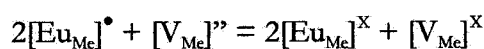


**Sposób stabilizacji wyższego stanu ładunkowego (n+1)+ jonu lantanowca (RE) w układzie matryca nieorganiczna – RE<sup>n+</sup>/RE<sup>(n+1)+</sup> w warunkach redukcji w celu otrzymania luminoforu i sposób kontroli stężenia jonu lantanowca (RE) na danym stopniu utlenienia [(n+1)+ lub n+] w układzie matryca nieorganiczna – RE<sup>n+</sup>/RE<sup>(n+1)+</sup> w luminoforze**

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizacji wyższego stanu ładunkowego (n+1)+ jonu lantanowca (RE) w układzie matryca nieorganiczna – RE<sup>n+</sup>/RE<sup>(n+1)+</sup> w warunkach redukcji w celu otrzymania luminoforu i sposób kontroli stężenia jonu lantanowca (RE) na danym stopniu utlenienia [(n+1)+ lub n+] w układzie matryca nieorganiczna – RE<sup>n+</sup>/RE<sup>(n+1)+</sup> w luminoforze.

Prace badawcze dotyczące stabilizacji jonów lantanowców na danym stopniu utlenienia wprowadzonych do matrycy nieorganicznej podejmowane były przez wielu autorów. Ze względu na stosunkowo wydajną emisję promieniowania widzialnego obserwowaną na obu stopniach utlenienia oraz optymalnego położenia stanów podstawowych najintensywniej badane były jony europu [I. Tale, P. Kulis, V. Kronghauz, *J. Lumin.* 1979, 20, 343; X. Zhang, F. Meng, W. li, H.J. Seo, *Cer. Int. (in press)*; Z. Pei, Q. Su, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 1993, 198, 51; Z. Song, J. Liao, X. Ding, T. Zhou, Q.L. Liu, *J. Lumin.* 2012, 132, 1768; Q. Su, H. Liang, T. Hu, Y. Tao, T. Liu, *J. Alloys Compd.* 2002, 344, 132].

W większości przypadków badania dotyczyły obserwacji auto-redukcji  $\text{Eu}^{3+}$  do  $\text{Eu}^{2+}$  w atmosferze powietrza i wyjaśnienia stabilności jonu europu występującego tylko na jednym stopniu utlenienia (+2). Zauważono, że tego typu redukcja zachodzi w ściśle określonych warunkach: część anionowa matrycy musi być zbudowana z tetraedrycznych jednostek  $\text{MeO}_4^{n-}$  (Me – np.:  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ), matryca nie może posiadać jonów utleniających,  $\text{Eu}^{3+}$  musi podstawiać kation na +2 stopniu utlenienia oraz rozmiar  $\text{Eu}^{2+}$  musi być porównywalny z rozmiarem podstawianego kationu [Z. Pei, Q. Zheng, Q. Su, J. Phys. Chem. Solids 2000, 61, 9; M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su, J. Mater. Chem. 2003, 13, 1202]. Według autorów za zjawisko odpowiedzialne są termicznie pobudzone elektrony pochodzące z wakansów kationowych, powstałych w wyniku heterowalentnego podstawienia kationu matrycy przez jony  $\text{Eu}^{3+}$ , a które wychwytywane są przez jony domieszki (Reakcja 1).



Reakcja 1

Badań dotyczących jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycach nieorganicznych stabilnych w typowych warunkach redukcji ( to jest 1200 - 1300°C; 5-10%  $\text{H}_2$  w  $\text{N}_2$  lub Ar ) jest znacząco mniej. Song i współpracownicy w swojej pracy zebrali doniesienia literaturowe dotyczące tlenowych związków strontu, w których jony  $\text{Eu}^{3+}$  nie zmieniają stopnia utlenienia w warunkach redukcji [Z. Song, J. Liao, X. Ding, T. Zhou, Q.L. Liu, J. Lumin. 2012, 132, 1768]. Stabilność  $\text{Eu}^{3+}$  powiązano z wyprowadzonym przez autorów Całkowitym Wskaźnikiem Niestabilności ( ang. Global Instability Index ) oraz z Sumaryczną Wartościowością Wiązania ( ang. Bond Valence Sum ) obliczaną osobno dla każdego węzła Sr. Z przeprowadzonych badań wynika, że dla analizowanych związków strontu,  $\text{Eu}^{3+}$  jest stabilny gdy sumaryczna wartościowość jest większa lub równa 2.0, a całkowity wskaźnik niestabilności nie przekracza tzw. progu niestabilności wyznaczonego dla poszczególnych klas związków ( gliniany, borany, krzemiany, tytaniumy, itp. ).

