

C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/64 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
G01T 1/20 (2006.01)

(19)
 ČESKÁ
 REPUBLIKA



ÚŘAD
 PRŮMYSLOVÉHO
 VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-644**
 (22) Přihlášeno: **10.10.2017**
 (40) Zveřejněno: **17.04.2019**
(Věstník č. 16/2019)
 (47) Uděleno: **23.09.2020**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **11.11.2020**
(Věstník č. 46/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
 (M. NAZAROV, CERIUM-EUROPIUM DOUBLE ACTIVATED TERBIUM ALUMINUM GARNET PHOSPHOR FOR LED APPLICATION, MOLDAVIAN JOURNAL OF THE PHYSICAL SCIENCES, 2006, VOL.5, N 3-4; (YUAN-CHIH LIN, INORGANIC PHOSPHOR MATERIALS FOR LIGHTING, TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, APRIL 2016, 374:21.
 US 2017121601 A1; EP 2 481 796 A1; CN 101781562 A; CZ 2012-666 A3; CZ 2012-667 A3; CZ 2014-316 A3.

(73) Majitel patentu:
 Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha 8 - Libeň, CZ

(72) Původce:
 Ing. Lubomír Havlák, Praha 11, CZ
 Ing. Vítězslav Jarý, Ph.D., Rychnov nad Kněžnou, CZ
 Ing. Jan Bárta, Ph.D., Neratovice, CZ
 Ing. Jan Pejchal, Ph.D., Náměšť nad Oslavou, CZ
 doc. Ing. Martin Nikl, CSc., Praha 8, CZ

(54) Název vynálezu:
Luminofory na bázi Eu²⁺ a Eu²⁺/Ce³⁺ dopovaných granátů

(57) Anotace:
 Jsou popisovány luminofory na bázi gadolinito-yttritohlinitého granátu dopovaného dvojmocným europiem a na bázi granátů současně dopovaných dvojmocným europiem a trojmocným cerem pro pevnolátkové světelné zdroje, které kombinací s budícím zdrojem v UV oblasti spektra poskytují světlo, u kterého je změnou složení luminoforů možné měnit vyzářené emisní spektrum. V případě luminoforu na bázi granátu gadolinito-yttritohlinitého dopovaného dvojmocným europiem lze zvyšováním obsahu gadolinia posunovat emisi Eu²⁺ k vyšším vlnovým délkám. Luminofory na bázi granátů současně dopovaných dvojmocným europiem a trojmocným cerem lze s výhodou excitovat v UV oblasti a využít přenosu energie z Eu²⁺ na Ce³⁺ emisní centra, čímž lze získat výsledné spektrálně laditelné bílé světlo.

Luminofovy na bázi Eu^{2+} a $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ dopovaných granátů

Oblast techniky

5

Vynález se týká práškových i monokrystalických luminofořů pro pevnolátkové světelné zdroje na bázi granátů gadolinito-yttrito-hlinitého dopovaného dvojmocným europiem a na bázi granátů současně dopovaných dvojmocným europiem a trojmocným cerem.

10

Dosavadní stav techniky

Dosavadní stav techniky na poli anorganických luminofořů pro pevnolátkové světelné zdroje zachycuje např. přehledová publikace autorů Yuan-Chih Lin, Maths Karlsson, Marco Bettinelli v Top Curr Chem (Z) (2016) 374:21 (DOI 10.1007/s41061-016-0023-5).

15

Při konstrukci pevnolátkového zdroje bílého světla jsou použitelné dva způsoby buzení. Buď je budícím čipem modrá dioda emitující světlo (modrá LED) s emisí světla cca v oblasti 440 až 480 nm nebo blízká ultrafialová dioda (NUV LED) s emisí cca 360 až 410 nm.

20

Existuje celá řada materiálů emitujících ve viditelné oblasti spektra při obou výše zmíněných způsobech buzení. Tyto materiály musí účinně absorbovat budící blízké UV nebo modré záření a konvertovat jej do oblastí nižších energií, tedy oblastí vyšších vlnových délek světla. Takové materiály můžeme nazývat luminofovy nebo fosfory. Modré fosfory (B) emitují zhruba v oblasti vlnových délek 435 až 500 nm, zelené fosfory (G) v oblasti cca 520 až 565 nm, žluté fosfory (Y) v oblasti cca 565 až 590 nm a červené fosfory (R) cca v oblasti 625 až 740 nm.

25

Jelikož je při konstrukci pevnolátkového osvětlení většinou cílem získat světelný zdroj emitující bílé světlo, je nutné obvykle vhodně kombinovat použité luminofovy umístěné na budících LED. Obvykle se používá NUV LED čip, na kterém leží směs RGB fosfořů, přičemž se kombinací vybuděného červeného, zeleného a modrého světla získá vjem výstupu bílého světla. Druhým obvyklým konceptem je použití modrého LED čipu v kombinaci se žlutým nebo zelenožlutým fosforem, čímž lze rovněž získat výstupní bílé světlo. Prakticky je tedy možné žlutým fosforem nahradit směs zeleného a červeného fosforu se získáním podobného výsledku. Postup konstrukce na bázi budící modré LED a žlutého fosforu ovšem obvykle vede k zisku pocitově studenějšího bílého světla z důvodu chybějící červené složky spektra, která se pro získávání teplejšího bílého světla může doplnit přidáním červeného fosforu.

30

35

Za klíčový žlutý fosfor lze označit oxid yttrito-hlinitý se strukturou granátu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopovaný ionty Ce^{3+} na pozicích iontů Y^{3+} (YAG:Ce). Tento materiál díky Ce^{3+} centrům obsahuje excitační pás přechodu $4f - 5d_1$ s maximem u cca 455 nm a excitační pás příslušející přechodu $4f - 5d_2$ s maximem u cca 340 nm. Oba způsoby excitace vedou k emisí Ce^{3+} s emisním maximem ležícím mezi 530 a 565 nm v závislosti na obsažené koncentraci Ce^{3+} . S rostoucí koncentrací ceru v matici YAG dochází k posunu maxima emise k vyšším vlnovým délkám, přičemž se při aplikaci v oblasti luminofořů volí spíše vyšší koncentrace Ce^{3+} kvůli již zmíněné účinné absorpci budícího záření. Emise Ce^{3+} přísluší přechodu $5d_1 - 4f$, jelikož po excitaci do hladiny $5d_2$ dochází nejprve k relaxaci na hladinu $5d_1$, ze které elektrony přecházejí na hladinu $4f$, a díky tomu v obou případech excitace dochází k vyzařování fotonů o stejné energii. Při konstrukci bílého světelného zdroje s použitím luminofořů YAG:Ce se používá excitace modrou LED okolo zmíněných 455 nm, přičemž získané světlo má vysokou hodnotu barevné teploty světla (CCT) okolo 5600 K.

40

45

50

Spektrální složení bílého světla (vyjádřitelné jako závislost intenzity na vlnové délce) lze zjednodušeně popsat barevnou teplotou světla neboli teplotou chromatičnosti, tedy jediným číselným údajem, který charakterizuje bílé světlo. Světlo určité barevné teploty má z pohledu

průměrného člověka stejnou barvu jako tepelné záření, které vydává černé těleso, zahřáté na tuto teplotu.

5 Barevný prostor je obecně souřadný systém, kterým se charakterizují barvy. Jedním z nejpoužívanějších barevných prostorů pro praktické účely je barevný prostor CIE 1931. Byl definován ve studii o vnímání barev vytvořené mezinárodním úřadem Commission Internationale de l'Eclairage (zkráceně CIE) v roce 1931. Různé souřadnice v takovémto systému tedy znamenají různou barvu. V barevném prostoru CIE 1931 má YAG:Ce při buzení modrou LED u 455 nm souřadnice cca CIE $x = 0,41$ a CIE $y = 0,57$.

