

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220075**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **399864**

(51) Int.Cl.
C09K 11/79 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **09.07.2012**

(54)

Luminofor i sposób jego otrzymywania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.01.2014 BUP 02/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.08.2015 WUP 08/15

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Wrocławski, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JERZY SOKOLNICKI, Wrocław, PL
EUGENIUSZ ZYCH, Wrocław, PL

PL 220075 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest luminofor emitujący zielone, żółte lub czerwone światło przy wzbudzeniu w zakresie UV/Vis 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 Cees 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 koloru. 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:

Tsai Chi-Reui i współpracownicy (U.S. Pat. No. 2011298358, A1) zaproponowali wLED zbudowaną z luminoforu o ogólnym wzorze $x\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}y\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{CePrEuTb}$, 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.

Hsu Wei-Jen (U.S. Pat. No. 20060279196 A1) proponuje wLED zawierającą jeden z luminoforów o ogólnym wzorze $(\text{Ca,Sr,Ba})_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$, który jest pobudzany w zakresie 285–490 nm. Białe światło można otrzymać na wiele sposobów zmieniając metal alkaliczny, ziemie rzadką i długość fali wzbudzającej.

Kim Tae-Gon i współpracownicy Kim Tae-Gon, Kim Tae-Hyung i Im Seung-Jae, U.S. Pat. No 20100903900 A1) proponują białą diodę na bazie azotkowego luminoforu o ogólnym wzorze $\text{M}_{1a-z}\text{Ce}_z\text{M}_{2b-x}\text{M}_{3x}\text{N}_{c-y}\text{O}_y$, gdzie M1 jest przynajmniej jednym metalem z grupy: Sc³⁺, Lu³⁺, La³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺, Dy³⁺, Eu³⁺, and 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 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. 2009629599) proponują urządzenie złożone ze źródła wzbudzenia operującego w bliskim ultrafiolecie (380–420 nm) i półprzewodnikowych nanoluminoforów. Emitowane światło ma białą barwę o temperaturze barwowej z następujących zakresów 2,725±145 K; 3,045±175 K; 3,465±245 K; 3,985±275 K, 4,503±243 K, 5,028±283 K, 5,665±355 K, i 6,530±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. 8029699B2, 2011) proponują wLED na bazie luminoforu aktywowanego Ce^{3+} o ogólnym wzorze $(\Sigma Ln)_3Al_{5-x-y}Li_{y/3}Mg_{x/2}Si_{(x/2+2y/3)}F_{q/2}O_{12-q}N_{q/2}$, emitującego pomarańczowożółte światło, oraz diody InGaN (440–475 nm). Otrzymane białe światło ma temperaturę barwową $2800 \leq T \leq 5500$ K.

Duan Cheng-Jun i Roesler Sven (Eur. Pat. WO2012055729 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. 6504179B1, 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 Ce^{3+} , np. $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ (TbAG:Ce). Luminoforem emitującym światło zielone jest chlorokrzemian magnezu i wapnia domieszkowany europem (określony w w.w. patencie jako CSEu), $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ lub $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$.

Bogner i współpracownicy (G. Bogner, Ir G. Botty, B. Braune, H. T. Hintzen, J. W. H. van Krevel, G. Waitl, U.S. Pat. No. 6649946B2, 2003) proponują białą diodę zbudowaną z półprzewodnikowej diody emitującej promieniowanie o długości fali 450 nm i mieszaniny luminoforów emitujących światło od żółtego do czerwonego. Matryce luminoforów mają skład $M_xSi_yN_z$, gdzie M oznacza przynajmniej jeden pierwiastek z grupy Ca, Sr, Ba. Luminofory domieszkowane są europem. Jednym z przykładowych związków z tej grupy jest $Sr_2Si_5Ng:Eu^{2+}$.

Mueller-Mach i współpracownicy (R. B. Mueller-Mach, G. O. Mueller, T. Justel, P. Schmidt, U. S. Pat. No. 6680569B2, 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+} , $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Luminoforami emitującymi światło czerwone mogą być $Y_3Al_5O_{12}:Pr$, $SrS:Eu$ lub $(Sr,Ba,Ca)_2Si_5Ng:Eu^{2+}$.

