

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **216169**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394669**

(51) Int.Cl.

**C09K 11/79 (2006.01)**

**C09K 11/59 (2006.01)**

**C09K 11/08 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **26.04.2011**

(54)

**Luminofor i sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**05.11.2012 BUP 23/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2014 WUP 03/14**

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet Wrocławski, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EUGENIUSZ ZYCH, Wrocław, PL**

**ANNA DOBROWOLSKA, Chojnów, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Drozd-Rudnicka**

**PL 216169 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest luminofor emitujący białe światło przy wzbudzeniu w zakresie bliskiego nadfioletu do wykorzystania w systemach oświetleniowych, takich jak na przykład białe diody (diody emitujące białe światło) oraz sposób jego otrzymywania.

Diody emitujące białe światło są obecnie najpoważniej rozważane jako zamienniki żarówek (wolframowych i energooszczędnych) oraz świetlówek. Są znacznie bardziej wydajne energetycznie, nie zawierają toksycznej rtęci, a czas ich życia jest znacznie dłuższy.

Białe światło powstaje w wyniku superpozycji promieniowania o różnych zakresach energii pokrywających widmo światła widzialnego, to jest z zakresu 400-700 nm. Zakres największej czułości ludzkiego oka wypada w przedziale 450-650 nm. Do wytworzenia białego światła potrzeba więc źródeł promieniowania o komplementarnych zakresach energii wymieszanych w odpowiednich proporcjach.

Zasadę addytywnego mieszania barw przedstawia Figura 1.

Znanych jest kilka sposobów na skonstruowanie diody emitującej białe światło, w tym cztery główne:

Addytywne mieszanie barw emitowanych przez trzy niezależne diody, niebieską, zieloną i czerwoną.

Sprzężenie niebieskiej diody LED i luminoforu emitującego światło żółte (metoda hybrydowa).

Sprzężenie niebieskiej diody LED i luminoforów emitujących światło żółte, zielone i czerwone (zmodyfikowana metoda hybrydowa).

Sprzężenie diody ultrafioletowej z luminoforem lub mieszaniną luminoforów emitujących światło niebieskie, zielone i czerwone.

Metody wykorzystujące luminofory są najefektywniejsze i obecnie najczęściej stosowane. W praktyce najpowszechniej stosowana biała dioda zbudowana jest z półprzewodnikowej diody na bazie InGaN emitującej promieniowanie o długości fali 450 nm (światło niebieskie) i luminoforu o wzorze  $Y_3Al_5O_{12}$  aktywowanego jonami  $Ce^{3+}$ , dalej oznaczanego jako YAG:Ce (Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, T. Moriguchi, U. S. Pat. Nr 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; S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto and M. Nakatsuka, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **1** (2009) 012031, doi: 10.1088/1757-8981-1/1/012031; M. L. Saladino, A. Zanutto, D. C. Martino, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, Langmuir **26** (16) (2010) 13442-13449). Niebieskie światło emitowane przez diodę jest częściowo pochłaniane przez luminofor YAG:Ce i wywołuje żółtą luminescencję jonów  $Ce^{3+}$  w nim zawartych. Nałożenie niebieskiego światła przechodzącego przez warstwę luminoforu i żółtego światła emitowanego przez YAG:Ce daje w rezultacie światło o zimnej barwie białej.

Mimo niewątpliwych zalet, takich jak wydajność energetyczna czy obniżenie kosztów produkcji w relacji do diod wykorzystujących dwa lub trzy niezależne źródła światła rozwiązanie to ma szereg niedogodności:

Niski współczynnik oddania barw CRI (ang. *Colour Rendering Index*) wynoszący 70-75, oznacza, że światło emitowane przez diodę źle imituje naturalne białe światło słoneczne, dla którego CRI=100, przez co oko ludzkie odbiera to światło jako nienaturalne i zafałszowana jest barwa przedmiotów oświetlanych takim źródłem (Y. Dong, N. Wang, S. Cheng, Y. Li, U. S. Pat. Nr 2008/0073616 A1, 2008).

Niewielkie odstępstwa od wymaganej stechiometrii w półprzewodniku InGaN skutkują zmianami wielkości jego przerwy energetycznej, co prowadzi do zmian w długości fali emitowanego promieniowania. Efekt ten jest doskonale przedstawiony w literaturze (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). Brak pełnej powtarzalności barwy (energii) światła wzbudzającego przekłada się wprost na pogorszenie jakości sumarycznego światła białego emitowanego przez diodę. W skrajnych przypadkach światło to przestaje być odbierane jako białe.

Parametry barwne światła emitowane przez system LED  $\lambda_{em} = 450$  nm - YAG:Ce są bardzo zależne od grubości warstwy luminoforu. Zbyt cienka jego warstwa sprawia, że promieniowanie z diody jest w dużej mierze przepuszczane i sumaryczne światło emitowane z diody ma odcień wyraźnie niebieski. Zbyt gruba warstwa luminoforu sprawia z kolei, że promieniowanie z diody wzbudza większą ilość luminoforu co skutkuje przewagą jego żółtej emisji w uzyskiwanym świetle. Jest to wada niezwykle istotna zważywszy, że kontrola grubości warstwy luminoforu przy masowej produkcji LED  $\lambda_{em} = 450$  nm - YAG:Ce jest bardzo trudna (A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, U. S. Pat. Nr 7,015,510 B2, 2006).

Zmiana temperatury pracy luminoforu, a w szczególności półprzewodnika skutkuje zmianami w barwach generowanych emisji. Ponieważ chip na półprzewodniku może się nagrzewać do temperatur rzędu 150°C, powoduje to dodatkowe trudności z kontrolą parametrów sumarycznej barwy białej.

W literaturze patentowej proponowane są rozwiązania opisane poniżej:

Ellens i współpracownicy (A. Ellens, F. Jermann, F. Kummer, M. Ostertag, F. Zwachska, U.S. Pat. Nr 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 gametu 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  $Sr_4Al_4O_{25}:Eu^{2+}$ .

Bogner i współpracownicy (G. Bogner, Ir G. Botty, B. Braune, H. T. Hintzen, J. W. H. van Krevel, G. Waitl, U.S. Pat. Nr 6,649,946 B2, 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  $M_xSi_yN_2$ , gdzie M oznacza przynajmniej jeden pierwiastek z grupy Ca, Sr, Ba. Luminofory domieszkowane są europem. Jednym z przykładowych związków z tej grupy jest  $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ .

Mueller-Mach i współpracownicy (R. B. Mueller-Mach, G. O. Mueller, T. Justel, P. Schmidt, U. S. Pat. Nr 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  $Ce^{3+}$ ,  $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ . Luminoforami emitującymi światło czerwone mogą być  $Y_3Al_5O_{12}:Pr$ ,  $SrS:Eu$  lub  $(Sr,Ba,Ca)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ .

Srivastava i współpracownicy (A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, U. S. Pat. Nr 7,015,510 B2, 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;  $(2AO^*0.84P_2O_5^*0.16B_2O_3):Eu^{2+}$ , 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;  $A_2Si_3O_8^*2ACl_2:Eu^{2+}$ , gdzie A to przynajmniej jeden z pierwiastków grupy Sr, Ca, Ba, Mg.