10 YAG:Ce vykazuje relativně vysokou hodnotu indexu podání barev R_a (též označovaný CRI - color rendering index) ve srovnání s většinou ostatních fosforů. Podle hodnoty CRI lze porovnat věrnost barevného vjemu pro různé zdroje osvětlení, přičemž pro CRI = 0 nelze rozeznat barvy a pro CRI = 100 je podání barev stejně přirozené jako v případě osvětlení sluncem.

15 YAG: Ce rovněž vykazuje vysokou kvantovou účinnost při excitaci okolo 455 nm, dokáže až 85 % dopadajících fotonů modrého světla přeměnit na fotony žlutého světla.

20 Rovněž tepelné zhášení emise Ce^{3+} center nastává až při relativně vysokých teplotách, okolo 300 °C klesne intenzita emise cca na 50 % hodnoty při pokojové teplotě. S rostoucí teplotou dochází kromě poklesu intenzity emise záření u YAG:Ce ještě k červenému posunu, tedy posunu emisního maxima k vyšším vlnovým délkám.

25 Z výše uvedených důvodů je YAG:Ce klíčovým fosforem při konstrukcích LED - buzených pevnolátkových zdrojů světla, protože většina jiných fosforů použitelných místo YAG:Ce vykazuje nižší absorpci, nižší kvantovou účinnost, nižší hodnoty CRI, přičemž obvykle dochází k tepelnému zhášení emise při nižších teplotách ve srovnání s YAG:Ce. Je možné najít fosfory, které předčí YAG:Ce v některé skupině zmíněných vlastností, není ovšem mnoho fosforů, které by YAG:Ce předčily současně ve všech výše zmíněných charakteristikách a zároveň byla jejich výroba finančně výhodnější.

30 Nevýhodou fosforu YAG:Ce je nemožnost jeho efektivního buzení v blízké UV oblasti světla (360 až 410 nm) kvůli absenci absorpčních pásů v této oblasti. Buzení v blízké UV oblasti přitom přináší několik výhod. Obecně lze říci, že emitované světlo při buzení v blízké UV má teplejší bílou barvu než světlo emitované při buzení v modré oblasti. Navíc do hodnoty barevné teploty 4000 K je buzení v UV oblasti mnohem efektivnější než buzení v modré oblasti.

40 V nedávné době byl publikován článek o stabilizaci emisních center Eu^{2+} ve struktuře $Y_3Al_5O_{12}$ s emisním maximem Eu^{2+} okolo 440 nm. Článek "Eu²⁺ Stabilization in YAG Structure: Optical and Electron Paramagnetic Resonance Study" autorů Lubomír Havlák, Jan Bárta, Maksym Buryi, Vítězslav Jarý, Eva Mihóková, Valentin Laguta, Pavel Boháček a Martin Nikl v časopise The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120, 21751-21761 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06397) obsahuje důkladnou rešerši předchozích prací, ve kterých se autoři pokoušeli různými metodami stabilizovat Eu^{2+} v granátové struktuře, přičemž dosahovali různých výsledků, včetně situování 45 emisního maxima Eu^{2+} centra u různých vlnových délek, zpravidla vyšších než 440 nm.

Podstata vynálezu

50 Podstatou vynálezu jsou práškové a monokrystalické luminofory pro pevnolátkové světelné zdroje na bázi granátu gadolinito-yttrito-hlinitého dopovaného dvojmocným europiem a na bázi granátů současně dopovaných dvojmocným europiem a trojmocným cerem.

55 Mineralogický termín granát zahrnuje všechny příbuzné oxidické materiály s krychlovou (kubickou) krystalografickou soustavou s vnitřní symetrií danou prostorovou grupou Ia-3d.

Ideální stechiometrii granátu můžeme zapsat obecným vzorcem $A_3B_2C_3O_{12}$, kde jsou atomy A, B, C koordinované atomy kyslíku v dodekaedrické (AO_8), oktaedrické (BO_6) a tetraedrické (CO_4) konfiguraci. Díky přítomnosti různých defektů se může skutečná stechiometrie odlišovat od ideálního vzorce, nicméně struktura zůstává zachována. U syntetických granátů se na pozici A obvykle nachází lanthanoidy a/nebo yttrium, B a C obvykle obsazují atomy Al. Granátová struktura ovšem může existovat rovněž s mnoha možnými prvkovými příměsemi na všech strukturních pozicích, např. na pozici A se mohou vyskytovat jednomocné, dvojmocné, trojmocné i čtyřmocné prvky periodického systému, analogická situace může nastat i v případě pozic B a C. Stabilita granátové struktury je možná rovněž za přítomnosti jiných než O^{2-} aniontů, což znamená, že mohou aniontové pozice obsazovat např. halogenidy, sulfidy, případně i jiné prvky periodického systému, které se mohou vyskytovat ve formě aniontů. Na aniontových pozicích kyslíku mohou být rovněž obsaženy strukturní defekty ve formě vakancí kyslíku, což nastává vzhledem k přípravě těchto materiálů v redukčním prostředí kvůli stabilizaci europia ve valenci 2+. Vakance kyslíku snižují stechiometrický obsah aniontů pod 12 atomů kyslíku v obecném vzorci $A_3B_2C_3O_{12}$, přičemž materiál stále zachovává strukturu granátu. Naopak kodopování čtyřmocných prvků do granátové struktury (např. ve formě SiO_2 , ZrO_2 nebo HfO_2) může vést k obsahu aniontů nad úroveň stechiometrie 12 atomů kyslíku. Na kyslíkových pozicích mohou být v granátových strukturách obsaženy jiné anionty např. v závislosti na formě přímého dopování Eu^{2+} do granátové struktury. V příkladech uskutečnění tohoto vynálezu bylo Eu^{2+} dopováno ve formě EuS . Stabilizace Eu^{2+} může být dosaženo i použitím jiných Eu^{2+} sloučenin, např. EuF_2 , což by mělo za následek výskyt F^- na pozicích O^{2-} atd.

Eu^{2+} je možné v granátové struktuře stabilizovat rovněž pouze díky redukční atmosféře, ve které jsou materiály syntetizovány. I když je do výchozí směsi europium dopováno ve formě Eu_2O_3 , tak dojde díky obsahu vodíku v plynném prostředí během přípravy materiálů k částečné redukci europia do valence 2+. Kyslíkové vakance, případně obsah jiných aniontů na kyslíkových pozicích, nemění podstatu vynálezu, která spočívá v červeném posunu emise Eu^{2+} s rostoucím obsahem Gd v materiálu na bázi granátu gadolinito-tytrito-hlinitém dopovaném dvojmocným europiem, respektive v současném dopování Eu^{2+} a Ce^{3+} do granátové struktury, díky čemuž lze vybudit emisi Ce^{3+} excitací v blízké UV oblasti v rozsahu vlnových délek 360 až 410 nm. Podstata vynálezu je detailně vysvětlena v následující části této kapitoly.

Luminofory na bázi granátu gadolinito-tytrito-hlinitého dopovaného dvojmocným europiem vykazují s rostoucím obsahem gadolinia červený posun emise příslušející emisním centrům Eu^{2+} při buzení v blízké UV oblasti, což je zachyceno na obr. 1, na kterém je vidět, že maximum emise příkladu uskutečnění č. 13 ($GdY_{1,85}Eu_{0,15}Al_5O_{11,775}S_{0,15}$) leží u cca 440 nm a maximum emise příkladu uskutečnění č. 14 ($Gd_2Y_{0,85}Eu_{0,15}Al_5O_{11,775}S_{0,15}$) leží u cca 470 nm. Zvyšováním obsahu gadolinia v luminoforů na bázi granátu gadolinito-tytrito-hlinitém dopovaném dvojmocným europiem lze tedy posunovat emisní maximum Eu^{2+} center k vyšším vlnovým délkám.