Srivastava i współpracownicy (A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, U. S. Pat. No. 7015510B2, 2006) proponują białą diodę zbudowaną z diody emitującej promieniowanie UV lub fioletowe ($\lambda = 360-420$ nm) i mieszaniny luminoforów emitujących światło zielone i żółte. Jako żółty luminofor stosuje się $A_2P_2O_7/A_3P_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}$, gdzie A oznacza przynajmniej jeden z następujących metali: Sr, Ca, Ba lub Mg. Natomiast zielony luminofor to jeden z następujących związków: $A_4D_{14}O_{25}:Eu^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg, a D to jeden z pierwiastków grupy Al, Ga; $(2AO \cdot 0.84 P_2O_5 \cdot 0.16 B_2O_3):Eu^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg; $AD_8O_{13}:Eu^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg, a D to jeden z pierwiastków grupy Al, Ga; $A_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg; $A_2Si_3O_8 \cdot 2ACl_2:Eu^{2+}$, gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg.

W literaturze naukowej opisano luminofory otrzymane przez domieszkowanie jonami europu krzemianu o wzorze $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ lub $Sr_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ (M. Yu, J. Lin, S.B. Wang, *J. Alloys and Compds*, 344 (2002) 212, M.G. Zuev, A.M. Karpov, A.S. Shkvarin, *J. Solid State Chemistry* 184 (2011) 52, Bing Yan, Lei Zhou, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 1768). W związkach tych jony europu występują na 3+ stopniu utlenienia i wykazują wąskopasmową emisję w obszarze czerwonym widma (580-720) nm. Intensywne pasmo absorpcyjne znajduje się przy 250 nm, a więc poza obszarem wzbudzenia wykorzystywanym w technice LED. Przedstawiony wynalazek dotyczy luminoforu, który zawiera jony europu na 2+ stopniu utlenienia, których szerokopasmowa emisja pokrywa zakres spektralny

450–650 nm. Taki luminofor, w przeciwieństwie do luminoforu zawierającego Eu^{2+} , z powodzeniem może znaleźć zastosowanie w diodach typu LED, gdyż pasma absorpcyjne jonów Eu^{2+} (300–500 nm) idealnie pasują do emisji diody InGaN (455–465 nm).

Niebieskie światło diody wzbudzającej uzupełnia światło luminoforu do białej barwy.

Istotą przedstawianego wynalazku jest luminofor składający się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strątu, $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, oraz domieszki w postaci jonów Eu^{2+} i Eu^{3+} , o łącznej zawartości w zakresie $0.001 \leq x \leq 0.1$ w odniesieniu do Ca lub Sr ($(\text{Ca,Sr})_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) oraz sposób wytwarzania luminoforu składającego się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strątu, $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, oraz domieszek Eu^{2+} i Eu^{3+} o łącznej zawartości w zakresie $0.001 \leq x \leq 0.1$ w odniesieniu do Ca (Sr) ($(\text{Ca,Sr})_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) polegający na rozpuszczeniu w wodzie azotanu wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) lub azotanu strątu ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), azotanu itru ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i azotanu europu ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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 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.