Radkov i współpracownicy (E. Radkov, A. A. Setlur, US 2007/0276606 A1, 2007) proponują białą diodę zbudowaną z diody emitującej w zakresie UV lub niebieskim ( $\lambda = 250-450$  nm) i luminoforów emitujących promieniowanie czerwone, pomarańczowe, zielone, niebieskie i uzupełniające w zakresie 400-700 nm. Jako luminofor czerwony używany jest przynajmniej jeden ze związków:  $(Mg,Ca,Sr,Ba,Zn)_4Si_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}; 3.5Mg^*0.5MgF_2^*GeO_2:Mn^{4+}$ . Zielonym luminoforem jest co najmniej jeden ze związków:  $(Ca,Sr,Ba)Al_2O_4:Eu^{2+}; (Ca,Sr,Ba,Zn)_2SiO_4:Eu^{2+}$ . Niebieski luminofor stanowi przynajmniej jeden ze związków:  $(Ca,Sr,Ba)_5(PO_4)_3(F,Cl,Br,OH):Eu^{2+}; (Ca,Sr,Ba)Mg_xAl_yO_{1+x+1.5y}:Eu^{2+}$ , gdzie X i y są liczbami całkowitymi z zakresu odpowiednio od 1 do 5 oraz od 5 do 25. Jako pomarańczowego luminoforu używa się co najmniej jednego ze związków:  $(Mg,Ca,Sr,Ba,Zn)_2P_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}; (Ca,Sr,Ba)_5(PO_4)_3(F,Cl,Br,OH):Eu^{2+}; Mn^{2+}$ . Luminoforami uzupełniającymi mogą być:  $Sr_4Al_4O_{25}:Eu^{2+}; (Mg,Ca,Sr,Ba,Zn)_4Si_2O_8:Eu^{2+}; (Ba,Ca,Sr)_2MgAl_6O_{27}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$ . Mogą one występować pojedynczo lub być zmieszane ze sobą.

Naum i współpracownicy (S. Naum, W. H. Lo, C. R. Tsai, US 7,816,663 B2, 2010) proponują białą diodę zbudowaną z półprzewodnikowej diody emitującej promieniowanie w zakresie długości fal 410-470 nm i mieszaniny luminoforów emitujących światło żółte i pomarańczowe. Luminoforem emitującym światło żółte jest glinian itru i gadolinu domieszkowany jonami  $Ce^{3+}$ ,  $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ . Luminoforami emitującymi światło pomarańczowe są związki o wzorze  $Mg_2Me^{2+}_{0.5}Ln_3Si_{2.5}O_{12-2y}N_yF_y:Ak_x^{+n}$ , gdzie Ln to pierwiastek lub mieszanina pierwiastków z grupy Sc, Lu, Yb, Er, Ho; Me to pierwiastek lub mieszanina pierwiastków z grupy Ca, Sr, Ba;  $Ak_x^{+n}$  to jon lub mieszanina jonów z grupy  $Cu^+, Ce^{3+}, Eu^{2+}, Ag^+, Mn^{2+}$ .

Sohn i współpracownicy (J. R. Sohn, C. S. Yoon, C. H. Kwak, I. W. Park, US 7,804,239 B2, 2010) proponują białą diodę zbudowaną z półprzewodnikowej diody emitującej światło niebieskie i mieszaniny luminoforów emitujących światło żółte, zielone i czerwone. Luminoforem emitującym

światło żółte jest związek  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_4:\text{Eu}$ , Re, gdzie Re to pierwiastek lub mieszanina pierwiastków z grupy Y, La, Ce, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, F, Cl, Br, I. Światło zielone emitowane jest w wyniku nałożenia emisji luminoforów typu  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ , Re i  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ , Re, gdzie Re to pierwiastek lub mieszanina pierwiastków z grupy Y, La, Ce, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, F, Cl, Br, I. Luminoforami emitującymi światło czerwone są związki  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{AlSiN}_x:\text{Eu}$ , Re i/lub  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}$ , Re, gdzie Re to pierwiastek lub mieszanina pierwiastków z grupy Y, La, Ce, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, F, Cl, Br, I.

Istotą przedstawianego wynalazku jest luminofor składający się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszki Eu, o zawartości w zakresie  $0.001 \leq x \leq 0.1$  w odniesieniu do Ca ( $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), Y ( $\text{Ca}_3\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) lub sumy Ca i Y ( $\text{Ca}_{3(1-0.5x)}\text{Y}_{2(1-0.5x)}\text{Eu}_{5x}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania luminoforu polegający na tym, że tlenki itru  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , wapnia CaO i europu  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  rozpuszcza się na gorąco w stężonym kwasie azotowym 65%  $\text{HNO}_3$ , a otrzymany roztwór, określony jako ROZTWÓR I, chłodzi się do temperatury pokojowej, dodaje stężony amoniak 25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  do uzyskania  $\text{pH}=2$  oraz roztwór powstały przez połączenie tetraortoetylokrzemianu TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  i alkoholu etylowego EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  i mieszanie, korzystnie przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h jako ROZTWÓR II, następnie łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu, który po 10-14 h przechodzi w żel, który z kolei jest poddawany suszeniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 10-20 h, następnie suszone żele wygrzewa się przez 3-5 godzin w powietrzu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$ , a następnie poddaje redukcji wygrzewając w próżni z węglem aktywnym lub w atmosferze redukującej w postaci mieszaniny azotu i wodoru, korzystnie w temperaturze od  $1000^\circ\text{C}$  do  $1200^\circ\text{C}$ .

Najważniejszą zaletą przedstawianego wynalazku jest fakt, że pojedynczy luminofor może emitować białe światło o charakterystyce zbliżonej do naturalnego światła słonecznego po wzbudzeniu promieniowaniem ultrafioletowym. Emisja luminoforu pokrywa niemalże cały zakres światła widzialnego 400-720 nm. Dodatkowo, możliwość wzbudzenia luminoforu w stosunkowo szerokim zakresie bliskiego ultrafioletu 280-400 nm, który jest niewidzialny dla ludzkiego oka, wyklucza problemy związane z wpływem nawet dość dużych zmian w energii promieniowania z diody wzbudzającej na parametry barwne białego światła emitowanego finalnie przez luminofor. Unikamy w ten sposób podstawowego, opisanego powyżej, mankamentu stosowanego obecnie układu białej diody LED, w której chip półprzewodnika emituje promieniowanie o długości fali 450 nm, a luminofor YAG:Ce generuje światło żółte.

Kolejnym bardzo ważnym atutem odkrytego luminoforu jest fakt, że jego wytwarzanie jest niedrogie. Po pierwsze, w jego skład wchodzi głównie bardzo tanie pierwiastki, takie jak wapń i krzem oraz stosunkowo niedrogie 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).

