga; $\text{A}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg; $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_8^*2\text{ACl}_2:\text{Eu}^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg.

W literaturze naukowej opisano przezroczystą ceramikę otrzymaną przez sprasowanie krzemianu o wzorze $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ domieszkowanego jonami Ce (Yiqiang Shen, Rui Chen, Gagik G. Gurzadyan, Jinling Xu, Handong Sun, Khiam Aik Khor, Zhili Dong, M. G. Zuev, A. M. Karpov, A. S. Shkvarin, *Optical Materials* 34 (2012) 1155). Luminofor ten wykazuje emisję w obszarze niebieskim widma przy wzbudzeniu w zakresie UV. Otrzymany przez nas nanokrystaliczny luminofor będący krzemianem itrowo wapniowym (strontowym) $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ domieszkowany jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} wykazuje inne właściwości spektroskopowe. W zależności od stężenia poszczególnych jonów luminofor wykazuje szerokopasmową emisję o czerwonej lub białej barwie. Emisja z jonów Ce^{3+} w tym luminoforze występuje w obszarze niebieskim i zielonym widma (inaczej niż dla ceramiki cytowanej wyżej) a emisja z jonów Mn^{2+} w obszarze czerwonym jako efekt transferu energii od jonów Ce^{3+} . W związku z tym luminofor wykazuje szerokie pasmo absorpcyjne w obszarze UV dostępne dla LED operujących w bliskim ultrafiolecie.

Istotą przedstawianego wynalazku jest luminofor składający się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strontu $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oraz domieszki w postaci jonów Ce^{3+} i Mn^{2+} o zawartości Mn^{2+} w zakresie $0,01 \leq x \leq 0,15$ w odniesieniu do Ca (Sr) i zawartości Ce^{3+} w zakresie $0,00025 \leq y \leq 0,0125$ w odniesieniu do Y ($(\text{Ca,Sr})_{2(1-x)}\text{Mn}_{2x}\text{Y}_{8(1-y)}\text{Ce}_{8y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) oraz sposób wytwarzania luminoforu składającego się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strontu $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oraz domieszek Ce^{3+} i Mn^{2+} o zawartości Mn^{2+} w zakresie $0,01 \leq x \leq 0,15$ w odniesieniu do Ca (Sr) i zawartości Ce^{3+} w zakresie $0,00025 \leq y \leq 0,0125$ w odniesieniu do Y ($(\text{Ca,Sr})_{2(1-x)}\text{Mn}_{2x}\text{Y}_{8(1-y)}\text{Ce}_{8y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) polegający na rozpuszczeniu w wodzie azotanu wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) lub azotanu strontu ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), azotanu itru ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), azotanu ceru ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i azotanu manganu ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) oraz dodaniu do tego roztworu tetraetyloortokrzemianu (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), alkoholu etylowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) oraz kwasu azotowego (HNO_3) do pH = 2. Otrzymany roztwór mieszamy, korzystnie mieszadłem magnetycznym, przez 0,5-2 h do powstania jednorodnego zolu. Po około 10-14 h zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 80°C przez 5-10 h, a następnie w temperaturze 150°C przez 2-3 h. Otrzymany suchy żel uciera się w młynku i wygrzewa przez 3-5 h w atmosferze redukującej (azot + wodór) w temperaturze 1000°C, korzystnie w temperaturze od 1000°C do 1200°C.

Najważniejszą zaletą przedstawianego wynalazku jest fakt, że pojedynczy luminofor może emitować białe światło wynikające z jednoczesnej szerokopasmowej emisji z jonów Ce^{3+} w zakresie 380-575 nm i z jonów Mn^{2+} w zakresie 525-675 nm. Energia wzbudzenia przejmowana jest przez jony Ce^{3+} , które następnie częściowo ją wypromieniowują (emisja w obszarze niebieskim i zielonym widma), a częściowo przekazują do jonów Mn^{2+} , z których zachodzi emisja w obszarze czerwonym widma. Białe światło jako wynik szerokopasmowych emisji w całym obszarze widzialnym powinien charakteryzować się wysokim CRI. Dla innego stosunku stężeń jonów domieszkowanych transfer energii może być bardziej wydajny i emisja zachodzi głównie z jonów Mn^{2+} . Taka emisja może być uzupełnieniem emisji wielu luminoforów, których barwa wykazuje niedobór komponentu czerwonego, a więc niski CRI. Kolejnym bardzo ważnym atutem odkrytego luminoforu jest fakt, że jego wytwarzanie jest