Innym podejściem do wyjaśnienia trwałości danego stopnia utlenienia w warunkach utleniająco- redukujących, a zarazem obserwacji emisji pochodzącej z lantanowca na danym stopniu utlenienia, jest rozważanie wzajemnej relacji położenia poziomu Fermiego i podstawowych poziomów energetycznych jonów lantanowców ( $\text{RE}^{n+}$  lub  $\text{RE}^{(n+1)+}$ ) pomiędzy pasmem walencyjnym a przewodnictwa w matrycy nieorganicznej, zaproponowane przez Dorenbosę [P. Dorenbos, Chem. Mater. 2005, 17, 6452]. Jeśli energia poziomu Fermiego względem pasma walencyjnego jest większa niż energia stanu podstawowego jonu  $\text{RE}^{n+}$  stan ten

jest zapełniony i może ulec wzbudzeniu. W takim przypadku jon  $RE^{n+}$  jest stabilny i można obserwować emisję tylko z jonu  $RE^{n+}$ . W przypadku gdy energia stanu Fermiego leży poniżej stanu podstawowego jonu  $RE^{n+}$  najwyższym stanem obsadzonym jest stan podstawowy  $RE^{(n+1)+}$ , ponieważ energia stanu  $RE^{n+}$  leży zawsze powyżej stanu  $RE^{(n+1)+}$  [P. Dorenbos, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 22344], i tym samym stabilizowany jest jon  $RE^{(n+1)+}$  a obserwowana emisja pochodzić będzie z jonu  $RE^{(n+1)+}$ . Jednakże, ze względu na to, że energia Fermiego jest stała dla całego kryształu oraz, że przy niewielkich stężeniach domieszki zależy praktycznie tylko od matrycy model, ten nie wyjaśnia możliwości otrzymywania stabilnych układów składających się z matrycy i jonu lantanowca na dwóch różnych stopniach utlenienia.

Brak jest danych literaturowych poruszających problem stabilności jonów lantanowców wprowadzonych do matrycy na dwóch różnych stopniach utlenienia, dlatego bardzo pożądanym jest rozwój badań na temat układów matryca –  $RE^{n+}/RE^{(n+1)+}$  tym bardziej, że układy takie są ciekawsze z punktu widzenia otrzymywania białych LED. Według wstępnego rozeznania literatury w dziedzinie spektroskopii niewiele grup badawczych zajmuje się otrzymywaniem i opisem układów złożonych z matrycy nieorganicznej oraz jonu lantanowca wprowadzonego na dwóch różnych stopniach utlenienia. Praktycznie oprócz grupy badawczej z Zakładu Spektroskopii Fazy Skondensowanej UG podobną problematyką zajmuje się grupa badawcza pod kierownictwem prof. Zycha z Uniwersytetu Wrocławskiego [Dobrowolska A., Zych E., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 25493-25503, Baran A., Mablík S., Grinberg M., Zych E., *J. Phys. Condens. Matter*, 2013, 25, 025603, 1-10], przy czym próby opisu mechanizmu powstawania i stabilizacji w/w układów podjął się zespół prof. Grinberga [A. Baran, J. Barzowska, M. Grinberg, S. Mablík, K. Szczyrowski, Y. Zorenko, *Optical Materials*, 2013, 35, 2107-2114]. Badanie stabilności układu matryca –  $RE^{n+}/RE^{(n+1)+}$  dotyczyło krzemianu wapnia domieszkowanego jonami europu. W celu wyjaśnienia możliwości wprowadzenia do matrycy jonów europu na dwóch stopniach utlenienia w oparciu o model zaproponowany przez Dorenbosa, autorzy rozważali wpływ energii kreacji defektu kompensującego na stabilność europu na danym stopniu utlenienia. W przypadku gdy jon  $Eu^{3+}$  podstawia jon  $Ca^{2+}$  musi wytworzyć się defekt kompensujący nadmiarowy ładunek dodatni. Aby defekt był zdolny do kompensacji, jego stan energetyczny musi leżeć poniżej podstawowego stanu  $Eu^{2+}$ , a różnica energii ( $\Delta E$ ) pomiędzy tymi dwoma stanami musi spełniać równanie (1):