Niniejszy opis został wzbogacony o przykłady materiałów luminescencyjnych emitujących światło białe tworzonych na bazie matrycy,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , domieszkowanej europem. 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,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszka Eu o koncentracji 1% w odniesieniu do Y ( $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 2,65766 g tlenku itru ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 2,00000 g tlenku wapnia (CaO) i 0,04142 g tlenku europu ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) zostaje rozpuszczone na gorąco w stężonym kwasie azotowym (65%  $\text{HNO}_3$ ). Otrzymany roztwór (ROZTWÓR I) jest chłodzony do temperatury pokojowej. Następnie dodawany jest stężony amoniak (25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do uzyskania  $\text{pH}=2$ . Do  $16 \text{ cm}^3$  tetraortoetylokrzemianu (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) dodaje się  $16 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i miesza na przykład przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h (ROZTWÓR II). W kolejnym kroku łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu. Po 10-14 h otrzymany zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 10-20 h. Otrzymany żel suszony umieszcza się w piecu i wygrzewa w powietrzu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Powstały proszek jest ucierany w moździerzu korundowym lub w młynie kulowym i poddawany ponownemu wygrzaniu w atmosferze redukującej, w tym przypadku w próżni z węglem aktywnym w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Otrzymany w ten sposób produkt jest białym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób charakteryzuje się tym, że po wzbudzeniu promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali 362 nm emituje światło złożone z dwóch rodzajów luminescencji, jak pokazuje Figura 2. Pierwszy z nich to szerokopasmowa emisja rozciągająca się od 400 nm do 550 nm z maksimum intensywności przy 490 nm charakterystyczna dla dozwolonego przejścia  $5d \rightarrow 4f$  jonów  $\text{Eu}^{2+}$ . Drugi rodzaj luminescencji widoczny jest w niskoenergetycznej części widma w postaci dużo węższych linii emisyjnych charakterystycznych dla czerwonej luminescencji jonu  $\text{Eu}^{3+}$  odpowiadających przejściom  $4f \rightarrow 4f$ . Nałożenie niebiesko-zielonej emisji jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i czerwonej emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  daje w rezultacie światło białe.

Przykład 1 pokazuje, że w luminoforze  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  możemy wykreować białą emisję poprzez jednoczesne wzbudzenie jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  używając promieniowania o długości fali 362 nm.

#### Przykład 2.

Luminofor emitujący białe światło według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszki Eu 1% w odniesieniu do sumy Ca i Y ( $\text{Ca}_{2.985}\text{Y}_{1.990}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 2,67376 g prażonego tlenku itru ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 1,98800 g prażonego tlenku wapnia (CaO) i 0,05438 g tlenku europu ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) zostaje rozpuszczone na gorąco w stężonym kwasie azotowym (65%  $\text{HNO}_3$ ). Otrzymany roztwór (ROZTWÓR I) jest chłodzony do temperatury pokojowej. Następnie dodawany jest stężony amoniak (25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do uzyskania  $\text{pH}=2$ . Do  $16 \text{ cm}^3$  tetraortoetylokrzemianu (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) dodaje się  $16 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i miesza na przykład przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h (ROZTWÓR II). W kolejnym kroku łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu. Po 10-14 h otrzymany zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 10-20 h. Otrzymany żel suszony umieszcza się w piecu i wygrzewa w powietrzu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Powstały proszek jest ucierany w młynku korundowym lub w młynie kulowym i poddawany ponownemu wygrzaniu w atmosferze redukującej, w tym przypadku w mieszaninie azotu i wodoru w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Otrzymany w ten sposób produkt jest białym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób emituje światło białe przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 393 nm jak pokazuje Figura 3. Podobnie jak w Przykładzie 1 widmo emisji składa się z szerokopasmowej luminescencji  $\text{Eu}^{2+}$ , jak i liniowej emisji  $\text{Eu}^{3+}$ . Wyraźnej zmiany ulegają proporcje między dwoma typami co jest bezpośrednią pochodną wybranej długości fali promieniowania wzbudzającego, co pokazują Figury 4 i 5.

Figura 4 przedstawia widmo wzbudzenia luminescencji jonów  $\text{Eu}^{2+}$ . Widmo to pokrywa bardzo szeroki zakres energii rozciągając się od 240 do 440 nm, co jest bardzo korzystne i oznacza, że relatywnie łatwo jesteśmy w stanie wykreować luminescencję  $\text{Eu}^{2+}$ . Widmo wzbudzenia zdominowane jest przez pasmo z maksimum intensywności przy 360 nm, które przypisujemy absorpcji  $4f \rightarrow 5d$  jonów  $\text{Eu}^{2+}$ . W wysokoenergetycznej części widma obserwujemy również szerokie pasmo charakterystyczne dla przeniesienia ładunku między  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  (ang. *charge transfer*, CT). Obecność tego pasma w widmie wzbudzenia  $\text{Eu}^{2+}$  może sugerować transfer energii od  $\text{Eu}^{3+}$  do  $\text{Eu}^{2+}$ .

Figura 5 przedstawia widmo wzbudzenia luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Widmo składa się z dwóch charakterystycznych części. Wysokoenergetyczna część widma zdominowana jest przez pasmo przeniesienia ładunku pomiędzy jonami  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  z maksimum intensywności przy 280 nm. W długofalowej części widma znajduje się szereg linii charakterystycznych dla absorpcji  $\text{Eu}^{3+}$  w obrębie powłoki 4f. Linie te znajdują się przy długościach fali 362 nm, 373 nm, 380 nm, 393 nm, 399 nm, 412 nm, 463 nm, 526 nm, 532 nm, 537 nm i można je odpowiednio przypisać przejściom na poziomy  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_8$ ,  $^5\text{G}_7$ ,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_3$ ,  $^5\text{D}_2$  i  $^5\text{D}_1$ . Największą intensywnością w tym obszarze charakteryzuje się linia położona przy 393 nm wynikająca z przejścia  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ .

Figura 6 przedstawia widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_{2.985}\text{Y}_{1.990}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 350 nm. Widmo zdominowane jest przez szerokopasmową luminescencję jonów  $\text{Eu}^{2+}$  rozciągającą się w zakresie 420-640 nm.

Przykład 2 pokazuje, że w luminoforze  $\text{Ca}_{2.985}\text{Y}_{1.990}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  możemy wykreować białą emisję poprzez jednoczesne wzbudzenie jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  używając promieniowania o długości fali 393 nm. Używając promieniowania bardziej energetycznego, o długości fali 350 nm generujemy natomiast w zasadzie tylko szerokopasmową emisję  $\text{Eu}^{2+}$ , która przez oko odbierana jest jako niebiesko-zielona. Z uwagi na relatywnie niską koncentrację Eu nie obserwujemy efektywnego transferu między jonami  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ , w wyniku którego moglibyśmy obserwować białą luminescencję powstałą z nałożenia niebiesko-zielonej emisji  $\text{Eu}^{2+}$  i czerwonej emisji  $\text{Eu}^{3+}$ . Kolejny przykład (Przykład 3), pokaże, czy

wzrost stężenia domieszki gwarantuje przekaz energii od  $\text{Eu}^{2+}$  do  $\text{Eu}^{3+}$  i czy możemy w ten sposób obserwować białą luminescencję.

#### Przykład 3.

Luminofor emitujący białe światło według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszki Eu, o koncentracji 5% w odniesieniu do Y ( $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 2,55028 g prażonego tlenku itru ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 2,00000 g prażonego tlenku wapnia (CaO) i 0,20918 g tlenku europu ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) zostaje rozpuszczone na gorąco w stężonym kwasie azotowym (65%  $\text{HNO}_3$ ). Otrzymany roztwór (ROZTWÓR I) jest chłodzony do temperatury pokojowej. Następnie dodawany jest stężony amoniak (25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do uzyskania  $\text{pH}=2$ . Do  $16 \text{ cm}^3$  tetraortoetylokrzemianu (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) dodaje się  $16 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i miesza na przykład przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h (ROZTWÓR II). W kolejnym kroku łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu. Po 10-14 h otrzymany zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 10-20 h. Otrzymany żel suszony umieszcza się w piecu i wygrzewa w powietrzu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Powstały proszek jest ucierany w moździerzu korundowym lub w młynie kulowym i poddawany ponownemu wygrzaniu atmosferze redukującej, w tym przypadku w mieszaninie azotu i wodoru w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Otrzymany w ten sposób produkt jest białym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób emituje światło białe przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 350 nm jak pokazuje Figura 7. Podobnie jak w Przykładach 1 i 2 widmo emisji składa się z szerokopasmowej luminescencji  $\text{Eu}^{2+}$ , jak i liniowej emisji  $\text{Eu}^{3+}$ .