Luminofory na bázi granátů dopovaných současně dvojmocným europiem a trojmocným cerem při buzení v blízké UV oblasti (360 až 410 nm) vykazují účinný energetický přenos z Eu^{2+} center emitujících v modré oblasti spektra na Ce^{3+} centra, která část tohoto záření absorbují a následně emitují v zelenožluté části spektra. K objasnění energetického přenosu poslouží obr. 2 až 4.

Na obr. 2 je zachyceno absorpční spektrum příkladu uskutečnění vynálezu č. 12 ($Y_{2,925}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Hf_{0,03}Al_5O_{11,9775}S_{0,03}$), na kterém jsou vidět absorpční pásy s maximy u cca 340 nm, 375 nm a 455 nm, které přísluší přechodům $4f - 5d_2$ (Ce^{3+}), $4f - 5d_1$ (Eu^{2+}) a $4f - 5d_1$ (Ce^{3+}). Eu^{2+} centra, která absorbují záření o vlnových délkách 360 až 410 nm, konvertují toto absorbované UV záření do modré oblasti spektra v rozsahu vlnových délek cca 380 až 470 nm (s emisním maximem okolo 420 nm u příkladu uskutečnění 12). Emisní spektrum Eu^{2+} pro 360 nm excitaci a současně absorpční spektrum Ce^{3+} příkladu uskutečnění č. 12 je zachyceno na obr. 3, na kterém vyšrafovaná plocha orientačně znázorňuje rozsah přenosu energie z Eu^{2+} na Ce^{3+} . Dochází tedy k překryvu oblasti emise záření Eu^{2+} center a oblasti absorpce tohoto záření Ce^{3+} centry. Z obr. 2 je patrné, že záření s vlnovou délkou cca 410 až 470 nm snadno absorbují Ce^{3+}

centra díky absorpčnímu pásu v rozsahu vlnových délek cca 410 až 490 nm (s maximem u 455 nm). Absorpční pás Ce^{3+} center s maximem okolo 455 nm koresponduje s excitačním přechodem $4f - 5d_1$ Ce^{3+} center. Energetický přenos z Eu^{2+} center na Ce^{3+} centra lze fyzikálně ještě navíc doložit pomocí křivek dosvitu. Pro 530 nm emisi Ce^{3+} jsou v dosvitových křivkách pro excitaci při 310 nm u příkladů uskutečnění 1 až 12 a 15 až 19 vidět komponenty s dobou života odpovídající emisi Eu^{2+} (okolo 400 ns), což je důsledek energetického přenosu z Eu^{2+} na Ce^{3+} . Jednoduše řečeno dochází k tomu, že Ce^{3+} svítí s dobou života typickou pro Eu^{2+} , což tudíž dokazuje přenos energie z Eu^{2+} na Ce^{3+} . Doba života luminiscence Ce^{3+} se v těchto matricích bez současného dopování Eu^{2+} pohybuje maximálně v řádu desítek ns. Jedna vybraná křivka dosvitu pro příklad uskutečnění 12 je znázorněna na obr. 4.

Tento výše popsaný energetický přenos z Eu^{2+} center na Ce^{3+} centra, která jsou současně obsažena v jedné granátové struktuře, ve své podstatě umožňuje vybudit emisi Ce^{3+} excitací UV LED v rozsahu 360 až 410 nm. Bez současného dopování Eu^{2+} a Ce^{3+} do granátové struktury by nebylo v blízké UV oblasti 360 až 410 nm možné efektivně vybudit emisi Ce^{3+} . Buzení v UV oblasti má ve srovnání s buzením v modré oblasti nespornou výhodu ve vyšší účinnosti pro CCT pod 4000 K (první citovaná publikace v kapitole "Dosavadní stav techniky"). Rovněž se buzením v blízké UV oblasti spektra obecně získává teplejší bílé světlo ve srovnání s buzením v modré oblasti spektra (rovněž odkaz na první citaci). Současným dopováním Eu^{2+} a Ce^{3+} se tedy výhodně docílí buditelnosti luminoforů v blízké UV oblasti.

Změnou koncentrace dopantů Eu^{2+} a Ce^{3+} bylo v příkladech uskutečnění dosaženo změn v emisních spektrech změřených při 360 nm excitaci, což zachycují obrázky 5 a 6. Na obr. 5 jsou foto luminiscenční spektra příkladů uskutečnění připravených ve formě prášků a na obr. 6 jsou spektra příkladů uskutečnění připravených v monokrystalické formě. Na obr. 5 je u příkladů uskutečnění 1 až 4 (spodní část obrázku 5) vidět dominující emise Eu^{2+} s postupně rostoucím podílem emise Ce^{3+} od př. 1 po př. 4, což koresponduje s rostoucí koncentrací Ce^{3+} v této sérii příkladů uskutečnění. Příklady uskutečnění 1 až 4 můžeme zjednodušeně zapsat jako YAG: 5 % EuS , y % Ce , kde je y pro př. 1: 0,1 % (CeO_2), pro př. 2: 1 % (CeO_2), pro př. 3: 2 % (Ce_2S_3) a pro př. 4: 2 % (CeO_2). EuS , Ce_2S_3 nebo CeO_2 byly dopovány ekvimolární náhradou za Y_2O_3 do výchozí reakční směsi, proto vyjadřují uvedená procenta molární procentuální obsah dopantů (Eu , Ce) na pozicích yttria v připravených granátech.

Série spekter umístěná ve středu obr. 5 přísluší příkladům uskutečnění 5, 7, 9 a 11, které můžeme zjednodušeně zapsat jako YAG: 1 % EuS , 0,5 % CeO_2 (př. 5), respektive YAG: 1 % EuS , 0,5 % CeO_2 , 1 % Me^{4+} (příklady 7, 9 a 11). Příklady uskutečnění 7, 9 a 11 jsou tedy navíc kodopovány 1 % Me^{4+} : v př. 7: 1 % SiO_2 ekvimolární náhradou za tetraedrické pozice Al, v př. 9: 1 % ZrO_2 ekvimolární náhradou za oktaedrické pozice Al a v př. 11: 1 % HfO_2 ekvimolární náhradou za dodekaedrické pozice Y. Detaily k přípravě příkladů uskutečnění jsou uvedeny v kapitole "Příklady uskutečnění vynálezu". Série čtyř práškových příkladů uskutečnění 5, 7, 9 a 11 vykazuje velice podobná emisní spektra, ve kterých jsou opět přítomné emisní pásy Eu^{2+} i Ce^{3+} s dominantnější emisí Ce^{3+} ve srovnání se sérií příkladů uskutečnění 1 až 4. U těchto práškových příkladů uskutečnění (5, 7, 9, 11) nemá kodopace Me^{4+} podstatný vliv na charakter a intenzitu emisních pásů.

V horní části obr. 5 jsou emisní spektra příkladů uskutečnění 15 a 17, které můžeme zjednodušeně popsat jako materiály s ekvimolární náhradou 1/4 a 1/2 yttriových pozic gadoliniem při zachování úrovně dopování 1 % EuS a 0,5 % CeO_2 . I tyto materiály vykazují emisi Eu^{2+} a zároveň Ce^{3+} , přičemž emisní maximum Eu^{2+} (díky obsahu Gd) vykazuje červený posun, což vede k většímu podílu energetického přenosu na centra Ce^{3+} , která absorbují více energie, což se ve spektrech příkladů uskutečnění 15 a 17 (na obr. 5 nahoře) projevuje výraznějšími lokálními minimy v oblasti vlnových délek cca 460 až 480 nm. Analogická lokální minima práškových příkladů uskutečnění vynálezu, které neobsahují Gd (1 až 5, 7, 9, 11), jsou mírně posunuta (cca o 10 až 20 nm) směrem k nižším vlnovým délkám. Emisní spektra monokrystalických příkladů uskutečnění znázorněná na obr. 6 vykazují při 360 nm excitaci opět

současnou přítomnost Eu^{2+} a Ce^{3+} emise. Čtyři spektra v dolní části obrázku příslušející příkladům uskutečnění 6, 8, 10 a 12 (složením korespondují s práškovými příklady uskutečnění 5, 7, 9 a 11) vykazují intenzivní emisní pásy Ce^{3+} korespondující s účinnými přenosy energie z Eu^{2+} na Ce^{3+} . U těchto čtyř příkladů uskutečnění vynálezu jsou patrné rozdílné intenzity emise Eu^{2+} a Ce^{3+} . Příklady uskutečnění 16 a 18, které složením korespondují s práškovými příklady uskutečnění 15 a 17, vykazují rovněž široké intenzivní pásy příslušející emisi Ce^{3+} za současné přítomnosti emise Eu^{2+} při excitaci 360 nm. V příkladu uskutečnění 19 dominuje emise Eu^{2+} , přičemž je stále zaznamenatelný emisní pás příslušející Ce^{3+} (i vzhledem k nízkému obsahu Ce^{3+} na úrovni 0,017 % molárních na dodekaedrických pozicích yttria).