$$\Delta E = [E(Eu^{2+}) - E(Eu^{3+})] - U \geq 0$$

( gdzie:  $E(\text{Eu}^{2+})$  – energia stanu podstawowego jonu  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $E(\text{Eu}^{3+})$  – energia stanu podstawowego jonu  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $U$  – energia reakcji defektu kompensującego.

Wynika z tego, że jeśli energia reakcji defektu kompensującego jest większa od różnicy energii  $E(\text{Eu}^{2+}) - E(\text{Eu}^{3+})$ , to jon  $\text{Eu}^{2+}$  będzie stabilizowany, a emisja z jonu  $\text{Eu}^{3+}$  nie pojawi się. W skrajnym przypadku emisja ta nie pojawi się nawet wtedy, gdy materiał będzie syntezowany w atmosferze powietrza. Natomiast jeśli energia  $U$  będzie mniejsza, to stabilizowany będzie jon  $\text{Eu}^{3+}$  nawet w atmosferze redukującej.

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie opracowania nowego sposobu stabilizacji wyższego stanu ładunkowego  $(n+1)+$  jonu lantanowca (RE) w układzie matryca nieorganiczna –  $\text{RE}^{n+}/\text{RE}^{(n+1)+}$  w celu otrzymania luminoforu i nowego sposobu kontroli stężenia jonu lantanowca (RE) na danym stopniu utlenienia  $[(n+1)+$  lub  $n+]$  w układzie matryca nieorganiczna –  $\text{RE}^{n+}/\text{RE}^{(n+1)+}$  w luminoforze.

Sposób stabilizacji wyższego stanu ładunkowego  $(n+1)+$  jonu lantanowca (RE) w układzie matryca nieorganiczna –  $\text{RE}^{n+}/\text{RE}^{(n+1)+}$  w warunkach redukcji w celu otrzymania luminoforu charakterystyczny tym według wynalazku, że prowadzi się domieszkowanie matrycy luminoforu użytej w postaci anionowej jonami o ładunku niższym niż jon tworzący daną sieć, kreuje się nadmiarowy ładunek ujemny stabilizujący wyższy stan ładunkowy jonu lantanowca, stosując mieszaninę substratów biorących udział w syntezie matrycy nieorganicznej wraz z prekursorem jonu lantanowca (Eu, Yb, Ce, Tb, Sm) oraz prekursorem kodomieszki. Mieszaninę substratów otrzymuje się przez mechaniczne zmieszanie reagentów w mieszalniku mechanicznym zwłaszcza w móżdżerze lub korzystnie w młynie planetarnym i/albo poprzez znany proces chemiczny zwłaszcza przez współstrącanie i/albo przez zastosowanie metody zol-żel, przy zachowaniu ilości mierzonych wagowo poszczególnych reagentów dobieranych w oparciu o stosunek stechiometryczny poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład pożądanego luminoforu, opisywany wzorem cząsteczkowym matrycy. Istotne jest według wynalazku, że tak otrzymaną mieszaninę reagentów - stanowiącą wsad - poddaje się obróbce termicznej lub jednocześnie obróbce termicznej i obróbce ciśnieniowej w wysokosprawnym piecu laboratoryjnym zwłaszcza w piecu rurowym w celu przeprowadzenia reakcji chemicznej pomiędzy substratami w warunkach syntezy danego luminoforu, przy czym proces wysokotemperaturowy prowadzi się w dwóch etapach, w etapie pierwszym przeprowadza się reakcję w atmosferze gazu obojętnego ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ) i w temperaturze wymaganej w syntezie danego luminoforu, oraz w etapie drugim