Przykład 3 pokazuje, że w luminoforze  $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  możemy wykreować białą emisję poprzez bezpośrednie wzbudzenie wyłącznie jonów  $\text{Eu}^{2+}$  używając promieniowania o długości fali 350 nm. Czerwona, liniowa emisja  $\text{Eu}^{3+}$  pojawia się w wyniku transferu energii od  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , który jest pochodną oddziaływania między jonami wynikającego z wysokiej koncentracji aktywatora, wynoszącej 10%.

#### Przykład 4.

Luminofor emitujący białe światło według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszki Eu, o koncentracji 10% w odniesieniu do sumy Ca i Y ( $\text{Ca}_{2.85}\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 2,57712 g prażonego tlenku itru ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 1,88000 g prażonego tlenku wapnia (CaO) i 0,54387 g tlenku europu ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) zostaje rozpuszczone na gorąco w stężonym kwasie azotowym (65%  $\text{HNO}_3$ ). Otrzymany roztwór (ROZTWÓR I) jest chłodzony do temperatury pokojowej. Następnie dodawany jest stężony amoniak (25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do uzyskania  $\text{pH}=2$ . Do  $16 \text{ cm}^3$  tetraortoetylokrzemianu (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) dodaje się  $16 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i miesza na przykład przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h (ROZTWÓR II). W kolejnym kroku łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu. Po 10-14 h otrzymany zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 10-20 h. Otrzymany żel suszony umieszcza się w piecu i wygrzewa w powietrzu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Powstały proszek jest ucierany w moździerzu korundowym lub w młynie kulowym i poddawany ponownemu wygrzaniu w atmosferze redukującej, w tym przypadku w mieszaninie azotu i wodoru w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 3-5 h. Otrzymany w ten sposób produkt jest białym proszkiem.

Luminescencja proszku  $\text{Ca}_{2.85}\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  wzbudzana promieniowaniem 350 nm zaprezentowana w Figurze 8 złożona jest z emisji charakterystycznej dla  $\text{Eu}^{2+}$  (480 nm) oraz szeregu linii odpowiadających przejściom radiacyjnym z poziomów  $^5\text{D}_1$  (524 nm) oraz  $^5\text{D}_0$  (578 nm, 585 nm, 590 nm, 596 nm, 614 nm, 619 nm, 625 nm, 653 nm, 702 nm) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Bardzo wysoka koncentracja Eu (10%) sprawia, że jony aktywatora znajdują się blisko siebie w sieci krystalicznej, co znacznie ułatwia transfery energii. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w widmie zaprezentowanym w Figurze 8, która pokazuje, że po bezpośrednim wzbudzeniu jonu  $\text{Eu}^{2+}$  promieniowaniem o długości fali 350 nm, emisja luminoforu zdominowana jest przez luminescencję jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Porównanie Fig. 6, 7 i 8 ilustruje jak wzrost koncentracji aktywatora implikuje wzrost wydajności transferu energii od jonów  $\text{Eu}^{2+}$  do jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , dając możliwość lepszej kontroli barwy sumarycznej emisji. Figura 9 pokazuje, że używając promieniowania o długości fali 393 nm kreujemy wyłącznie typową emisję jonów  $\text{Eu}^{3+}$  o barwie czerwonej. Na podstawie tego widma można wnioskować, że albo transfer energii od jonu  $\text{Eu}^{2+}$  do  $\text{Eu}^{3+}$  jest na tyle wydajny, że nie obserwujemy już emisji jonu  $\text{Eu}^{2+}$  lub koncentracja jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest w sieci znacznie większa niż jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i ich bardzo wydajna absorpcja w zakresie 393 nm sprawia, że przejmują one całą energię wzbudzenia.

Przykład 4 pokazuje, że w luminoforze  $\text{Ca}_{2.85}\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  możemy wykreować białą emisję poprzez bezpośrednie wzbudzenie jonów  $\text{Eu}^{2+}$  używając promieniowania o długości fali 350 nm. Liniowa emisja  $\text{Eu}^{3+}$  pojawia się w wyniku transferu energii od  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , który jest pochodną oddziaływania między jonami wynikającego z wysokiej koncentracji aktywatora. Dodatkowo, Przykład 4 pokazuje, że w przypadku wysokich koncentracji sumarycznych Eu nie można wzbudzić białej emisji używając promieniowania o długości fali 393 nm, tak jak to było w przypadku niższych koncentracji opisanych w Przykładach 1, 2 i 3.

#### Przykład 5.

Luminofor emitujący białe światło według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszki Eu, o koncentracji 3% w odniesieniu do Ca ( $\text{Ca}_{2.01}\text{Eu}_{0.09}\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 2,68450 g prażonego tlenku itru ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 1,94000 g prażonego tlenku wapnia (CaO) i 0,18882 g tlenku europu ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) zostaje rozpuszczone na gorąco w stężonym kwasie azotowym (65%  $\text{HNO}_3$ ). Otrzymany roztwór (ROZTWÓR I) jest chłodzony do temperatury pokojowej. Następnie dodawany jest stężony amoniak (25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do uzyskania pH=2. Do 16  $\text{cm}^3$  tetraortoetylokrzemianu (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) dodaje się 16  $\text{cm}^3$  alkoholu etylowego (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i miesza na przykład przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h (ROZTWÓR II). W kolejnym kroku łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu. Po 10-14 h otrzymany zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 70°C przez 10-20 h. Otrzymany żel suszony umieszcza się w piecu i wygrzewa w powietrzu w temperaturze 1000°C przez 3-5 h. Powstały proszek jest ucierany w moździerz korundowy lub w młynie kulowym i poddawany ponownemu wygrzaniu w atmosferze redukującej, w tym przypadku w mieszaninie azotu i wodoru w temperaturze 1000°C przez 3-5 h. Otrzymany w ten sposób produkt jest białym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób emituje światło białe przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 362 nm jak pokazuje Figura 10. Podobnie jak w Przykładach 1-4 widmo emisji składa się z szerokopasmowej luminescencji  $\text{Eu}^{2+}$ , jak i dominującej liniowej emisji  $\text{Eu}^{3+}$ .

Przykład 5 pokazuje, że w luminoforze  $\text{Ca}_{2.91}\text{Eu}_{0.09}\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  możemy wykreować białą emisję poprzez jednoczesne wzbudzenie jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  używając promieniowania o długości fali 362 nm (Fig. 10), preferując w ten sposób wzbudzenie jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Intensywna liniowa emisja  $\text{Eu}^{3+}$  może pojawiać się zarówno w wyniku bezpośredniego wzbudzenia jak i po części w wyniku transferu energii od  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , który pojawia się w tym materiale przy koncentracjach domieszki > 3%.

