



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **429137**

(51) Int.Cl.
C09K 11/79 (2006.01)
C09K 11/55 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **04.03.2019**

(54) **Dwu-fazowy tlenoazotkowy luminofor o wzmocnionej i wydłużonej luminescencji oraz sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
07.09.2020 BUP 19/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
04.10.2021 WUP 27/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
UNIwersYTET GDAŃSKI, Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAŁGORZATA SOPICKA-LIZER, Katowice, PL
TOMASZ PAWLIK, Katowice, PL
DANIEL MICHALIK, Katowice, PL
BARBARA ADAMCZYK, Katowice, PL
MAREK GRINBERG, Gdańsk, PL
JUSTYNA BARZOWSKA, Gdynia, PL
KAROL SZCZODROWSKI, Gdańsk, PL
SEBASTIAN MAHLIK, Gdańsk, PL
TADEUSZ LEŚNIEWSKI, Pruszcz Gdański, PL
NATALIA MAJEWSKA, Ustronie Morskie, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Katarzyna Borkowy

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest tlenoazotkowy luminofor o wzmocnionej i wydłużonej luminescencji oraz sposób jego wytwarzania znajdujący szerokie zastosowanie jako luminofor o barwie zielonej będący składnikiem diodowego źródła światła białego, gdzie barwa zielona luminoforu jest składową całkowitą emisji, obok barwy niebieskiej pochodzącej od diody i czerwonej pochodzącej od innego luminoforu.

Znane są powszechnie luminofory tlenoazotkowe krzemianu strontowego aktywowanego europem o wzorze chemicznym $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ zawierające 0–10% at. Eu^{2+} i emitujące promieniowanie widzialne o barwie zielonej po wzbudzeniu źródłem światła z zakresu bliskiego ultrafioletu do niebieskiego (Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, and H. T. Hintzen, Chem. Mater. 17, (2005) 3242), które są stosowane w białych źródłach światła opartych na technologii LED (ang. *light emitting diodes*). Znany jest luminofor strontowo-sialonowy o składzie chemicznym: $(\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{C}_e$ (M – metale ziem alkalicznych), gdzie wielkości opisujące udział glinu oraz węgla, odpowiednio $1.3 > a > 1.8$ oraz $0.01 > e > 0.1$, są większe od zera (EP 2 636 717 A1), a po wzbudzeniu materiał emituje światło czerwone, a zatem nie dotyczy wnioskowanego rozwiązania. Znany jest również emitujący promieniowanie o barwie zielonej, luminofor $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{SiO}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+},y\text{Mn}^{2+}$ o zbliżonym składzie chemicznym do wnioskowanego rozwiązania, ale aktywowany dwoma centrami optycznymi Eu^{2+} i Mn^{2+} , przy czym wymagana zawartość Mn^{2+} jest większa od zera (CN105368451), czyli jest różny od wnioskowanego rozwiązania. Znany jest również emitujący promieniowanie o barwie zielonej luminofor o strukturze beta- Si_3N_4 i zawartości tlenu poniżej 0.8% mas. aktywowany Eu^{2+} (EP 1 964 905 A1), ale ze względu na strukturę jak i niską zawartość tlenu jest różny od wnioskowanego rozwiązania. Podobne rozwiązania luminoforu emitujący promieniowanie o barwie zielonej z grupy tlenoazotkowego krzemianu Sr, Ba lub Ca są znane (EP 1 438 364 B1), ale wymagają one obecności ilości tlenu glinu większej od zera w składzie surowcowym. Luminofor o znaczeniu przemysłowym powinien charakteryzować się wysoką wydajnością kwantową i zgodnie z aktualną wiedzą powinien być jednofazowy (Seibald, T. Rosenthal, O. Oeckler, Critical reviews in Solid State and Materials Sciences, 39 [3] (2014) 215–229). Znany jest również luminofor $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ln}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ o wydłużonej luminescencji, ale składający się wyłącznie z trójskośnego $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (Y. Zhuang, Y. Lv, L. Wang, W. Chen, T-L Zhou, T. Takeda, N. Hirosaki, R-J Xie. ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 1854–1864). W żadnym z badanych rozwiązań nie było wymagania dwu-fazowego składu proszku, który poprawiałby właściwości optyczne luminoforu, w szczególności jego wydajność kwantową, w tym natężenie emisji. Luminofor według wynalazku powinien jednocześnie zawierać dwie fazy: trójskośny $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ oraz heksagonalny $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$, co pozwala na zwiększenie intensywności emisji światła zielonego z maksimum emisji w granicach 535–545 nm trwającą po wyłączeniu źródła wzbudzenia jeszcze przez kilkadziesiąt minut, przy czym czas trwania luminescencji po wyłączeniu źródła wzbudzenia może być modyfikowany poprzez wprowadzanie dodatkowych aktywatorów Ln (III) i M (III).