Idea kodopování Me^{4+} spočívá především v kompenzaci náboje Eu^{2+} , které obsazuje trojmocné pozice. Obsah Eu^{2+} tedy vytváří deficit kladného náboje v granátové struktuře, což má za následek vyšší obsah strukturních defektů ve srovnání se strukturou, ve které je náboj vykompenzován. Eu^{2+} obsazuje dodekaedrické pozice yttria nebo gadolinia, přičemž Me^{4+} kompenzace může být provedena náhradou kationtů jak na dodekaedrických pozicích (1 % molární Hf^{4+} ekvimolárně nahrazuje dodekaedrické pozice v příkladech č. 11 a 12), tak i náhradou Al^{3+} na oktaedrických pozicích (1 % molární Zr^{4+} ekvimolárně nahrazuje oktaedrické pozice v příkladech č. 9 a 10) nebo tetraedrických pozicích (1 % molární Si^{4+} ekvimolárně nahrazuje tetraedrické pozice Al^{3+} v příkladech č. 7 a 8). Me^{4+} kodopování granátových matric dopovaných kationty Eu^{2+} a Ce^{3+} nemění podstatu vynálezu spočívající v obsahu jak emise Eu^{2+} , tak emise Ce^{3+} a přenosu energie z Eu^{2+} na Ce^{3+} při UV LED excitaci v oblasti vlnových délek 360 až 410 nm. Rozdíly v emisních charakteristikách práškových a monokrystalických příkladů uskutečnění stejného složení lze vysvětlit mnohem lepším strukturním uspořádáním monokrystalických příkladů uskutečnění ve srovnání s práškovými příklady uskutečnění.

Praktický rozsah umístění všech devatenácti příkladů uskutečnění vynálezu v chromatickém diagramu CIE 1931 znázorňuje obrázek 7. Obrázek 7 je zkonstruován z dat fotoluminiscenčních spekter změřených pomocí fotonásobiče pro excitaci 360 nm, přičemž není započítán emisní pás 360 nm budicího zdroje a koordináty CIE x a CIE y všech příkladů uskutečnění jsou vypočítané pro emisi až od 380 nm, což odpovídá citlivosti lidského oka a definici barevného prostoru CIE 1931. Na obr. 8 jsou do chromatického diagramu CIE 1931 zaneseny pouze příklady uskutečnění vynálezu ve formě monokrystalů, přičemž bylo v tomto případě fotoluminiscenční spektrum změřeno pomocí CCD kamery a jako budicí zdroj byla použita 365 nm UV LED s výkonem 10 W. Porovnáním pozic příkladů uskutečnění na obrázcích 7 a 8 zjistíme, že výsledná pozice konkrétního příkladu uskutečnění velmi závisí na způsobu excitace a způsobu měření výstupního světla. Fotografie emitovaného světla při 365 nm UV LED excitaci na čipu o výkonu 1 W všech devatenácti příkladů uskutečnění vynálezu jsou zachyceny na obr. 9. Pokud porovnáme příklady uskutečnění 13 a 14 na obr. 9 se spektry znázorněnými na obr. 1, vidíme posun od modré u př. 13 (emisní maximum u 440 nm) k tyrkysové (emisní maximum u 470 nm) u př. 14, což je způsobeno větším obsahem Gd v př. 14 ve srovnání s př. 13. Dobře koresponduje rovněž porovnání série příkladů 1 až 4 na obr. 9 ve srovnání s obr. 5, kde u př. 1 dominuje modrá (emisní maximum Eu^{2+} u př. 1 na obr. 5 leží u cca 420 nm) a s rostoucím obsahem Ce^{3+} v příkladech 2 až 4 dochází k barevnému posunu ve prospěch teplé bílé barvy světla, což koresponduje se zvyšující se intenzitou emisního pásu Ce^{3+} v řadě od př. 2 po př. 4, jak znázorňuje obr. 5. Na obr. 9 je rovněž dobře vidět na sérii práškových příkladů uskutečnění 5, 7, 9 a 11 podobná barva výstupního světla, kterou zjednodušeně můžeme nazvat bílo-žlutou, což je opět v dobrém souladu s velmi podobnými spektry těchto příkladů na obr. 5. Na monokrystalických příkladech uskutečnění 6, 8, 10 a 12 je jasně patrný větší podíl červené složky spektra ve srovnání s práškovými příklady uskutečnění stejného složení (5, 7, 9 a 11) příslušející emisi Ce^{3+} center, přičemž byla u příkladů uskutečnění 8, 10 a 12 získána pocitově teplá bílá barva výstupního světla. Obsah gadolinia v práškových příkladech uskutečnění 15 a 17 vede k účinnějšímu přenosu energie z Eu^{2+} na Ce^{3+} , což má vliv na výslednou barvu světla (pocitově s větším podílem žluté části spektra). Monokrystalické příklady uskutečnění 16 a 18 korespondujícího složení s prášky 15 a 17 opět vykazují větší podíl červené složky ve výstupním světle při 365 nm UV LED excitaci, čímž se více přibližují pocitově teplé bílé barvě světla, přičemž příklad 18 (s větším

obsahem Gd ve srovnání s příkladem 16) opět vykazuje více přítomnosti žluté složky ve výstupním světle. Rovněž i monokrystalický příklad uskutečnění obsahující lutecium na yttriových pozicích (př. 19) vykazuje výstupní teplé bílé světlo při 365 nm UV LED excitaci.

5

Objasnění výkresů

Na připojených výkresech představuje:

10 obr. 1 emisní spektra pro buzení 365 nm UV LED příkladů uskutečnění č. 13 a 14;

obr. 2 absorpční spektrum příkladu uskutečnění č. 12;

obr. 3 emisi Eu^{2+} a absorpce Ce^{3+} v příkladu uskutečnění č. 12 při 360 nm excitaci;

15

obr. 4 křivku dosvitu 530 nm emise Ce^{3+} příkladu uskutečnění č. 12 při 310 nm excitaci, která vykazuje komponentu s dobou života Eu^{2+} , což ukazuje na energetický přenos z Eu^{2+} na Ce^{3+} ;

20 obr. 5 fotoluminiscenční spektra příkladů uskutečnění č. 1 až 5, 7, 9, 11, 15, 17 při 360 nm UV LED excitaci;

obr. 6 foluminiscenční spektra příkladů uskutečnění č. 6, 8, 10, 12, 16, 18 a 19 při 360 nm UV LED excitaci;

25 obr. 7 chromatický diagram CIE 1931 s vyznačením pozic všech příkladů uskutečnění vynálezu pro 360 nm excitaci, přičemž jsou koordináty CIE x a CIE y vypočítány pro, emisní vlnovou délku nad 380 nm, tj. bez započítání budicího 360 nm zdroje, přičemž fotoluminiscenční spektra (sloužící k výpočtu koordinát) byla změřena fotonásobičem;