#### Przykład 6.

Luminofor emitujący białe światło według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itru i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszki Eu, o koncentracji 0.1% w odniesieniu do sumy Ca i Y ( $\text{Ca}_{2.9985}\text{Y}_{1.9990}\text{Eu}_{0.0025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 2,68343 g prażonego tlenku itru ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 1,99880 g prażonego tlenku wapnia (CaO) i 0,00543 g tlenku europu ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) zostaje rozpuszczone na gorąco w stężonym kwasie azotowym (65%  $\text{HNO}_3$ ). Otrzymany roztwór (ROZTWÓR I) jest chłodzony do temperatury pokojowej. Następnie dodawany jest stężony amoniak (25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do uzyskania pH=2. Do 16  $\text{cm}^3$  tetraortoetylokrzemianu (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) dodaje się 16  $\text{cm}^3$  alkoholu etylowego (EtOH  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i miesza na przykład przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h (ROZTWÓR II). W kolejnym kroku łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu. Po 10-14 h otrzymany zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 70°C przez 10-20 h. Otrzymany żel suszony umieszcza się w piecu i wygrzewa w powietrzu w temperaturze 1000°C przez 3-5 h. Powstały proszek jest ucierany w moździerz korundowy lub w młynie kulowym i poddawany ponownemu wygrzaniu w atmosferze redukującej, w tym przypadku w mieszaninie azotu i wodoru w temperaturze 1000°C przez 3-5 h. Otrzymany w ten sposób produkt jest białym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób emituje światło o barwie biało-różowej przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 270 nm jak pokazuje Figura 11. Widmo emisji przy wzbudzeniu w pasmo „charge transfer”  $\text{Eu}^{3+}$  składa się z szerokopasmowej luminescencji  $\text{Eu}^{2+}$  z maksimum przy 480 nm i liniowej emisji  $\text{Eu}^{3+}$  pokrywającej zakres 570-720 nm. Emisja jonów  $\text{Eu}^{2+}$  występuje przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 270 nm, ponieważ przy tej długości fali następuje częściowa superpozycja pasma przeniesienia ładunku  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  i pasma absorpcji  $4f \rightarrow 5d$  jonów  $\text{Eu}^{2+}$ . Wzbudzenie naturalnie preferuje luminescencję  $\text{Eu}^{3+}$ , więc światło emitowane przez ten luminofor w takich warunkach jest biało-różowe.

Figura 12 pokazuje, że używając promieniowania o długości fali 362 nm możemy wykreować w  $\text{Ca}_{2.9985}\text{Y}_{1.9990}\text{Eu}_{0.0025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  światło o barwie białej z zauważalnym odcieniem barwy niebieskiej. Widmo luminescencji zdominowane jest przez szerokopasmową luminescencję jonów  $\text{Eu}^{2+}$  pokrywającą zakres 400-650 nm. W okolicy 612 nm dodatkowo obserwujemy mało intensywną emisję jonów  $\text{Eu}^{3+}$ .

Przykład 6 pokazuje, że w luminoforze  $\text{Ca}_{2.9985}\text{Y}_{1.9990}\text{Eu}_{0.0025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  możemy wykreować luminescencję o barwie od niebiesko-białej, przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 362 nm po biało-różową, w przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 270 nm, w obu przypadkach wzbudzając jednocześnie jony  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ .

#### Przykład 7.

Luminofor według wynalazku stanowi matryca w postaci krzemianu itai i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszka Eu o koncentracji 1% w odniesieniu do Y ( $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Materiał powyższy wytwarza się w następujący sposób: 2,65766 g tlenku itru ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 2,00000 g tlenku wapnia (CaO) i 0,04142 g tlenku europu ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) zostaje rozpuszczone na gorąco w stężonym kwasie azotowym (65%  $\text{HNO}_3$ ). Otrzymany roztwór (ROZTWÓR I) jest chłodzony do temperatury pokojowej. Następnie dodawany jest stężony amoniak (25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) do uzyskania  $\text{pH}=2$ . Do 16  $\text{cm}^3$  tetraortoetylo-krzemianu (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) dodaje się 16  $\text{cm}^3$  alkoholu etylowego (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i miesza na przykład przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h (ROZTWÓR II). W kolejnym kroku łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu. Po 10-14 h otrzymany zol przechodzi w żel, który jest poddawany suszeniu w temperaturze 70°C przez 10-20 h. Otrzymany żel suszony umieszcza się w piecu i wygrzewa w powietrzu w temperaturze 1000°C przez 3-5 h. Powstały proszek jest ucierany w młynku korundowym lub w młynie kulowym i poddawany ponownemu wygrzaniu w atmosferze redukującej, w tym przypadku w mieszaninie azotu i wodoru w temperaturze 1200°C przez 3-5 h. Otrzymany w ten sposób produkt jest białym proszkiem.

Luminofor otrzymany w wyżej wymieniony sposób charakteryzuje się tym, że po wzbudzeniu promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali 362 nm emituje światło złożone z dwóch rodzajów luminescencji, jak pokazuje Figura 13. Pierwszy z nich to szerokopasmowa emisja rozciągająca się od 400 nm do 550 nm z maksimum intensywności przy 490 nm charakterystyczna dla dozwolonego przejścia  $5d \rightarrow 4f$  jonów  $\text{Eu}^{2+}$ . Drugi rodzaj luminescencji widoczny jest w niskoenergetycznej części widma w postaci dużo węższych linii emisyjnych charakterystycznych dla czerwonej luminescencji jonu  $\text{Eu}^{3+}$  odpowiadających przejściom  $4f \rightarrow 4f$ . Nałożenie niebiesko-zielonej emisji jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i czerwonej emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  daje w rezultacie światło białe.

Przykład 7 pokazuje, że w luminoforze  $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , możemy wykreować białą emisję poprzez jednoczesne wzbudzenie jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  używając promieniowania o długości fali 362 nm. Ponadto, na podstawie porównania Przykładu 1 i 7 możemy wywnioskować, że  $\text{Eu}^{2+}$  jest stabilny w sieci krystalicznej  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , ponieważ jego charakterystyka spektroskopowa nie zmienia się przy wzroście temperatury syntezy o 200°C.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Luminofor składający się z matrycy w postaci krzemianu itru i wapnia,  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , oraz domieszki Eu, o zawartości w zakresie  $0.001 \leq x \leq 0.1$  w odniesieniu do Ca ( $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_x\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) Y ( $\text{Ca}_3\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) lub sumy Ca i Y ( $\text{Ca}_{3(1-0.5x)}\text{Y}_{2(1-0.5x)}\text{Eu}_{5x}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ).

2. Sposób wytwarzania luminoforu określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlenki itru  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , wapnia CaO i europu  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  rozpuszcza się na gorąco w stężonym kwasie azotowym 65%  $\text{HNO}_3$ , a otrzymany roztwór, określony jako ROZTWÓR I, chłodzi się do temperatury pokojowej, dodaje stężony amoniak 25%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  do uzyskania  $\text{pH}=2$  oraz roztwór powstały przez połączenie tetraortoetylokrzemianu  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  i alkoholu etylowego  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  i mieszanie, korzystnie przy pomocy mieszadła magnetycznego przez 1 h jako ROZTWÓR II, następnie łączy się ROZTWÓR I i ROZTWÓR II i miesza w temperaturze pokojowej 0.5-2 h do otrzymania jednorodnego zolu, który po 10-14 h przechodzi w żel, który z kolei jest poddawany suszeniu w temperaturze 70°C przez 10-20 h, następnie suszone żele wygrzewa się przez 3-5 godzin w powietrzu w temperaturze 1000°C, a następnie poddaje redukcji wygrzewając w próżni z węglem aktywnym lub w atmosferze redukującej w postaci mieszaniny azotu i wodoru, korzystnie w temperaturze od 1000°C do 1200°C.