Najważniejszą zaletą przedstawianego wynalazku jest fakt, że pojedynczy luminofor może emitować żółte światło wynikające z szerokopasmowej emisji dwóch centrów Eu^{2+} w zakresie 450–650 nm, które po uzupełnieniu światłem niebieskim diody wzbudzającej daje białą emisję o charakterystyce zbliżonej do naturalnego światła słonecznego. Emisja tego luminoforu pozbawiona jest wady wyżej omówionych komercyjnych luminoforów (YAG:Ce³⁺ i $(\text{Sr,Ba})_2\text{SiO}_4$) polegającej na niskim udziale komponentu czerwonego w widmie emisyjnym. Luminofor będący przedmiotem wynalazku wykazuje w obszarze czerwonym widma intensywną szerokopasmową emisję. Źródła światła o takiej charakterystyce emisji mają CRI powyżej 90, czyli nadają się do oświetlenia wewnętrznych. Szerokie pasmo wzbudzenia (300–500 nm) pozwala pobudzać luminofor różnymi źródłami światła uzyskując światło o barwie od zielonej do czerwonej. Kolejnym bardzo ważnym atutem odkrytego luminoforu jest fakt, że jego wytwarzanie jest niedrogię. W jego skład wchodzi bardzo tanie pierwiastki, takie jak wapń (strątu) i krzem oraz stosunkowo niedrogię jak itr i europ. Dodatkowo ten ostatni stosowany jest tylko w postaci niewielkiej ilościowo domieszki. Niebagatelny wpływ na obniżenie kosztów wytworzenia luminoforu ma fakt, że materiał jest aktywowany tylko jednym rodzajem jonu lantanowca (europem). 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 tworzonych na bazie matrycy, $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, domieszkowanej parą jonów Eu^{2+} i Eu^{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 strątu, $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, oraz domieszki Eu^{2+} i Eu^{3+} o łącznej zawartości 1% w odniesieniu do Ca (Sr) $(\text{Ca,Sr})_{1.998}\text{Eu}_{0.002}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 4.85495 g azotanu wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) lub 4.35085 g azotanu strątu ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 28.48759 g azotanu itru ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i 0.00917 g azotanu europu ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) rozpuszcza się w wodzie i dodaje do tego roztworu 12 ml tetraetyloortokrzemianu (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), 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 0.52 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 jasnożółtym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób charakteryzuje się tym, że po wzbudzeniu promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali 360 nm emituje światło zielone z maksimum pasma przy 500 nm związane z dozwolonym przejściem $5d \rightarrow 4f$ w jonie Eu^{2+} . Wąskie, słabe pasmo przy około 614 nm jest emisją typu $4f \rightarrow 4f$ Eu^{3+} . Wzbudzenie w obszarze 380–400 nm wywołuje żółtą

emisję w postaci dwóch nałożonych na siebie pasm z maksimumami przy 500 nm i 550 nm, pokrywających zakres 450–650 nm. W obszarze 575–720 nm występują ostre pasma związane z emisją Eu^{3+} . Stosunek intensywności obu szerokich pasm zależy od linii wzbudzenia, jak pokazuje Rysunek 1. Wzbudzenie w obszarze 400–500 nm prowadzi do barwy czerwonej w różnych odcieniach, gdyż składowa z maksimum przy 500 nm jest wtedy słabiej pobudzana.

Przykład 1 pokazuje, że w luminoforze $(\text{Ca,Sr})_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ można wykreować emisję o barwie od zielonej do czerwonej przez żółtą poprzez odpowiedni dobór linii wzbudzenia.

Przykład 2

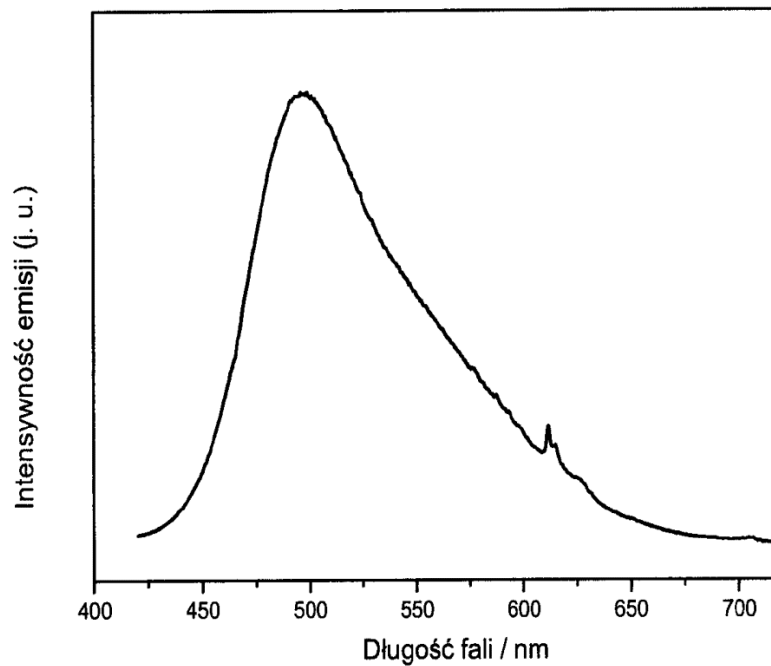
Luminofor według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia lub strątu, $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, oraz domieszek Eu^{2+} i Eu^{3+} o łącznej zawartości 1% w odniesieniu do Ca (Sr) $(\text{Ca,Sr})_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Materiał powyższy wytwarza się europu $(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ rozpuszcza się w wodzie i dodaje do tego roztworu 12 ml tetraetyloortokrzemianu (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), 12 ml alkoholu etylowego (w następujący sposób: 4.81121 g azotanu wapnia $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ lub 4.31165 g azotanu strątu $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$, 28.48759 g azotanu itru $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ i 0.09179 g azotanu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) oraz kwasu azotowego (HNO_3) do pH=2. Otrzymany roztwór mieszamy, korzystnie mieszadłem magnetycznym, przez 0.52 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 jasnożółtym proszkiem.