30 obr. 8 chromatický diagram CIE 1931 monokrystalických příkladů uskutečnění vynálezu (6,8, 10, 12, 16, 18 a 19) vypočítaný z fotoluminiscenčních spekter získaných excitací příkladů uskutečnění 365 nm UV LED o výkonu 10 W, přičemž fotoluminiscenční spektra byla změřena CCD kamerou;

35 obr. 9 fotografii emitovaného světla získaného buzením všech příkladů uskutečnění vynálezu 365 nm UV LED o výkonu 1 W;

40 obr. 10 schematické znázornění micro-pulling-down tažičky pro pěstování monokrystalů: 1. – indukční cívka, 2. – křemenná trubice, 3. – vnitřní korundové stínění, 4. – vnější korundové stínění, 5. – kelímek, 6. – tavenina, 7. – kapilára, 8. – dohříváč, 9. – korundový podstavec, 10. – křemenná trubice, 11. – pěstovaný monokrystal, 12. – zárodečný monokrystal, 13. – šipka znázorňující směr růstu monokrystalu, a 14 – držák zárodečného monokrystalu;

45 obr. 11 fotografií vybraných monokrystalů – příklady uskutečnění vynálezu č. 6, 8, 10, 12, 16 a 18, a

obr. 12 přehledovou tabulku příkladů uskutečnění vynálezu.

Příklady uskutečnění vynálezu

50

Jako příklady uskutečnění vynálezu bylo připraveno 19 luminoforů. 12 luminoforů (příklady 1 až 5, 7, 9, 11, 13 až 15, 17) bylo připraveno ve formě prášků. 7 luminoforů (příklady 6, 8, 10, 12, 16, 18, 19) bylo připraveno ve formě monokrystalů metodou micro-pulling-down.

55

Všechny práškové luminofory byly připraveny třemi reakcemi v pevné fázi při teplotách 1350 až 1450 °C pod redukční atmosférou plynné směsi 5 % vodíku čistoty 99,999 % v argonu čistoty 99,999 %. Výchozími surovinami byly oxidy Y_2O_3 (čistoty 99,999 %), Gd_2O_3 (čistoty 99,999 %), Lu_2O_3 (čistoty 99,999 %), Al_2O_3 (čistoty 99,999 %), Eu_2O_3 (čistoty 99,99 %), CeO_2 (čistoty 99,99 %), SiO_2 (čistoty 99,998 %), ZrO_2 (čistoty 99,99 %) a HfO_2 (čistoty 99,99 %). Výchozí oxidy byly před vlastními reakcemi kalcinovány na vzduchu na teplotě 1000 °C po dobu dvou hodin kvůli úplnému odstranění vlhkosti. EuS byl vyroben reakcí Eu_2O_3 s plynným sirovodíkem (čistoty 99,5 %) v grafitové lodičce na teplotě 1200 °C po dobu 2 hodin. Fázová čistota získaného EuS byla ověřena změřením rentgenové difrakce a porovnáním difraktogramu se záznamem EuS v databázi ICDD PDF-2. K dopování Eu^{2+} do všech vzorků byl použit takto připravený EuS. Dopování EuS bylo provedeno ekvimolární náhradou za Y_2O_3 . Ce byl do vzorků dopován ve formě CeO_2 , v jednom případě (příklad 3) ve formě Ce_2S_3 , který byl připraven reakcí CeO_2 s plynným sirovodíkem (čistoty 99,5 %) v grafitové lodičce na teplotě 1250 °C po dobu 6 h. Fázová čistota získaného Ce_2S_3 byla ověřena změřením rentgenové difrakce a porovnáním difraktogramu se záznamem Ce_2S_3 v databázi ICDD PDF-2. Ce byl do prášků rovněž dopován ekvimolární náhradou za Y_2O_3 , ať už ve formě CeO_2 nebo Ce_2S_3 . SiO_2 a ZrO_2 byly do vzorků dopovány ekvimolární náhradou za Al_2O_3 a HfO_2 byl dopován ekvimolární náhradou za Y_2O_3 . Směsi připravené podle příkladů 1 až 5, 7, 9, 11, 13 až 15, 17 (konkrétní navážky jsou uvedeny na str. 13 až 16) byly vždy homogenizovány v achátové třecí misce a dále použity následujícím způsobem:

Homogenizované směsi byly umístěny do korundové lodičky (korund čistoty 99,9 % Al_2O_3) a vloženy do korundové trubice, která byla umístěna v elektrické odporové trubkové peci Carbolite STF 16/180. Následoval ohřev výchozích homogenizovaných, reakčních směsí v průtoku plynné směsi 5 % vodíku a 95 % argonu po dobu 8 hodin, během této doby trubicí o vnitřním objemu 1 dm³ protéklo 40 dm³ výše zmíněné plynné směsi, kterou budeme dále nazývat zjednodušeně plynná směs nebo směs plynů, respektive Ar: 5 % H₂. Po dosažení teploty 1350 °C následovala výdrž po dobu 20 h na této teplotě za stálého průtoku 2 dm³/h plynné směsi Ar: 5 % H₂. Během výdrže na teplotě 1350 °C trubicí protéklo dalších 40 dm³ Ar: 5 % H₂. Následně reakční směs chladla na laboratorní teplotu po dobu 24 hodin pod průtokem 1 dm³/h Ar: 5 % H₂. Korundová lodička s produktem byla vyjmuta z trubice při laboratorní teplotě. Produkt byl vyjmut z korundové lodičky a homogenizován v achátové třecí misce na prášek. Prášek byl opět vložen do korundové lodičky, ve které proběhla první reakce. Následovalo druhé tepelné zpracování výše popsaným postupem pouze s tím rozdílem, že byla ve druhém kroku teplota výdrže 1450 °C. Následoval ještě třetí reakční krok při teplotě 1450 °C za stejných podmínek. Po třech reakcích v pevné fázi pod atmosférou Ar: 5 % H₂ na teplotách 1 x 1350 °C / 20 h a 2 x 1450 °C / 20 h byly získány práškové příklady uskutečnění vynálezu, respektive výchozí suroviny pro přípravu monokrystalických příkladů uskutečnění vynálezu, což bude detailněji uvedeno v další části této kapitoly.

Rentgenová difrakční analýza práškových příkladů uskutečnění vynálezu (1 až 5, 7, 9, 11, 13 až 15, 17) pomocí difraktometru Rigaku MiniFlex 600 vybaveného měděnou rentgenkou, Ni filtrem a scintilačním detektorem NaI:Tl prokázala, že tyto příklady uskutečnění obsahovaly kubickou krystalickou fázi granátového typu. Jiné fáze nebyly v příkladech uskutečnění vynálezu identifikovány, případně jejich obsah ležel pod limitem stanovitelnosti rentgenové difrakční analýzy. Obsažené granátové fáze byly identifikovány na základě srovnání s databází difraktogramu pro práškovou difrakci ICDD PDF-2, verze 2013. Z pozic difrakčních linií byl dále určen mřížkový parametr a dotyčné fáze regresní analýzou spojenou s korekcí na posun vzorku. Granátová fáze měla v příkladech uskutečnění vynálezu 1 až 5, 7, 9, 11 mřížkový parametr a srovnatelný s čistou fází $Y_3Al_5O_{12}$ ve shodě se strukturně nízkou úrovní dopace ostatními ionty v těchto příkladech. V př. 13 až 15 a 17 byl mřížkový parametr a mezi hodnotami odpovídajícími $Gd_3Al_5O_{12}$ a $Y_3Al_5O_{12}$, projevující se posunem difrakčních linií k nižším úhlům oproti $Y_3Al_5O_{12}$. Na základě předpokladu platnosti Vegardova zákona mezi oběma fázemi pak byl z mřížkového parametru odhadnut obsah kationtů Gd^{3+} a Y^{3+} v dané granátové fázi. Takto

stanovené obsahy kationtů v příkladech uskutečnění vynálezu 13 až 15 a 17 se v rámci statistické odchylky shodují s obsahy kationtů vypočtenými z navážek výchozích surovin.