## Rysunki

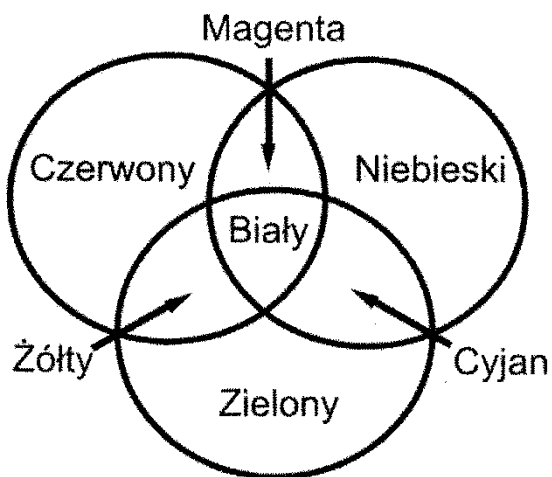
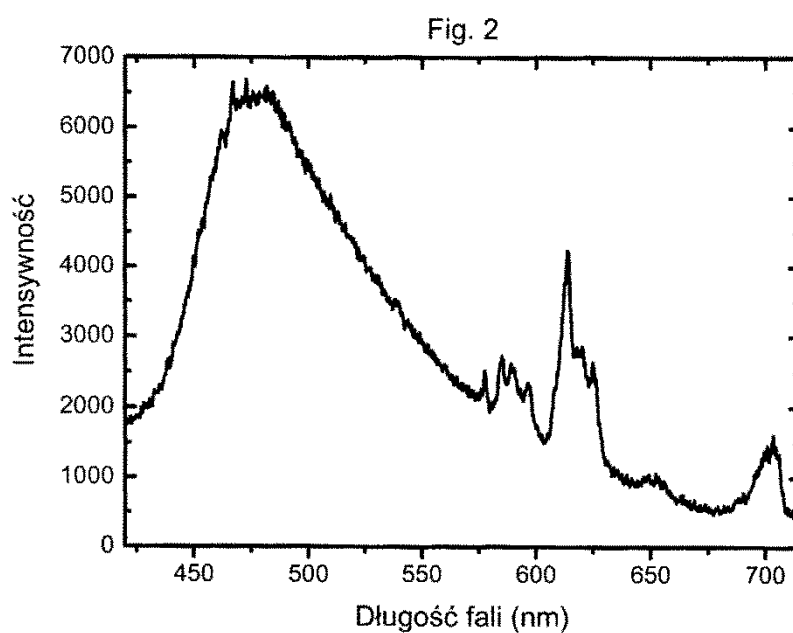


Fig. 1. Zasada addytywnego mieszania barw.

Fig. 2. Widmo emisji proszku  $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w próżni z węglem aktywnym przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 362 nm.

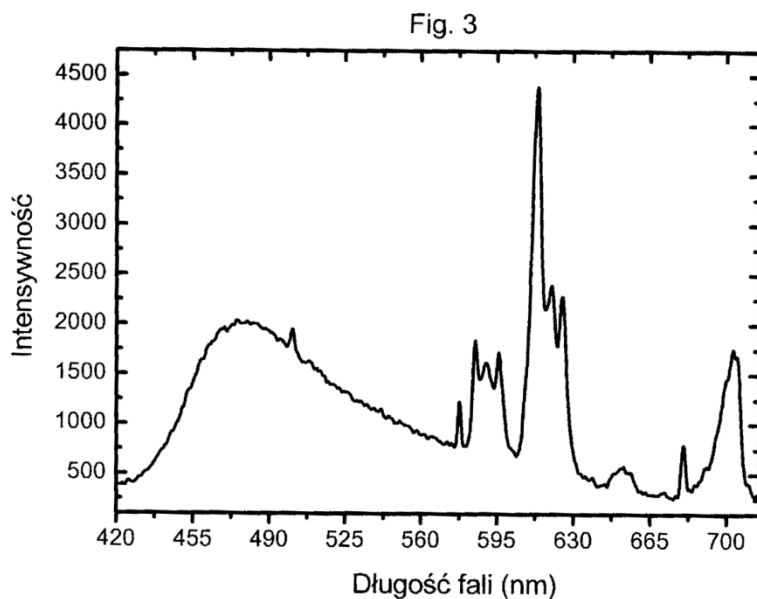


Fig. 3. Widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_{2.985}\text{Y}_{1.990}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 393 nm.

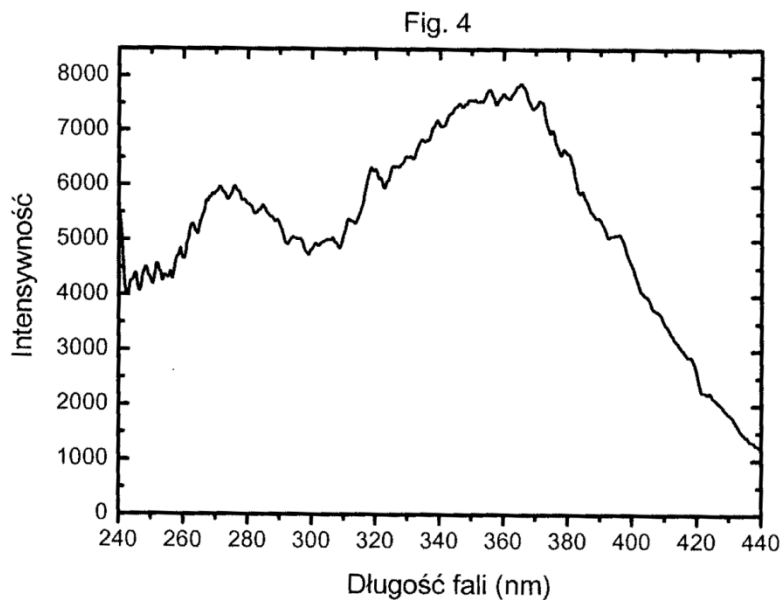


Fig. 4. Widmo wzbudzenia luminescencji jonów  $\text{Eu}^{2+}$  położonej przy 480 nm w luminoforze  $\text{Ca}_{2.985}\text{Y}_{1.990}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanym w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$ .