Luminofor otrzymany w ten sposób wykazuje takie same właściwości spektroskopowe jak luminofor zawierający 0.1% jonów aktywnych pod względem położenia pasm i ich stosunków intensywności i jednocześnie większą intensywność emisji. Przykład ten pokazuje, że dziesięciokrotne zwiększenie stężenia domieszki aktywnej nie zmienia właściwości optycznych luminoforu (widma takie same jak dla przykładu 1). Zwiększa się natomiast intensywność emisji.

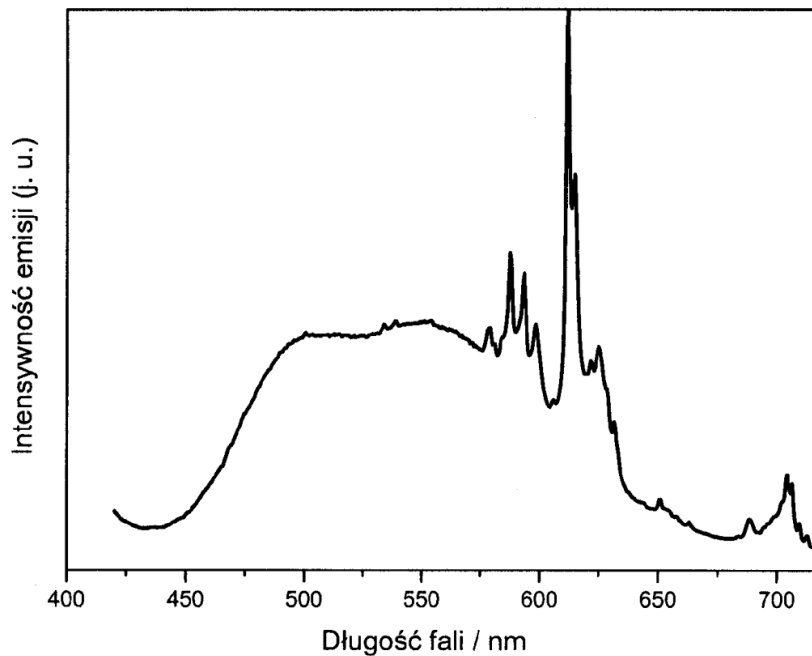
Przykład 3

Luminofor według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia lub strątu, $(\text{Ca,Sr})_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, oraz domieszek Eu^{2+} i Eu^{3+} o łącznej zawartości 10% w odniesieniu do Ca (Sr) $(\text{Ca,Sr})_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób; 4.37383 g azotanu wapnia $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ lub 3.91968 g azotanu strątu $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$, 28.48759 g azotanu itru $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ i 0.82537 g azotanu europu $(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ rozpuszcza się w wodzie i dodaje do tego roztworu 12 ml tetraetyloortokrzemianu (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), 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 jasnożółtym proszkiem. Luminofor otrzymany w ten sposób charakteryzuje się tym, że po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 360 nm emituje promieniowanie o barwie jasnoczerwonej a po wzbudzeniu linią 395 nm promieniowanie o barwie czerwonej. Odpowiednie widma przedstawia Rysunek 5. Właściwości emisyjne luminoforu o relatywnie dużej koncentracji domieszki aktywnej ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$) różnią się od tych dla luminoforu o niskiej koncentracji aktywatora. Wynika to z transferu energii między jonami domieszki, który pojawia się, gdy koncentracja rośnie. W tej sytuacji Eu^{2+} przekazuje część zaabsorbowanej energii na poziomy 4f jonu Eu^{3+} , co skutkuje inną barwą emisji w stosunku do luminoforu, gdzie transfer energii nie występuje. Widma wzbudzenia emisji (Rysunek 6) potwierdzają występowanie transferu energii między jonami. Maksimum pasma wzbudzenia dla dwóch linii monitorowania (500 i 550 nm) jest takie samo. Transfer energii pojawia się dla koncentracji jonów europu wyższej niż 5%.