Získané práškové příklady uskutečnění byly nanесeny na podložky z černého papíru s fixační vrstvou kaučukového lepidla a na takto připravených příkladech uskutečnění bylo provedeno měření fotoluminiscenčních excitačních a emisních spekter pomocí Spektrofluorometru 5000 M (Horiba Jobin Yvon) při použití kontinuální, vodou chlazené deuteriové výbojky jako excitačního zdroje (Heraeus Noblelight). Naměřená spektra byla korigována na spektrální závislost excitační energie a citlivosti detekční části aparatury (SpectraSolve software package, Ames Photonics). Detekční systém se skládal z fotonásobiče TBX-04 (IBH, UK) spojeného s monochromátorem (Horiba Jobin Yvon). Dosvitové křivky byly naměřeny pomocí laserových diod nanoLED s fixní excitační vlnovou délkou (Horiba Scientific) metodou time-correlated single photon counting. Hodnoty dob života pak byly získány dekonvoluční procedurou s instrumentální odezvou aparatury (SpectraSolve software package, Ames Photonics).

Monokrystaly (dále též zjednodušeně nazývány krystaly), jejichž příprava je detailněji popsána v příkladech uskutečnění 6, 8, 10, 12, 16, 18 a 19 byly pěstovány z taveniny metodou micro-pulling-down pomocí zařízení, které je schematicky znázorněné na obr. 10. Výchozí materiál, který byl vždy tvořen fázově čistou sloučeninou granátové struktury (v jednom příkladě - č. 19 - směsí dvou čistých granátových sloučenin) předem připravenou výše popsanými reakcemi v pevné fázi $1 \times 1350 \text{ }^\circ\text{C} + 2 \times 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ pod atmosférou Ar: 5 % H_2 , byl vpraven do iridiového nebo molybdenového kelímku (konkrétní použité kelímky jsou uvedeny u jednotlivých příkladů) s kruhovou raznicí a kapilárou ve dně. Kelímek byl indukčně ohříván, až bylo dosaženo teploty tání výchozího materiálu. Po kontaktu zárodečného nedopovaného monokrystalu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ v orientaci $\langle 111 \rangle$ s taveninou v kapiláře byl krystal vytažen směrem dolů rychlostí 0,1 mm/min. Celý proces probíhal pod atmosférou plynné směsi 5 % vodíku čistoty 99,999 % v argonu čistoty 99,999 % (Ar: 5 % H_2). Průtok Ar: 5 % H_2 byl 2 dm³/min. Plynná směs byla zaváděna proti směru pěstování krystalu, do spodní části těžícího prostoru. Fotografie vybraných vypěstovaných monokrystalických příkladů uskutečnění vynálezu 6, 8, 10, 12, 16 a 18 (před mechanickým zpracováním popsaném v další části této kapitoly) jsou na obr. 11.

Nařezané a vyleštěné části monokrystalů (diskutováno u konkrétních příkladů uskutečnění na konci této kapitoly) byly umístěny do držáku a na takto připravených příkladech uskutečnění bylo provedeno měření fotoluminiscenčních excitačních a emisních spekter pomocí Spektrofluorometru 5000M (Horiba Jobin Yvon) při použití kontinuální, vodou chlazené deuteriové výbojky jako excitačního zdroje (Heraeus Noblelight). Naměřená spektra byla korigována na spektrální závislost excitační energie a citlivosti detekční části aparatury (SpectraSolve software package, Ames Photonics). Detekční systém se skládal z fotonásobiče TBX-04 (IBH, UK) spojeného s monochromátorem (Horiba Jobin Yvon). Dosvitové křivky byly naměřeny pomocí laserových diod nanoLED s fixní excitační vlnovou délkou (Horiba Scientific) metodou time-correlated single photon counting. Hodnoty dob života pak byly získány dekonvoluční procedurou s instrumentální odezvou aparatury (SpectraSolve software package, Ames Photonics). Absorpční spektra byla naměřena na dvoupaprskovém absorpčním spektrofotometru Shimadzu 3101 PC. Celková emisní spektra monokrystalických luminoforů o tloušťce vrstvy 0,8 mm na budící diodě, tj. nařezaných a vyleštěných (diskutováno dále v textu) příkladů uskutečnění 6, 8, 10, 12, 16, 18 a 19, byla realizována s použitím 10 W 365 nm komerční diody (LED World China) a spektrometru s CCD kamerou (Ocean Optics QE65000). Na rozdíl od měření spekter pomocí fotonásobiče nejsou emisní spektra měřena CCD kamerou korigována na detekční účinnost daného detektoru. Výhodou použití CCD kamery je možnost měřit řádově vyšší intenzity záření oproti fotonásobiči, což umožnilo změřit celková emisní spektra monokrystalických příkladů uskutečnění buzených 10 W 365 nm LED. Vzhledem k tomu, že intenzita buzení je rozdílná pro experimentální uspořádání s fotonásobičem a s CCD kamerou, jsou CIE koordináty rozdílné u stejného příkladu uskutečnění pro tato dvě odlišná experimentální uspořádání.

55

Fotografie vybraných monokrystalických příkladů uskutečnění včetně fotografií výstupního světla ze všech příkladů uskutečnění při buzení 365 nm LED byly pořízeny fotoaparátem Nikon Coolpix B500, který byl vůči fotografovaným objektům v nehybné pozici. Výpočty CIE koordinát byly provedeny s použitím softwaru Colour science for python (open source).

5

V následující části kapitoly je konkrétně rozebrána příprava jednotlivých příkladů uskutečnění. Přehledová tabulka všech příkladů uskutečnění vynálezu je pak na obr. 12.

Příklad 1

10

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,847}Eu_{0,15}Ce_{0,003}Al_5O_{11,7765}S_{0,15}$. K přípravě příkladu 1 bylo naváženo 0,5318 g Y_2O_3 ; 0,4217 g Y_2O_3 ; 0,0457 g EuS a 0,0009 g CeO_2 .

15

Příklad 2

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,82}Eu_{0,15}Ce_{0,03}Al_5O_{11,79}S_{0,15}$. K přípravě příkladu 2 bylo naváženo 0,5253 g Y_2O_3 ; 0,4206 g Al_2O_3 ; 0,0455 g EuS a 0,0085 g CeO_2 .

20

Příklad 3

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,79}Eu_{0,15}Ce_{0,06}Al_5O_{11,685}S_{0,24}$. K přípravě příkladu 3 bylo naváženo 0,5174 g Y_2O_3 ; 0,4187 g Al_2O_3 ; 0,0453 g EuS a 0,0185 g Ce_2S_3 .

25

Příklad 4

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,79}Eu_{0,15}Ce_{0,06}Al_5O_{11,805}S_{0,15}$. K přípravě příkladu 4 bylo naváženo 0,5182 g Y_2O_3 ; 0,4194 g Al_2O_3 ; 0,0454 g EuS a 0,0170 g CeO_2 .

30

Příklad 5

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$. K přípravě příkladu 5 bylo naváženo 0,5592 g Y_2O_3 ; 0,4272 g Al_2O_3 ; 0,0093 g EuS a 0,0043 g CeO_2 .

35

Příklad 6

40

Byl připraven ve formě monokrystalu metodou micro-pulling-down. Monokrystal byl vypěstován z prášku, který byl připravený stejným způsobem jako příklad 5, proto uvádíme pro příklad 6 vzorec $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$. Pěstování monokrystalu proběhlo z iridiového kelímku s raznicí o průměru 3 mm a jednou kapilárou o průměru 0,5 mm. Dohřívač byl 15 mm vysoký. Z vypěstovaného monokrystalu byly odříznuty dvě destičky ve tvaru koleček o průměru 3 mm a tloušťce 1 mm, jejichž čela byla vyleštěna (v důsledku leštění došlo ke zmenšení tloušťky na 0,8 mm). Jedna destička reprezentovala začátek růstu krystalu a druhá konec růstu krystalu. Obě destičky byly plně charakterizovány se stejným výsledkem, proto uvádíme jeden příklad 6 uskutečnění vynálezu.