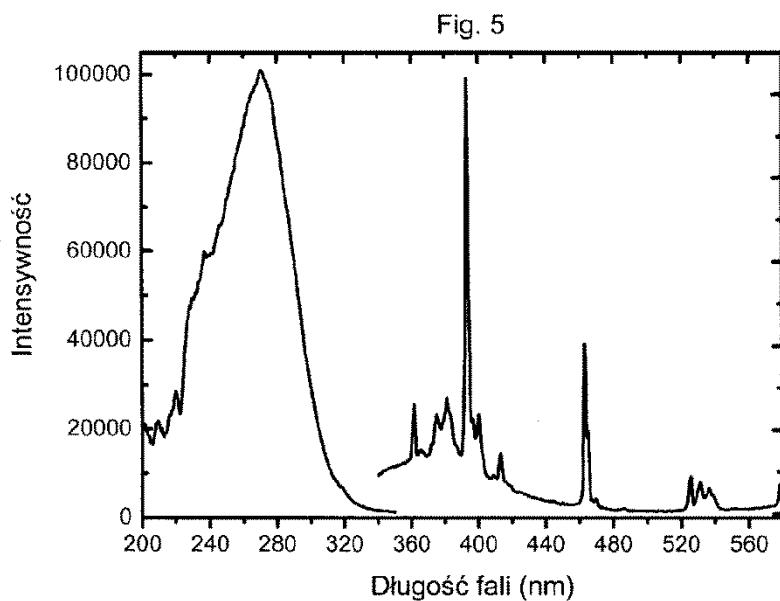


Fig. 5. Widmo wzbudzenia luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  położonej przy 614 nm w luminoforze  $\text{Ca}_{2.985}\text{Y}_{1.990}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanym w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$ .

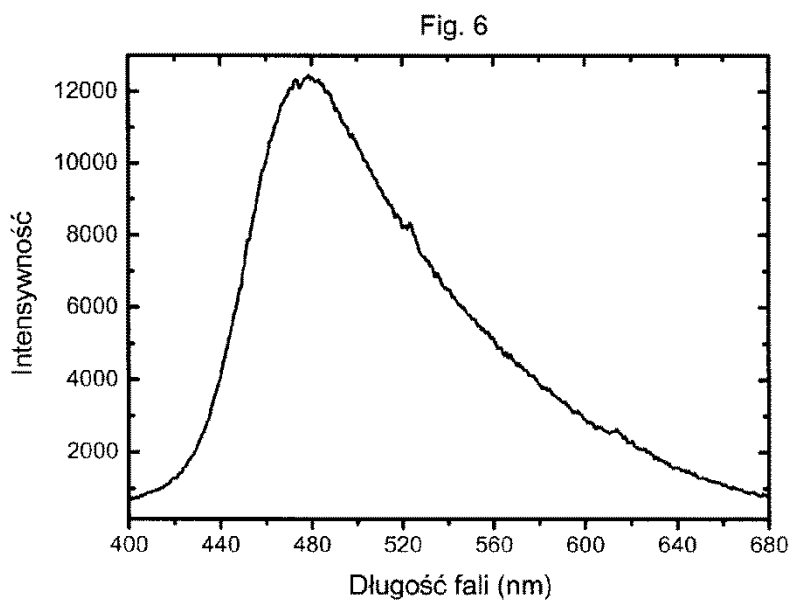


Fig. 6. Widmo luminescencji luminoforu  $\text{Ca}_{2.985}\text{Y}_{1.990}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 350 nm.

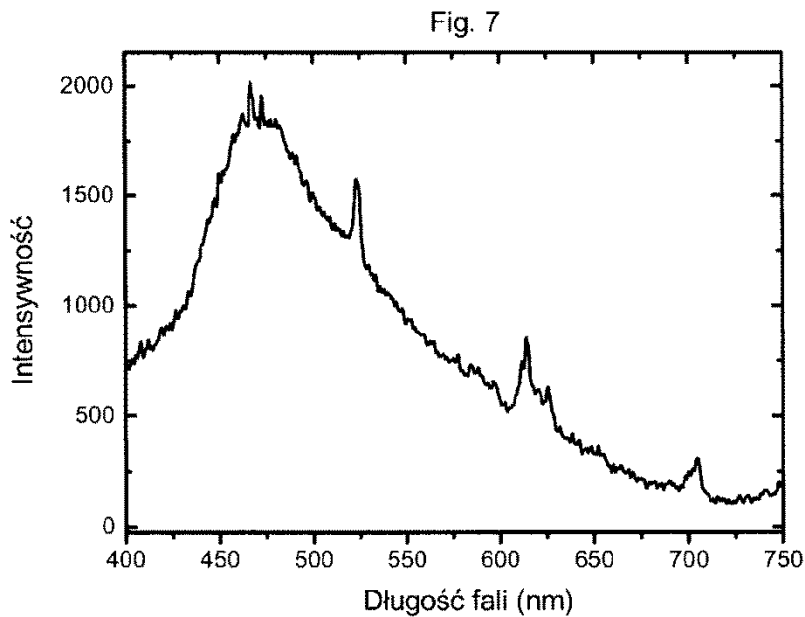


Fig. 7. Widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 350 nm.

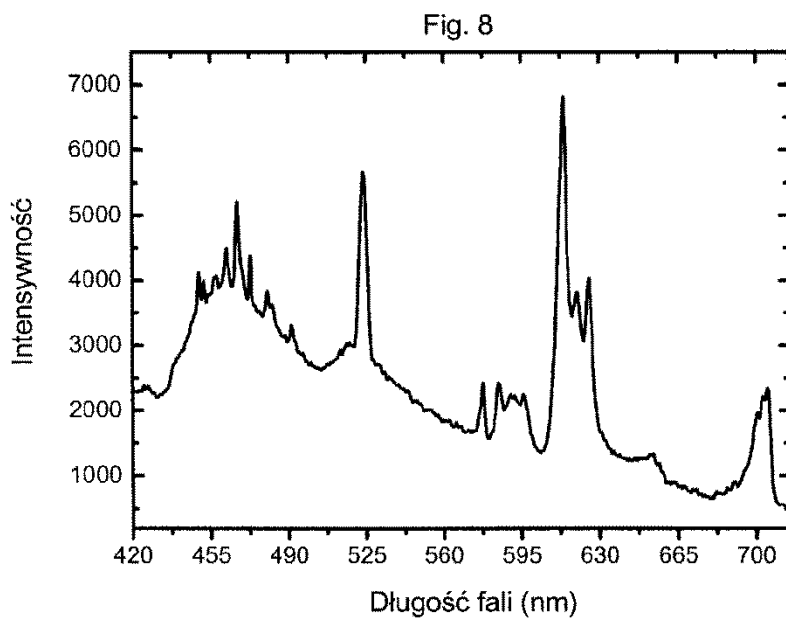


Fig. 8. Widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_{2.85}\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 350 nm.

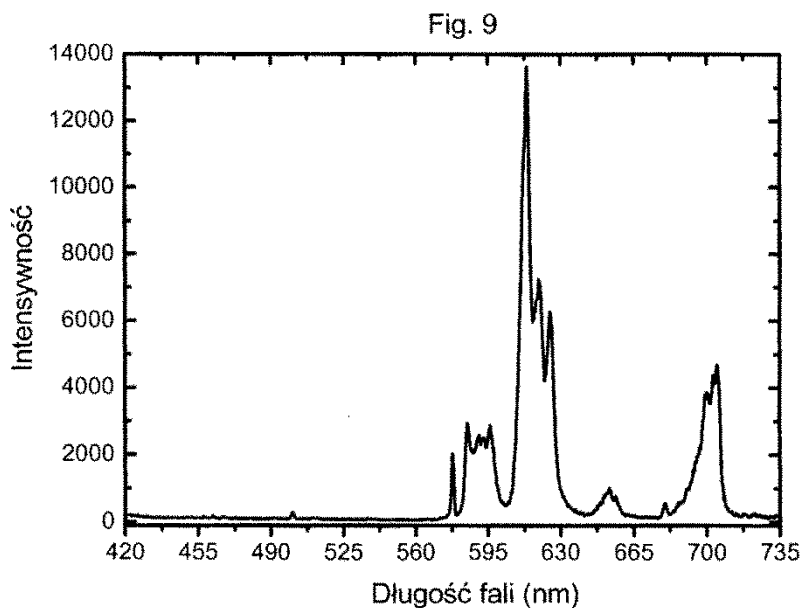


Fig. 9. Widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_{2.85}\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 393 nm.