niedrogie. W jego skład wchodzi bardzo tanie pierwiastki, takie jak wapń (stront), krzem i mangan oraz stosunkowo niedrogie jak itr i cer. Dodatkowo ten ostatni stosowany jest tylko w postaci niewielkiej ilościowo domieszki. Temperatura 1000°C, w której krystalizuje materiał luminoforu jest dużo niższa od stosowanej konwencjonalnie (1400°C).

Niniejszy opis został wzbogacony o przykłady materiałów luminescencyjnych emitujących światło białe lub czerwone tworzonych na bazie matrycy $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ domieszkowanej parą jonów Mn^{2+} i Ce^{3+} . Prezentowane kompozycje oraz sposoby otrzymywania tych materiałów służą jedynie zobrazowaniu przedmiotowego rozwiązania i nie powinny być uznane za ograniczające zakres ochrony patentowej.

Przykład 1

Luminofor według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia lub strontu, $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oraz domieszki Mn^{2+} i Ce^{3+} o zawartości 10% Mn w odniesieniu do Ca (Sr) i 1,25% Ce^{3+} w odniesieniu do Y $(\text{Ca},\text{Sr})_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Y}_{7,9}\text{Ce}_{0,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 4,37380 g azotanu wapnia $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ lub 3,91969 g azotanu strontu $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$, 0,51653 g azotanu manganu $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, 28,13150 g azotanu itru $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ i 0,44678 g azotanu ceru $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ rozpuszcza się w wodzie oraz dodaje do tego roztworu 12 ml tetraetyloortokrzemianu (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) i 12 ml alkoholu etylowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) oraz kwasu azotowego (HNO_3) do pH = 2. Otrzymany roztwór mieszamy, korzystnie mieszadłem magnetycznym, przez 0,5-2 h do powstania jednorodnego zolu. Po około 10-14 h zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 80°C przez 5-10 h, a następnie w temperaturze 150°C przez 2-3 h. Otrzymany suchy żel uciera się w moździerzu i wygrzewa przez 3-5 h w atmosferze redukującej (azot + wodór) w temperaturze 1000°C, korzystnie w temperaturze od 1000°C do 1200°C. Otrzymany w ten sposób produkt jest jasnoszarym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób charakteryzuje się tym, że po wzbudzeniu promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali 330 nm emituje światło czerwone z maksimum pasma przy około 590 nm związanym z przejściem ${}^4\text{G} \rightarrow {}^6\text{S}$ w jonie Mn^{2+} , zabronionym ze względu na symetrię (przejście typu $d \rightarrow d$), jak pokazuje rysunek 1. Duża intensywność tej emisji jest skutkiem transferu energii od jonów Ce^{3+} , które absorbują promieniowanie wzbudzające poprzez dozwolone przejście absorpcyjne typu $4f \rightarrow 5d$. Dwa słabe pasma w obszarze spektralnym 400-525 nm odpowiadają emisji z jonów Ce^{3+} . Emisja z jonów Mn^{2+} w krzemianie strontu, $\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Y}_{7,9}\text{Ce}_{0,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ jest przesunięta o kilka nanometrów w stronę dłuższych fal w stosunku do krzemianu wapnia, a pasma związane z emisją Ce^{3+} mają nieco inny stosunek intensywności. Widma wzbudzenia emisji Mn^{2+} (w obecności Ce^{3+}) wykazują obecność intensywnych i szerokich pasm absorpcyjnych jonów Ce^{3+} (rysunek 2), co świadczy o transferze energii $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Widmo wzbudzenia emisji jonów Mn^{2+} w krzemianie strontu, $\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Y}_{7,9}\text{Ce}_{0,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, jest przesunięte o kilka nanometrów w stronę dłuższych fal w stosunku do krzemianu wapnia. Na rysunku 2 przedstawiono również widmo wzbudzenia emisji Mn^{2+} w nieobecności jonów Ce^{3+} . Pokazuje ono, że pasma absorpcyjne obu jonów domieszki nakładają się dając możliwość wydajnego między jonowego transferu energii. Pasma absorpcyjne jonów Ce^{3+} położone są w zakresie 250-375 nm, czyli obszarze operowania diod bliskiego ultrafioletu typu InGaN.