przeprowadza się redukcję w atmosferze mieszaniny redukującej (5% H<sub>2</sub> w N<sub>2</sub>) i w temperaturze utrzymywanej w przedziale od 1100 °C do 1300 °C, stosując dobór kodomieszki w celu stabilizacji wyższego stanu ładunkowego lantanowca RE<sup>(n+1)+</sup> w warunkach redukcji w taki sposób, że stopień utlenienia jonów tworzących podsić anionową matrycy luminoforu  $\alpha-1$  jest większy od stopnia utlenienia jonu kodomieszki stabilizującej wyższy stan ładunkowy jonu lantanowca RE<sup>(n+1)+</sup>, który może przyjmować wartości równe  $\alpha - m$ ; gdzie  $m$  przyjmuje wartości liczb naturalnych od 1 do  $\alpha$  oznacza, że musi być spełniony warunek  $\alpha > \alpha - m$  a wartość nadmiarowego ładunku ujemnego matrycy wytworzonego podczas kodomieszkowania wyrażonego w stopniach utlenienia, utrzymuje się w ścisłej zależności od różnicy stopni utlenienia jonu tworzącego podsić anionową i jonu kodomieszki pomnożoną przez molowy udział kodomieszki w otrzymanym luminoforze.

Sposób kontroli stężenia jonu lantanowca (RE) na danym stopniu utlenienia [(n+1)+ lub n+] w układzie matryca nieorganiczna – RE<sup>n+</sup>/RE<sup>(n+1)+</sup> w luminoforze charakterystyczny tym według wynalazku, że kontrolę stężenia lantanowca na danym stopniu utlenienia [(n+1)+ lub n+] wyrażoną stosunkiem [RE<sup>n+</sup>]/[RE<sup>(n+1)+</sup>] realizuje się poprzez kontrolę stężenia kodomieszki stabilizującej wyższy stan ładunkowy lantanowca RE<sup>(n+1)+</sup> w warunkach redukcji, w środowisku matrycy luminoforu w ten sposób, że na etapie przygotowania mieszaniny substratów wprowadza się prekursor kodomieszki dobranej jak wyżej wskazano w ściśle zdefiniowanej ilości wyrażonej wagowo lub objętościowo w zależności od przyjętego sposobu syntezy luminoforu, a dobranej w sposób eksperymentalny w celu uzyskania pożądanych współrzędnych barwowych ( CIE ) emisji pochodzącej od jonów lantanowca na danym stopniu utlenienia [(n+1)+ lub n+] obecnych w luminoforze.

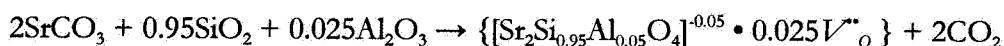
Sposób stabilizacji i kontroli stężeń lantanowca na odpowiednim stopniu utlenienia opisany w wynalazku ma istotny wpływ na możliwość projektowania luminoforów o ściśle zdefiniowanych właściwościach luminescencyjnych. Biorąc pod uwagę, że w zależności od stopnia utlenienia właściwości spektralne lantanowca różnią się dając emisję w różnych rejonach widma ( w różnych barwach ), i tak np. dla jonów europu właściwości spektralne Eu<sup>3+</sup> są określone przez przejścia wewnątrz konfiguracji 4f<sup>6</sup> ( przejścia f-f ), a maksima najbardziej intensywne pasm emisji jonu Eu<sup>3+</sup> leżą w „pomarańczowo-czerwonym” zakresie widma ( 598, 620, 702 nm ); a w przypadku Eu<sup>2+</sup> emisja promieniowania związana jest z dozwolonym, szerokopasmowym przejściem d-f ze wzbudzonego stanu 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup> do stanu podstawowego 4f<sup>7</sup>, gdzie ze względu na udział orbitali d w przejściach elektronowych w

zależności od zastosowanej matrycy pasmo emisji może znajdować się w niebieskiej, zielonej lub pomarańczowej części widma, kontrola stężenia jonów na odpowiednim stopniu utlenienia przyczynia się do możliwości sterowania barwą emitowanego światła. Tym samym kontrolując stężenie jonu europu na danym stopniu utlenienia w układzie matryca –  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  można wpływać na parametr CIE luminoforu, będący miarą jakości światła białego emitowanego przez luminofor, stosując tylko jeden pierwiastek ziem rzadkich jako centrum luminescencji.