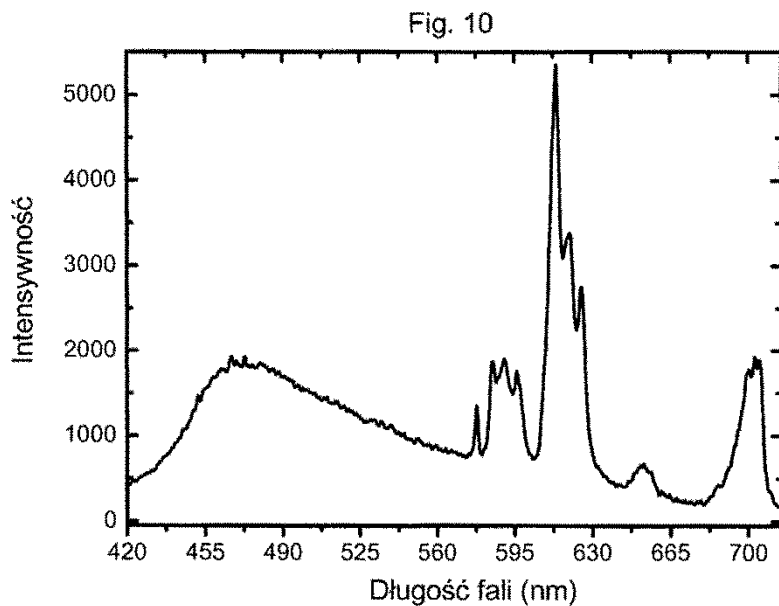


Fig. 10. Widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_{2.91}\text{Y}_2\text{Eu}_{0.09}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 362 nm.

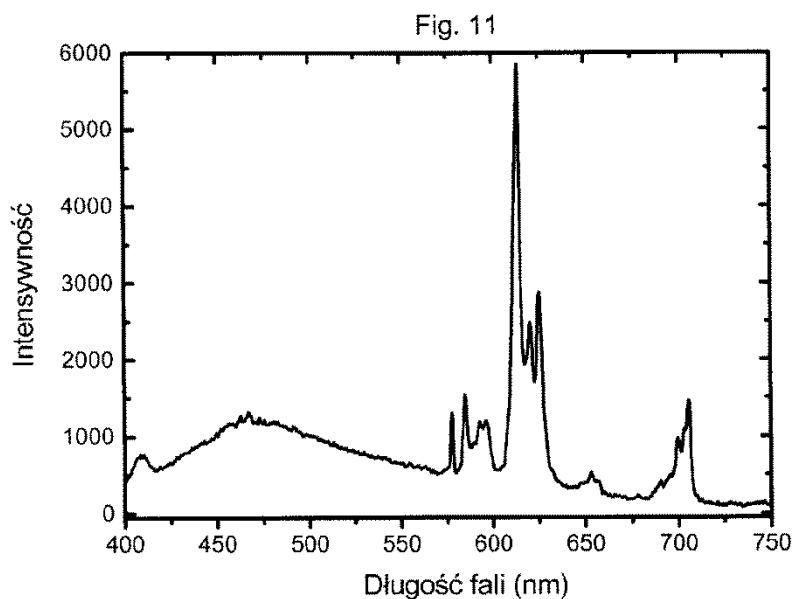


Fig. 11. Widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_{2.9985}\text{Y}_{1.9990}\text{Eu}_{0.0025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 270 nm.

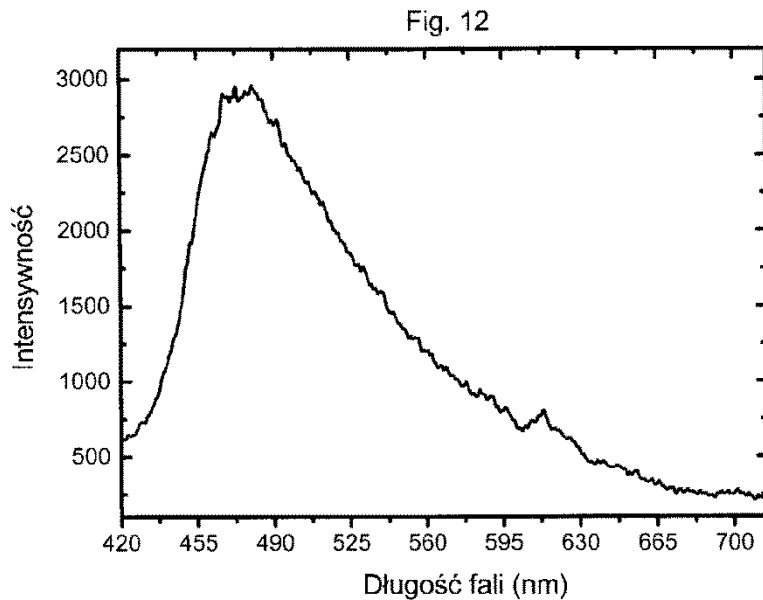


Fig. 12. Widmo emisji luminoforu  $\text{Ca}_{2.9985}\text{Y}_{1.9990}\text{Eu}_{0.0025}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego w atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 362 nm.

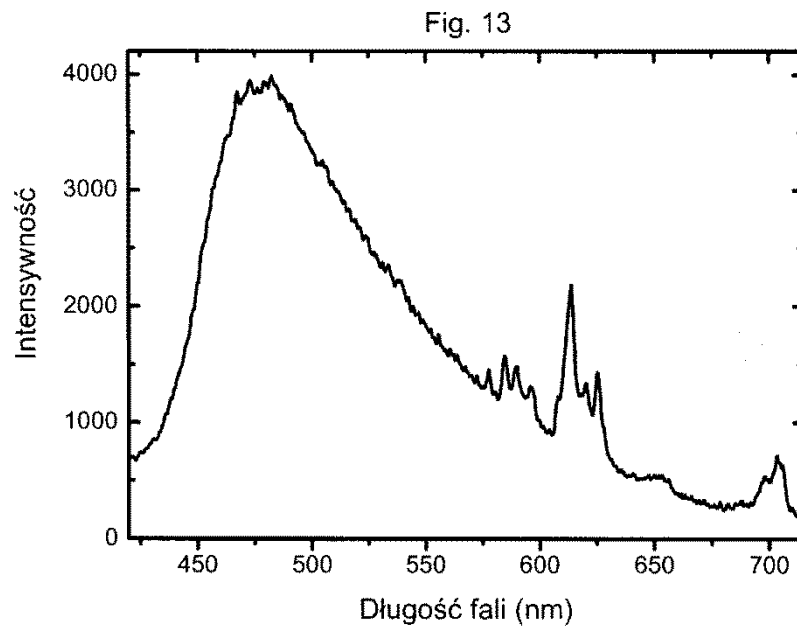


Fig. 13. Widmo emisji proszku  $\text{Ca}_3\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  syntezowanego atmosferze gazu redukującego złożonego z  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 362 nm.