Przykład 1 pokazuje, że luminofor $(\text{Ca},\text{Sr})_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Y}_{7,9}\text{Ce}_{0,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ wykazuje intensywną szerokopasmową emisję w obszarze czerwonym widma przy wzbudzeniu w zakresie bliskiego ultrafioletu.

Ponieważ widma jonów Ce^{3+} i Mn^{2+} w krzemianach wapnia i strontu różnią się tylko nieznacznie, w dalszej części właściwości spektroskopowe próbek o różnym stężeniu jonów domieszki będą zilustrowane widmami dla matrycy strontowej, $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Przykład 2

Luminofor według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia lub strontu, $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oraz domieszki Mn^{2+} i Ce^{3+} o zawartości 5% Mn^{2+} w odniesieniu do Ca (Sr) i 0,5% Ce^{3+} w odniesieniu do Y $(\text{Ca},\text{Sr})_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Y}_{7,96}\text{Ce}_{0,04}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 4,61682 g azotanu wapnia $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ lub 4,13745 g azotanu strontu $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$, 0,25827 g azotanu manganu $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, 28,34515 g azotanu itru $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ i 0,17871 g azotanu ceru $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ rozpuszcza się w wodzie oraz dodaje do tego roztworu 12 ml alkoholu etylowego oraz kwasu azotowego (HNO_3) do pH = 2. Otrzymany roztwór mieszamy, korzystnie mieszadłem magnetycznym, przez 0,5-2 h do powstania jednorodnego zolu. Po około 10-14 h zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 80°C przez 5-10 h, a następnie w temperaturze 150°C przez 2-3 h. Otrzymany suchy żel uciera się w moździerzu i wygrzewa

przez 3-5 h w atmosferze redukującej (azot + wodór) w temperaturze 1000°C, korzystnie w temperaturze od 1000°C do 1200°C. Otrzymany w ten sposób produkt jest bladoszarym proszkiem.