45

Příklad 7

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,97}Si_{0,03}O_{11,9775}S_{0,03}$. K přípravě příkladu 7 bylo naváženo 0,5589 g Y_2O_3 ; 0,4245 g Al_2O_3 ; 0,0093 g EuS; 0,0043 g CeO_2 a 0,0030 g SiO_2 .

50

Příklad 8

Byl připraven ve formě monokrystalu metodou micro-pulling-down. Monokrystal byl vypěstován z prášku, který byl připravený stejným způsobem jako příklad 7, proto uvádíme pro příklad 8 vzorec $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,97}Si_{0,03}O_{11,9775}S_{0,03}$. Pěstování monokrystalu proběhlo z iridiového kelímku s raznicí o průměru 3 mm a jednou kapilárou o průměru 0,5 mm. Dohřívač byl 15 mm vysoký. Z vypěstovaného monokrystalu byly odříznuty dvě destičky ve tvaru koleček o průměru 3 mm a tloušťce 1 mm, jejichž čela byla vyleštěna (v důsledku leštění došlo ke zmenšení tloušťky na 0,8 mm). Jedna destička reprezentovala začátek růstu krystalu a druhá konec růstu krystalu. Obě destičky byly plně charakterizovány se stejným výsledkem, proto uvádíme jeden příklad 8 uskutečnění vynálezu.

Příklad 9

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,98}Zr_{0,02}O_{11,9725}S_{0,03}$. K přípravě příkladu 9 bylo naváženo 0,5578 g Y_2O_3 ; 0,4245 g Al_2O_3 , 0,0092 g EuS; 0,0043 g CeO_2 a 0,0041 g ZrO_2 .

Příklad 10

Byl připraven ve formě monokrystalu metodou micro-pulling-down. Monokrystal byl vypěstován z prášku, který byl připravený stejným způsobem jako př. 9, proto uvádíme pro př. 10 vzorec $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,98}Zr_{0,02}O_{11,9725}S_{0,03}$. Pěstování monokrystalu proběhlo z iridiového kelímku s raznicí o průměru 3 mm a jednou kapilárou o průměru 0,5 mm. Dohřívač byl 15 mm vysoký. Z vypěstovaného monokrystalu byly odříznuty dvě destičky ve tvaru koleček o průměru 3 mm a tloušťce 1 mm, jejichž čela byla vyleštěna (v důsledku leštění došlo ke zmenšení tloušťky koleček na 0,8 mm). Jedna destička reprezentovala začátek růstu krystalu a druhá konec růstu krystalu. Obě destičky byly plně charakterizovány se stejným výsledkem, proto uvádíme jeden příklad 10 uskutečnění vynálezu.

Příklad 11

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Y_{2,925}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Hf_{0,03}Al_5O_{11,9725}S_{0,03}$. K přípravě př. 11 bylo naváženo 0,5508 g Y_2O_3 ; 0,4251 g Al_2O_3 ; 0,0092 g EuS; 0,0043 g CeO_2 a 0,0105 g HfO_2 .

Příklad 12

Byl připraven ve formě monokrystalu metodou micro-pulling-down. Monokrystal byl vypěstován z prášku, který byl připravený stejným způsobem jako př. 11, proto uvádíme pro př. 12 vzorec $Y_{2,925}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Hf_{0,03}Al_5O_{11,9725}S_{0,03}$. Pěstování monokrystalu proběhlo z molybdenového kelímku s raznicí o průměru 3 mm a jednou kapilárou o průměru 0,5 mm. Dohřívač byl 20 mm vysoký. Z vypěstovaného monokrystalu byly odříznuty dvě destičky ve tvaru koleček o průměru 3 mm a tloušťce 1 mm, jejichž čela byla vyleštěna (v důsledku leštění došlo ke zmenšení tloušťky na 0,8 mm). Jedna destička reprezentovala začátek růstu krystalu a druhá konec růstu krystalu. Obě destičky byly plně charakterizovány se stejným výsledkem, proto uvádíme jeden příklad 12 uskutečnění vynálezu.

Příklad 13

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $GdY_{1,85}Eu_{0,15}Al_5O_{11,775}S_{0,15}$. K přípravě př. 13 bylo naváženo 0,2695 g Gd_2O_3 ; 0,3105 g Y_2O_3 ; 0,3790 g Al_2O_3 a 0,0410 g EuS.

55

Příklad 14

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Gd_2Y_{0,85}Eu_{0,15}Al_5O_{11,775}S_{0,15}$. K přípravě př. 14 bylo naváženo 0,4892 g Gd_2O_3 ; 0,1295 g Y_2O_3 ; 0,3440 g Al_2O_3 a 0,0373 g EuS.

Příklad 15

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Gd_{0,7275}Y_{2,2275}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$. K přípravě př. 15 bylo naváženo 0,2040 g Gd_2O_3 ; 0,3891 g Y_2O_3 ; 0,3944 g Al_2O_3 ; 0,0085 g EuS a 0,0040 g CeO_2 .

Příklad 16

Byl připraven ve formě monokrystalu metodou micro-pulling-down. Monokrystal byl vypěstován z prášku, který byl připravený stejným způsobem jako př. 15, proto uvádíme pro př. 16 vzorec $Gd_{0,7275}Y_{2,2275}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$. Pěstování monokrystalu proběhlo z iridiového kelímku s raznicí o průměru 3 mm a jednou kapilárou o průměru 0,5 mm. Dohříváč byl 20 mm vysoký. Z vypěstovaného monokrystalu byly odříznuty dvě destičky ve tvaru koleček o průměru 3 mm a tloušťce 1 mm, jejichž čela byla vyleštěna (v důsledku leštění došlo ke zmenšení tloušťky na 0,8 mm). Jedna destička reprezentovala začátek růstu krystalu a druhá konec růstu krystalu. Obě destičky byly plně charakterizovány se stejným výsledkem, proto uvádíme jeden příklad 16 uskutečnění vynálezu.

Příklad 17

Byl připraven ve formě prášku, který má podle navážek výchozích surovin vzorec $Gd_{1,4775}Y_{1,4775}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$. K přípravě př. 17 bylo naváženo 0,3839 g Gd_2O_3 ; 0,2390 g Y_2O_3 ; 0,3654 g Al_2O_3 ; 0,0079 g EuS a 0,0037 g CeO_2 .

Příklad 18

Byl připraven ve formě monokrystalu metodou micro-pulling-down. Monokrystal byl vypěstován z prášku, který byl připravený stejným způsobem jako př. 17, proto uvádíme pro př. 18 vzorec $Gd_{1,4775}Y_{1,4775}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$. Pěstování monokrystalu proběhlo z iridiového kelímku s raznicí o průměru 3 mm a jednou kapilárou o průměru 0,5 mm. Dohříváč byl 20 mm vysoký. Z vypěstovaného monokrystalu byly odříznuty dvě destičky ve tvaru koleček o průměru 3 mm a tloušťce 1 mm, jejichž čela byla vyleštěna (v důsledku leštění došlo ke zmenšení tloušťky na 0,8 mm). Jedna destička reprezentovala začátek růstu krystalu a druhá konec růstu krystalu. Obě destičky byly plně charakterizovány se stejným výsledkem, proto uvádíme jeden příklad 18 uskutečnění vynálezu.