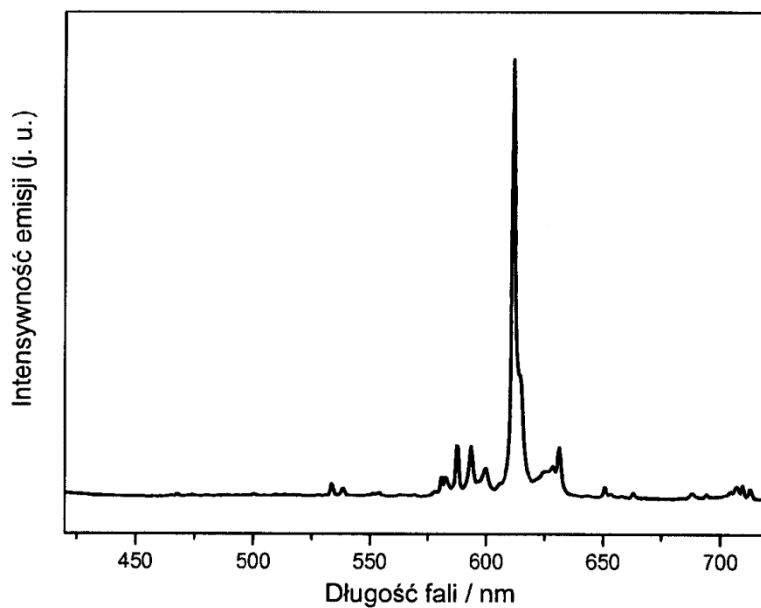
Przykłady wynalazków zilustrowane są na poniższych rysunkach:



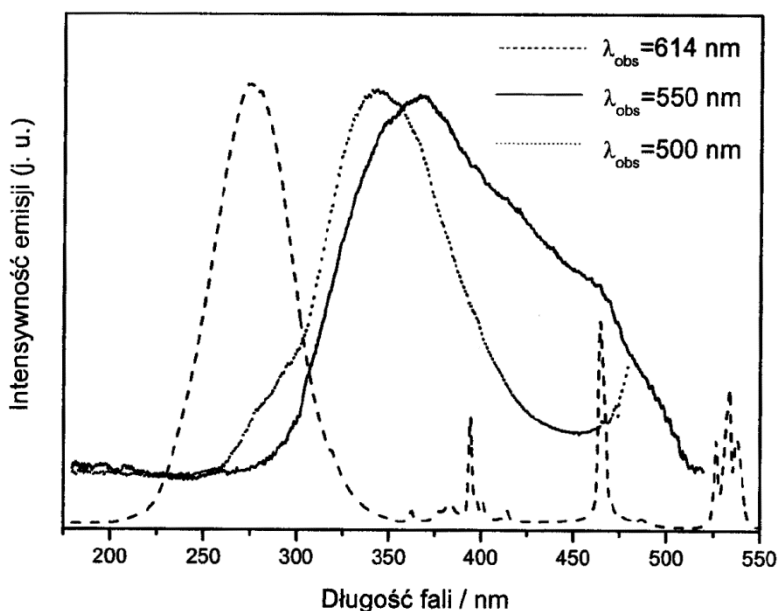
Rys. 1. Widmo emisji proszku $(\text{Ca,Sr})_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 , $\lambda_{\text{wzb}} = 360$ nm.



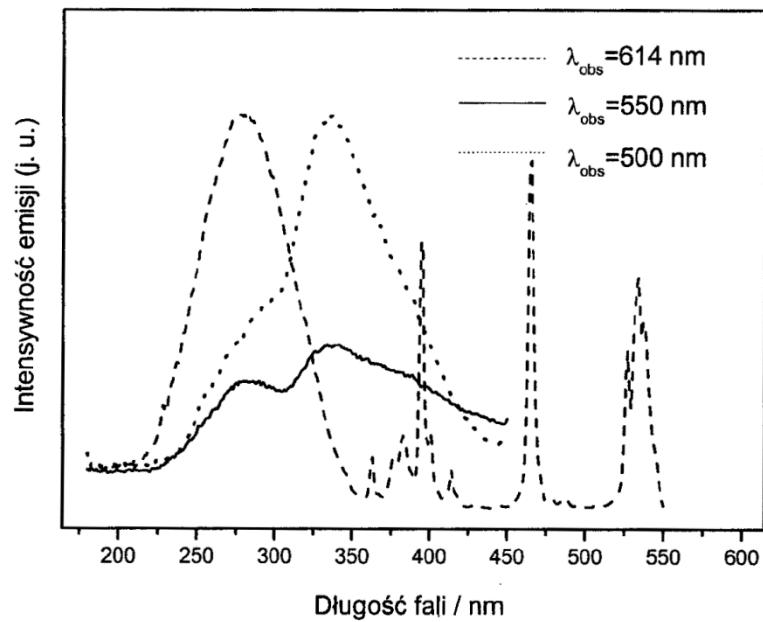
Rys. 2. Widmo emisji proszku $(\text{Ca,Sr})_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 , $\lambda_{\text{wzb}} = 395$ nm.