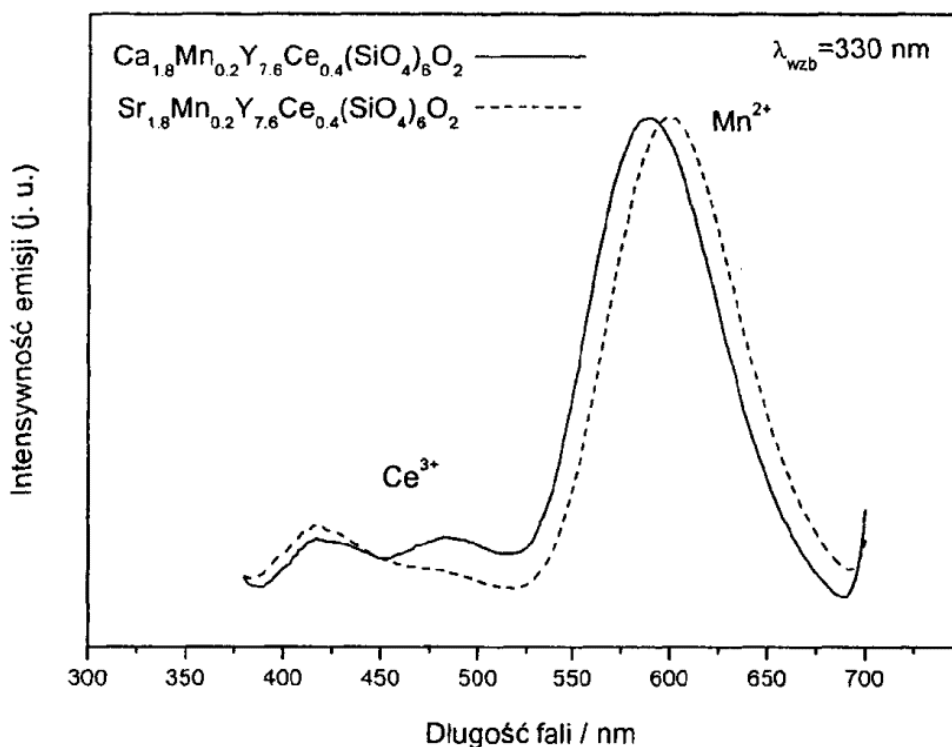
Luminofor otrzymany w ten sposób wzbudzony linią 330 nm charakteryzuje się widmem emisyjnym złożonym z trzech pasm o tych samych położeniach jak dla luminoforu z przykładu 1, lecz o innych stosunkach intensywności, jak pokazuje rysunek 3. Zmiana stosunku molowego obu składników domieszki (Ce^{3+}/Mn^{2+}) ogranicza wydajność transferu energii $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ skutkując bardziej intensywną emisją z jonów Ce^{3+} . Przykład ten pokazuje, że zmieniając stosunek molowy jonów domieszki możemy doprowadzić do zrównoważonej emisji z obu jonów i w rezultacie otrzymać emisję białej barwy.

Przykład 3

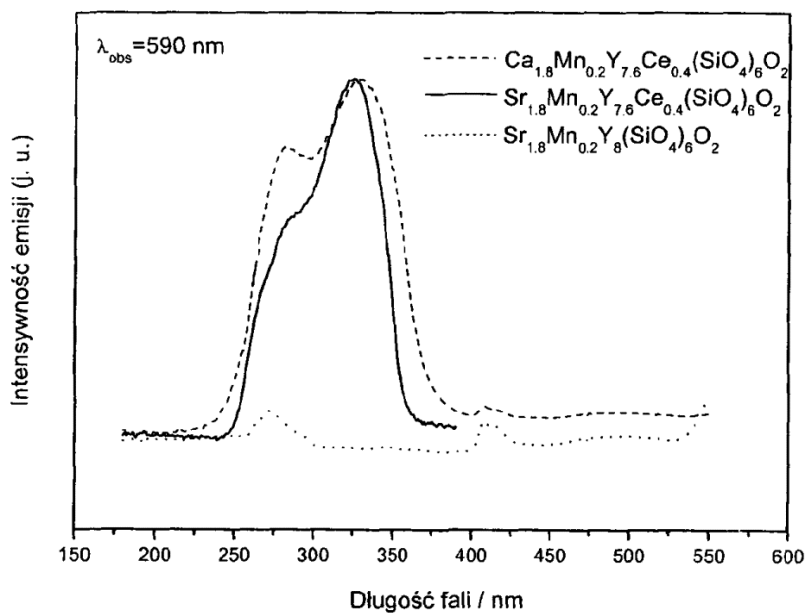
Luminofor według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia lub strontu, $(Ca,Sr)_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ oraz domieszki Mn^{2+} i Ce^{3+} o zawartości 5% Mn^{2+} w odniesieniu do Ca (Sr) i 0,25% Ce^{3+} w odniesieniu do Y (Ca,Sr)_{1,9}Mn_{0,1}Y_{7,96}Ce_{0,02}(SiO₄)₆O₂. Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 4,61682 g azotanu wapnia ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) lub 4,13745 g azotanu strontu ($Sr(NO_3)_2$), 0,25827 g azotanu manganu ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), 28,41637 g azotanu itru ($Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$) i 0,08936 g azotanu ceru ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) rozpuszcza się w wodzie oraz dodaje do tego roztworu 12 ml alkoholu etylowego oraz kwasu azotowego (HNO_3) do pH = 2. Otrzymany roztwór mieszamy, korzystnie mieszadłem magnetycznym, przez 0,5-2 h do powstania jednorodnego zolu. Po około 10-14 h zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 80°C przez 5-10 h, a następnie w temperaturze 150°C przez 2-3 h. Otrzymany suchy żel uciera się w moździerzu i wygrzewa przez 3-5 h w atmosferze redukującej (azot + wodór) w temperaturze 1000°C, korzystnie w temperaturze od 1000°C do 1200°C. Otrzymany w ten sposób produkt jest bladoszarym proszkiem. Luminofor otrzymany w ten sposób charakteryzuje się tym, że po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 330 nm emituje promieniowanie o barwie zimno białej. Dla zadanego stosunku molowego jonów domieszki efektywność transferu energii $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ ulega dalszemu obniżeniu, co powoduje, że pasma emisyjne jonów Ce^{3+} dominują, podwyższając temperaturę barwową emisji.