Ponadto znany jest fakt, że właściwości luminoforu $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, zależą w dużej mierze od jego sposobu otrzymywania to jest od czasu i temperatury reakcji, rodzaju surowców wyjściowych oraz rodzaju atmosfery podczas syntezy (Xucheng Li, Rongfen Zhang, Ruirui Cui, Chaoyong Deng. J. Alloy. Comp. 650 (2015) 470–474 oraz D.W. Suh, G. Anoop, I.H. Cho, J.S. Yoo, S.Y. Kim, S.H. Shin. Ceram. Proc. Res. 14 [1] (2013) 139–143).

Sposób wytwarzania według wynalazku polega na tym, że substraty reakcji w postaci submikrometrycznych proszków zawierają ściśle kontrolowaną ilość tlenu w Eu_2O_3 , SrCO_3 , SiO_2 oraz jako zanieczyszczenie w Si_3N_4 , która jest konieczna do wyliczenia prawidłowego stosunku masowego $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, a następnie substraty są homogenizowane w młynku o wyłożeniu ceramicznym z azotku krzemu i mielnikach z azotku krzemu do uzyskania proszku homogenicznego, ale bez rozdrabniania substratu proszku azotku krzemu, aby nie wprowadzić do zestawu niekontrolowanej ilości tlenu. Następnie mieszaninę substratów umieszcza się w tyglu, korzystnie molibdenowym i przenosi do pieca grafitowego, aby w umiarkowanym przepływie azotu, korzystnie 2,5–3,5 l*min⁻¹, o czystości 99,999 prowadzić syntezę w temperaturze, korzystnie w zakresie 1450–1500°C przez odpowiedni okres czasu, zależny od wielkości wsadu, korzystnie 120 min dla 100 g substratów. Uzyskany materiał według wynalazku jest drobnoziarnisty, maksymalna wielkość ziaren nie przekracza 100 μm, średnia wielkość ziaren jest w granicach 8–12 μm, dyfrakcja rentgenowska wskazuje obecność dwóch faz: trójskośnej $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ oraz heksagonalnej $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$, a luminescencja światła o maksymalnej emisji w zakresie 535–

545 nm jest niezależna od wzbudzenia światłem o długości fali z zakresu 250–450 nm, przy czym wydajność kwantowa przy wzbudzeniu długością fali 450 nm jest nie mniejsza niż 65% przy zawartości Eu^{2+} w granicach 0,01–0,06% at., korzystnie 0,02–0,03% at.

Stwierdzono nieoczekiwanie podczas prowadzonych prac badawczych, że luminofory będące produktami syntezy ze składu wejściowego reagentów charakteryzującego się nadmiarem tlenu w stosunku do stechiometrycznego składu fazy $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ i w wyniku syntezy nieposiadające czystej fazy trójskośnej $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, tj. zawierające wtrącenia fazy heksagonalnej $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$, wykazują luminescencję o znacząco większej wydajności kwantowej w stosunku do luminoforów o czystej fazie trójskośnej $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, wytwarzanych w analogicznych warunkach syntezy lecz bez nadmiaru tlenu w surowcach.