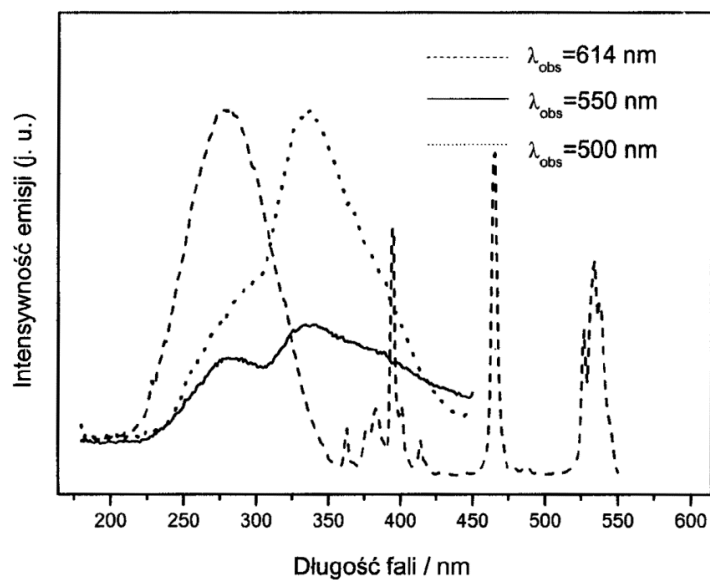
Rys. 3. Widmo emisji proszku $(\text{Ca,Sr})_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 , $\lambda_{\text{wzb}}=250$ nm.



Rys. 4. Widma wzbudzenia emisji proszku $(\text{Ca,Sr})_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 dla różnych linii monitorowania.



Rys. 5. Widma wzbudzenia emisji proszku $(Ca,Sr)_{1.8}Eu_{0.2}Y_8(SiO_4)_6O_2$ syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 dla różnych linii monitorowania.



Rys. 6. Widma wzbudzenia emisji proszku $(Ca,Sr)_{1.8}Eu_{0.2}Y_8(SiO_4)_6O_2$ syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z H_2 i N_2 dla różnych linii monitorowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Luminofor składający się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strątu, $(Ca,Sr)_2Y_8(SiO_4)_6O_2$, oraz domieszek Eu^{2+} i Eu^{3+} o łącznej zawartości w zakresie $0.001 \leq x \leq 0.1$ w odniesieniu do Ca lub Sr, $(Ca,Sr)_{2(1-x)}Eu_{2x}Y_8(SiO_4)_6O_2$.

2. Sposób wytwarzania luminoforu składającego się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia lub strątu, $(Ca,Sr)_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ oraz domieszek Eu^{2+} i Eu^{3+} , o łącznej zawartości w zakresie $0.001 \leq x \leq 0.1$ w odniesieniu do Ca lub Sr ($(Ca,Sr)_{2(1-x)}Eu_{2x}Y_8(SiO_4)_6O_2$), **znamienny tym**, że azotany wapnia ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) lub strątu ($Sr(NO_3)_2$), itru ($Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$) i europu ($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) rozpuszcza się w wodzie i dodaje do tego roztworu tetraetyloortokrzemian (TEOS, $Si(C_2H_5O)_4$), alkohol etylowy (C_2H_5OH) 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 moździerz i wygrzewa przez 3–5 h w atmosferze redukującej (azot + wodór) w temperaturze 1000°C, korzystnie w temperaturze od 1000°C do 1200°C.