Przykład ten pokazuje, że dla innego stosunku molowego jonów domieszki emisja luminoforu jest zdominowana przez pasma Ce^{3+} . W tym przypadku barwa emisji jest zimno biała.

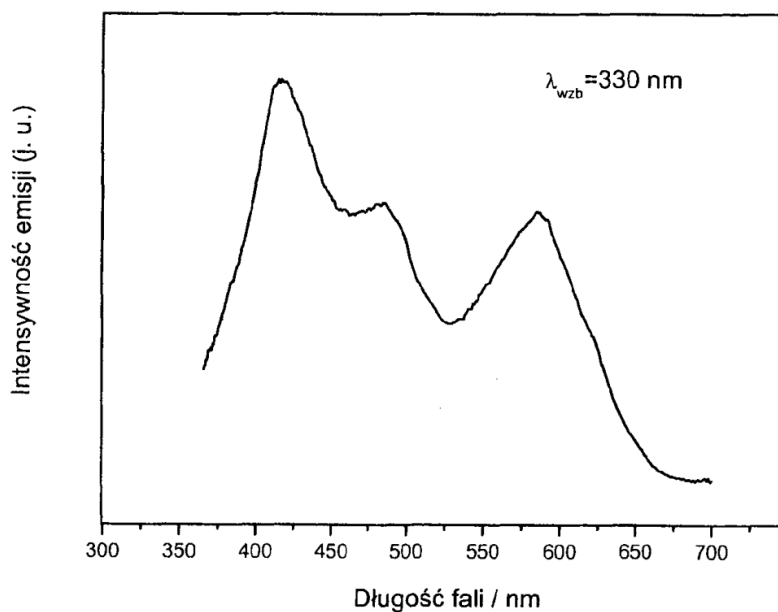
Przykłady wynalazków zilustrowane są na poniższych rysunkach.