Celem wynalazku jest synteza luminoforu oraz luminofor charakteryzujący się emisją światła o barwie zielonej o wydajności emisji porównywalnej lub lepszej od komercyjnie dostępnych luminoforów o barwie zielonej. Emisja światła przez luminofor będący celem wynalazku jest możliwa przez oświetlenie luminoforu światłem z zakresu ultrafioletu oraz światła niebieskiego (tj. 250–450 nm). Celem wynalazku jest zastosowanie luminoforu jako składnik białej diody elektroluminescencyjnej (WLED), gdzie barwa zielona jest składową całkowitej emisji diody, obok barwy niebieskiej i czerwonej.

Cel ten osiągnięto poprzez syntezę materiału o strukturze krystalicznej będącej mieszaniną dwóch faz, tj. trójskośnej $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ i heksagonalnej $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$ i aktywowanie materiału jonami Eu^{2+} wykazującymi emisję światła w zakresie barwy zielonej o wydajności kwantowej, przy wzbudzeniu światłem niebieskim (450 nm), przewyższającej 65%.

Istota rozwiązania według wynalazku polega na tym że sporządza się mieszaninę substratów proszkowych Si_3N_4 , SiO_2 , SrCO_3 i tlenków lub azotków lantanowców (III), przy czym stosunek atomowy krzemu do strontu wynosi od 2,5:1 do 1,8:1, korzystnie 2,1:1, do 1,98:1, a stosunek atomowy krzemu w SiO_2 do krzemu w Si_3N_4 wynosi od 0,6:1,4, do 0,4:1,6, następnie do substratów dodaje się alkohol etylowy w ilości od 0,1% obj. do 5% obj., mieszaninę homogenizuje się w atmosferze argonu w czasie od 1 min do 120 min., po czym poddaje się procesowi syntezy w fazie stałej przez obróbkę termiczną w temperaturze 1400–1600°C, korzystnie 1450–1500°C. Wytworzony proszek będący mieszaniną faz trójskośnej $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ oraz heksagonalnej $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ wzbudza się źródłem światła o długości fali w zakresie 250–450 nm, otrzymując emisję światła w zakresie długości fali 460–750 nm i maksymalnej intensywności emisji w zakresie 535–545 nm trwającej co najmniej 30 minut po wyłączeniu źródła światła wzbudzającego.

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się substraty proszkowe o wielkości ziaren $< 5 \mu\text{m}$, korzystnie poniżej $1 \mu\text{m}$.

Korzystnie w sposobie według wynalazku emisję modyfikuje się aktywatorami Ln (III)

Korzystnie w sposobie według wynalazku całkowita zawartość tlenu w substratach uwzględnia zanieczyszczenia tlenem substratów azotkowych oraz węglanowych i mieści się w granicach od 20% mas. do 30% mas.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest zwiększenie wydajności kwantowej zielonego luminoforu oraz wydłużenie czasu emisji po wyłączeniu światła wzbudzającego, co stwarza nowe możliwości jego stosowania.

Przedmiot wynalazku wyjaśniono na poniższym przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d

Otrzymywanie dwufazowego proszku luminoforu krzemianu strontowego aktywowanego Eu^{2+} zawierającego trójskośny $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ oraz heksagonalny $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$, zdolny do emisji światła w zakresie długości fali 500–750 nm po wzbudzeniu źródłem światła o długości fali z zakresu 250–450 nm.

Proces wytwarzania składa się z następujących etapów:

■ Wyznaczenie ilości SiO_2 oraz $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ do przygotowania 100 g mieszaniny substratów.