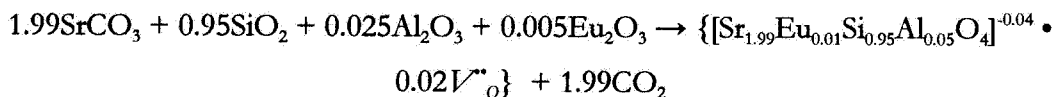
Istotą wynalazku jest nowy sposób stabilizacji wyższego stopnia utlenienia lantanowca ( $\text{Ln}^{(n+1)+}$ ) w warunkach redukcji, a tym samym otrzymywania luminoforów domieszkowanych jonami lantanowców w układzie: matryca –  $\text{Ln}^{(n+1)+}/\text{Ln}^{n+}$  oraz precyzyjna metoda kontroli stężenia jonu lantanowca na danym stopniu utlenienia w układach matryca –  $\text{Ln}^{(n+1)+}/\text{Ln}^{n+}$  poprzez heterowalentne podstawienie jonów w podsięci anionowej matrycy nieorganicznej powodujące kreację nadmiarowego ładunku ujemnego.

Wynalazek jest szczegółowo opisany na przykładzie jego wykonania.

Na przykładzie ortokrzemianu strontu, po wprowadzeniu jonów glinu do matrycy krzemianu jony  $\text{Eu}^{3+}$ , są stabilizowane w warunkach redukcji chemicznej. W syntezie materiału  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  zastosowano strategię dwu etapową, gdzie etapy reakcji i redukcji rozdzielone są wystudzeniem i rozdrobnieniem produktu, a stabilizacja  $\text{Eu}^{3+}$  jest wynikiem obniżenia przez jony europu nadmiarowego ładunku ujemnego kreowanego



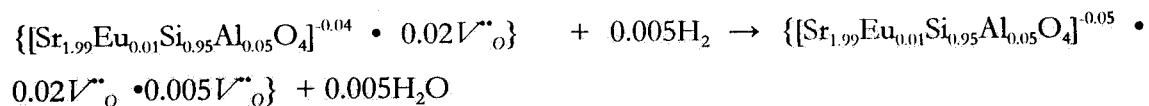
Reakcja 2



Reakcja 3

Po kompensacji części nadmiarowego ładunku ujemnego przez wprowadzenie jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , ponowny jego wzrost w trakcie procesu redukcji nie jest faworyzowany, przez co całkowita redukcja  $\text{Eu}^{3+}$  do  $\text{Eu}^{2+}$  nie zachodzi (Reakcja 4).

W taki sposób można otrzymać stabilny krzemian strontu domieszkowany jednocześnie jonami  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ . Przykładowe widmo emisji i wzbudzenia  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  przedstawiono na fig. 2.



## Reakcja 4

Zmieniając stężenie jonów glinu można kontrolować udział pasm emisji pochodzących od europu na danym stopniu utlenienia a tym samym stężenie jonów na poszczególnych stopniach utlenienia. Biorąc pod uwagę, że w typowej syntezie materiałów domieszkowanych jonami lantanowca na obu stopniach utlenienia jedynym parametrem mającym wpływ na stężenie lantanowca na danym stopniu utlenienia jest czas wygrzewania materiału w odpowiedniej atmosferze, kontrola stężenia poprzez kodomieszkowanie jest o wiele bardziej efektywna. Precyzja kontroli w przypadku kodomieszkowania jest nieporównywalna.

**Uniwersytet Gdański**

państwowa jednostka organizacyjna szkolnictwa wyższego

Gdańsk - Polska

zastępowany przez

**Rzecznika Patentowego**


mgr inż. Andrzej M. Jaeszke  
rzecznik patentowy nr wp. 161/67