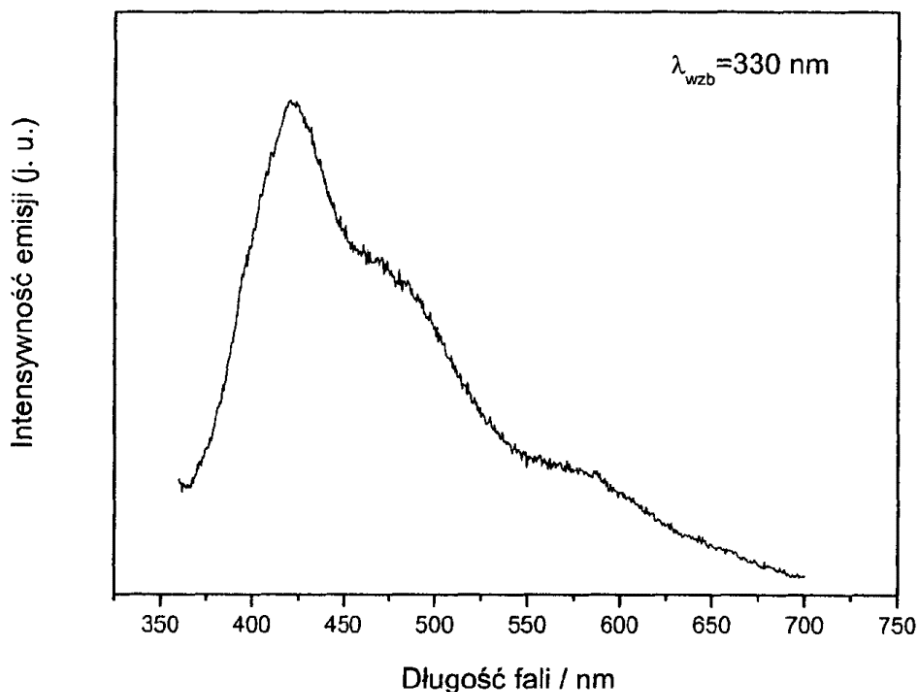
Rys. 1. Widma emisji proszków $Ca_{1,8}Mn_{0,2}Y_{7,6}Ce_{0,4}(SiO_4)_6O_2$ i $Sr_{1,8}Mn_{0,2}Y_{7,6}Ce_{0,1}(SiO_4)_6O_2$ syntetyzowanych w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 , $\lambda_{wzb} = 330$ nm.



Rys. 2. Widma wzbudzenia proszków $\text{Ca}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Y}_{7.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Y}_{7.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ i $\text{Ca}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ syntetyzowanych w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 , $\lambda_{\text{obs}} = 590 \text{ nm}$.



Rys. 3. Widmo emisji proszku $\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Y}_{7.96}\text{Ce}_{0.04}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ syntetyzowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 , $\lambda_{\text{wzb}} = 330 \text{ nm}$.



Rys. 4. Widmo emisji proszku $\text{Sr}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Y}_{7,98}\text{Ce}_{0,02}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ syntetyzowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 , $\lambda_{\text{wzb}} = 330 \text{ nm}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Luminofor składający się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strontu, $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oraz domieszki w postaci jonów Ce^{2+} i Mn^{3+} o zawartości Mn^{2+} w zakresie $0,01 \leq x \leq 0,15$ w odniesieniu do Ca (Sr) i zawartości Ce^{2+} w zakresie $0,00025 \leq y \leq 0,0125$ w odniesieniu do Y, $((\text{Ca},\text{Sr})_{2(1-x)}\text{Mn}_{2x}\text{Y}_{8(1-y)}\text{Ce}_{8y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$.

2. Sposób wytwarzania luminoforu składającego się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strontu, $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oraz domieszki w postaci jonów Ce^{2+} i Mn^{3+} o zawartości Mn^{2+} w zakresie $0,01 \leq x \leq 0,15$ w odniesieniu do Ca (Sr) i zawartości Ce^{2+} w zakresie $0,00025 \leq y \leq 0,0125$ w odniesieniu do Y, $((\text{Ca},\text{Sr})_{2(1-x)}\text{Mn}_{2x}\text{Y}_{8(1-y)}\text{Ce}_{8y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$, **znamienny tym**, że azotany wapnia $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ lub strontu $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$, itru $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, ceru $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ i manganu $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ rozpuszcza się w wodzie i dodaje do tego roztworu tetraetyloortokrzemian (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) oraz kwas azotowy (HNO_3) do pH = 2, otrzymany roztwór miesza się, korzystnie mieszadłem magnetycznym, przez 0,5-2 h do powstania jednorodnego zolu; po około 10-14 h zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 80°C przez 5-10 h, a następnie w temperaturze 150°C przez 2-3 h; otrzymany suchy żel uciera się w moździerzu i wygrzewa przez 3-5 h w atmosferze redukującej (azot + wodór) w temperaturze 1000°C , korzystnie w temperaturze od 1000°C do 1200°C .