Stosowany proszek $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ zawiera 2% mas. tlenu, proszek SrCO_3 , SiO_2 mają czystość 99% mas., a proszek Eu_2O_3 ma czystość 99,99% mas. Średnica ziaren proszku Si_3N_4 $d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$, proszku SrCO_3 $d_{50} < 4 \mu\text{m}$ i amorficzny proszek SiO_2 o przeciętnej powierzchni właściwej około $35 \text{m}^2\text{g}^{-1}$. Zakładamy atomowy stosunek krzemu w SiO_2 do krzemu w Si_3N_4 jako 0,5:1,5 i przebieg procesu według reakcji:



Ilość Eu^{2+} wyznaczono jako 2% at. strontu w substratach. W przeliczeniu na masowe udziały procentowe skład mieszaniny przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Udziały procentowe proszków wyjściowych do syntezy luminoforu według wynalazku:

Substraty	Si ₃ N ₄	SrCO ₃	SiO ₂	Eu ₂ O ₃
Udział masowy [%]	28,4504	58,0885	12,0621	1,3990

Wysuszone i następnie odważone składniki umieszczano w misie młynka planetarnego o wyłożeniu z azotku krzemu, dodawano 2 ml alkoholu etylowego na 100 g mieszaniny i homogenizowano w następujących warunkach:

- obroty misy: 400 [obr/min]
- czas procesu: 30 [min]
- rodzaj młynków: azotek krzemu
- stosunek wagowy młynków do proszku: 2:1
- gaz w komorze mielącej : argon

Uzyskaną mieszaninę przechowywano w suszarce do czasu syntezy.

- Wysokotemperaturowa synteza dwufazowego luminoforu:

Całość mieszaniny umieszczano w tyglu molibdenowym w oporowym piecu grafitowym, przepłykiwano komorę pieca azotem o czystości 99,999, ustalano przepływ azotu 3 l*min⁻¹, ogrzewano komorę pieca z szybkością 10°C*min⁻¹ do temperatury 1480°C i wytrzymywano w tej temperaturze przez 2 godz. Następnie wyłączano ogrzewanie, studzono tygiel wraz z piecem w ciągłym przepływie azotu do temperatury pokojowej. Uzyskany proszek o kolorze żółtawym nie był zbrylony, nie przywierał do ścian tygla. Średnica ziaren proszku luminoforu d₅₀<15 μm.

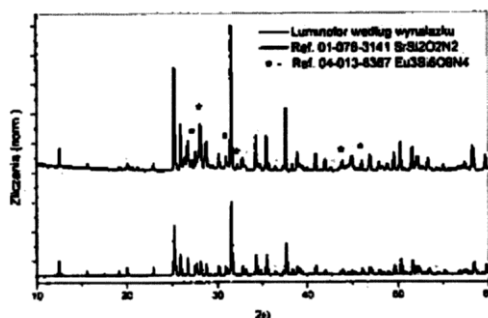
Skład fazowy luminoforu został przedstawiony na Rys. 1, a obecne fazy zostały zidentyfikowane jako trójskośny Sr_{1,01}Si₂O₂N₂ (PDF-01-076-3141) oraz Sr₃Si₆O₉N₄ (PDF-04-013-8367). Widmo wzbudzenia i emisji przedstawiono na Rys. 2. Widmo emisji, związane ze świeceniem pochodzącym od jonów Eu(II), nie zależy od długości fali wzbudzającej. Do wzbudzenia można użyć światła z zakresu 250–470 nm. Zmierzona wydajność kwantowa luminoforu równa jest 68%.

Zastrzeżenia patentowe

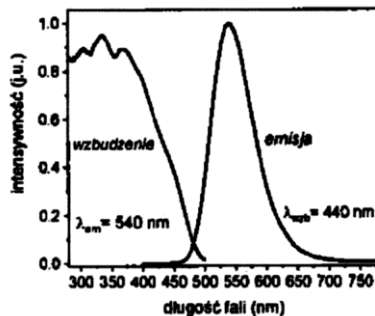
1. Dwu-fazowy luminofor tlenoazotkowy aktywowany jonami europu Eu²⁺ o wzorze ogólnym 1 (Sr_{1-x}Eu_x)Si_aO_bN_c, gdzie 0,01<x<0,06; 1,8<a<2,2; 1,5<b<4,5; 0,5<c<2,5, o składzie fazowym stanowiącym dwie fazy: trójskośną SrSi₂O₂N₂ oraz heksagonalną Sr₃Si₆O₉N₄, przy czym udział masowy fazy Sr³Si⁶O⁹N⁴ wynosi 10% – 50%.
2. Dwu-fazowy luminofor tlenoazotkowy podwójnie aktywowany: jonami europu Eu²⁺ oraz jonami lantanowców (Ln) (III) o wzorze ogólnym 2 (Sr_{1-x-y}Eu_xLn_y)Si_aO_bN_c, gdzie 0,01<x+y<0,06; 1,8<a<2,2; 1,5<b<4,5; 0,5<c<2,5, o składzie fazowym stanowiącym dwie fazy trójskośną SrSi₂O₂N₂ oraz heksagonalną Sr₃Si₆O₉N₄ przy czym udział masowy fazy Sr₃Si₆O₉N₄ wynosi 10% – 50%.
3. Sposób wytwarzania proszkowego dwu-fazowego luminoforu o wzorze ogólnym według zastrz. 1 i wzorze ogólnym według zastrz. 2 **znamienny tym**, że sporządza się mieszaninę substratów proszkowych Si₃N₄, SiO₂, SrCO₃ i tlenków lub azotków lantanowców (III), przy czym stosunek atomowy krzemu do strontu wynosi od 2.5:1 do 1,8:1, korzystnie 2.1:1, do 1.98:1, a stosunek atomowy krzemu w SiO₂ do krzemu w Si₃N₄ wynosi od 0.6:1.4 do 0.4:1.6, następnie do substratów dodaje się alkohol etylowy w ilości od 0,1% obj. do 5% obj., mieszaninę homogenizuje się w atmosferze argonu w czasie od 1 min do 120 min., po czym poddaje się procesowi syntezy w fazie stałej przez obróbkę termiczną w temperaturze 1400–1600°C, korzystnie 1450–1500°C. Wytworzony proszek będący mieszaniną faz trójskośnej SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺/Ln³⁺ oraz heksagonalnej SrSi₆O₉N₄:Eu²⁺/Ln³⁺ wzbudza się źródłem światła o długości fali w zakresie 250–450 nm, otrzymując emisję światła w zakresie długości fali 460–750 nm i maksymalnej intensywności emisji w zakresie 535–545 nm trwającej co najmniej 30 minut po wyłączeniu źródła światła wzbudzającego.
4. Sposób wytwarzania według zastrz. 3 **znamienny tym**, że stosuje się substraty proszkowe o wielkości ziaren < 5 μm, korzystnie poniżej 1 μm.

5. Sposób wytwarzania według zastrz. 3 **znamienny tym**, że emisję modyfikuje się aktywatorami Ln (III).
6. Sposób wytwarzania według zastrz. 3 **znamienny tym**, że całkowita zawartość tlenu w substratach uwzględnia zanieczyszczenia tlenem substratów azotkowych oraz węglanowych i mieści się w granicach od 20% mas. do 30% mas.

Rysunki



Rys. 1. Dyfrakcja rentgenowska luminoforu według wynalazku. W dolnej części wykresu umieszczono wzorec fazy trójskośnej (PDF-01-076-3141), a strzałkami oznaczono piki odpowiadające fazie $\text{Eu}_3\text{Si}_6\text{O}_7\text{N}_4$ (PDF-04-013-8367) izomorficznej z fazą $\text{Sr}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$, która nie posiada swojego wzorca w ogólnie przyjętym zbiorze danych ICDD PDF-4 (edycja 2016).



Rys. 2 Widma wzbudzenia otrzymane w maksimum pasma luminescencji dla długości fali 540 nm oraz widma luminescencji otrzymane przy wzbudzeniu długości fali 440 nm.