Příklad 19

Byl připraven ve formě monokrystalu metodou micro-pulling-down. Monokrystal byl vypěstován ze směsi dvou prášků předem homogenizovaných v třecí achátové misce: 0,05 g $Lu_{2,994}Ce_{0,006}Al_5O_{12,003}$ a 0,5 g $Y_{2,97}Eu_{0,03}Al_5O_{11,955}S_{0,03}$. Pro přípravu práškového $Lu_{2,994}Ce_{0,006}Al_5O_{12,003}$ bylo naváženo 0,6995 g Lu_2O_3 ; 0,2993 g Al_2O_3 a 0,0012 g CeO_2 . Pro přípravu práškového $Y_{2,97}Eu_{0,03}Al_5O_{11,955}S_{0,03}$ bylo naváženo 0,5612 g Y_2O_3 ; 0,4266 g Al_2O_3 a 0,0092 g EuS. Oba prášky byly připraveny samostatně v korundových lodičkách v trubkové peci ve třech reakčních krocích, stejně jako ostatní práškové materiály pod atmosférou plynné směsi Ar: 5 % H_2 . Fázová čistota těchto prášků byla ověřena rentgenovou difrakční analýzou a byly identifikovány čisté fáze $Lu_3Al_5O_{12}$ a $Y_3Al_5O_{12}$. Pěstování monokrystalu proběhlo z iridiového kelímku s raznicí o průměru 3 mm a jednou kapilárou o průměru 0,5 mm. Dohříváč byl 15 mm vysoký. Z vypěstovaného monokrystalu, který je popsán vypočteným vzorcem podle navážek

- 5 výchozích surovin $\text{Lu}_{0,272}\text{Y}_{2,7}\text{Eu}_{0,027}\text{Ce}_{0,0005}\text{Al}_5\text{O}_{11,96}\text{S}_{0,027}$, byly odříznuty dvě destičky ve tvaru koleček o průměru 3 mm a tloušťce 1 mm, jejichž čela byla vyleštěna (v důsledku leštění došlo ke zmenšení tloušťky na 0,8 mm). Jedna destička reprezentovala začátek růstu krystalu a druhá konec růstu krystalu. Obě destičky byly plně charakterizovány se stejným výsledkem, proto uvádíme jeden příklad 19 uskutečnění vynálezu.

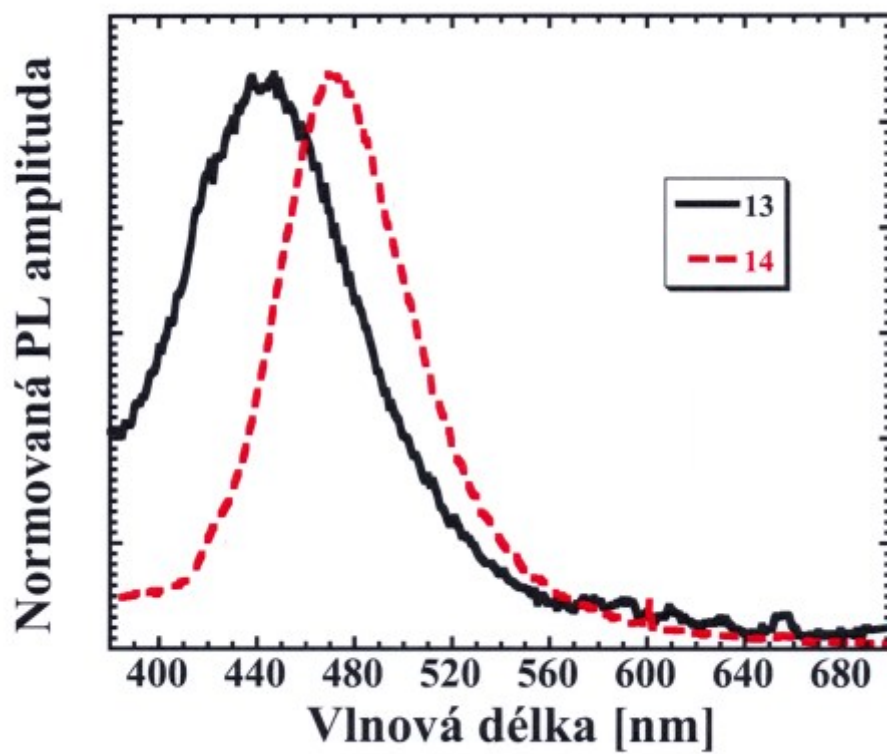
Průmyslová využitelnost

- 10 Práškové i monokrystalické materiály na bázi granátu gadolinito-yttrito-hlinitého dopovaného dvojmocným europiem a na bázi granátů dopovaných současně dvojmocným europiem a trojmocným cerem lze použít jako luminofory pro pevnolátkové zdroje světla při buzení v UV oblasti spektra, přičemž lze změnou jejich složení měnit spektrální složení vyzářeného světla.

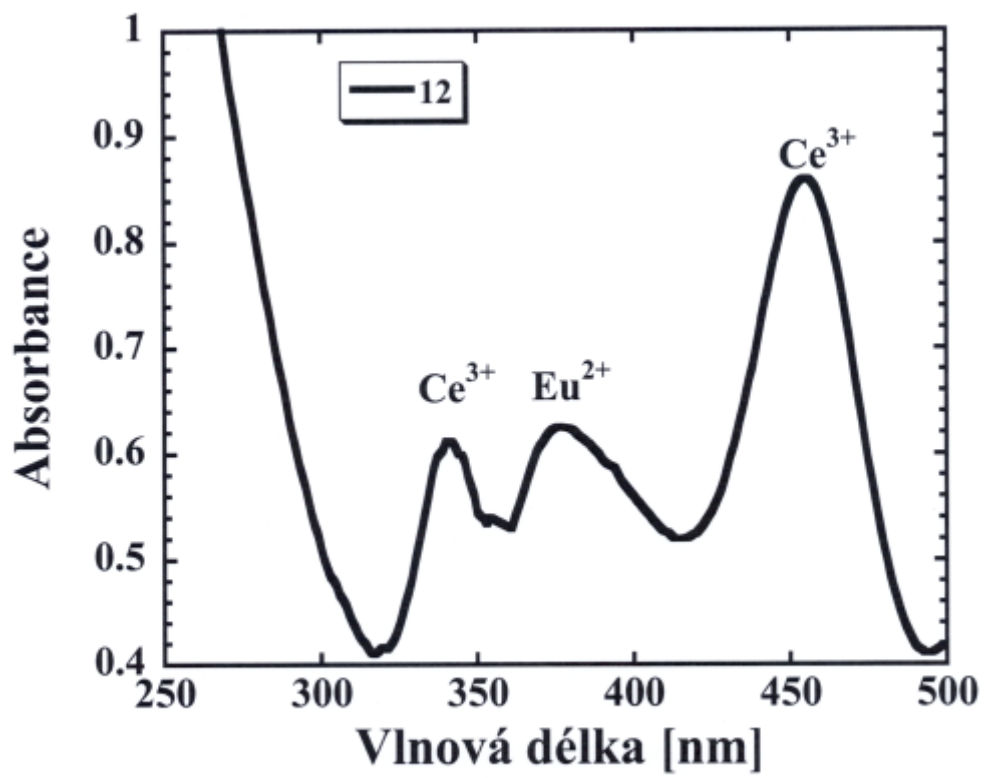
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Luminofor emitující viditelné světlo s posunem k vyšším vlnovým délkám s rostoucím obsahem gadolinia na bázi dvojmocným europiem dopovaného materiálu s kubickou granátovou strukturou (granátu) obecného vzorce $A_aB_bC_c$, kde A představuje libovolnou kombinaci současně zastoupených prvků Gd a Y , které mohou být zastoupeny samostatně nebo spolu s jinými prvky periodického systému, přičemž parametr a nabývá hodnot mezi 2,7 a 3,3; B představuje buď Al , anebo Al v libovolné kombinaci s jinými prvky periodického systému, přičemž parametr b nabývá hodnot mezi 4,5 a 5,5; a C představuje buď O , anebo O v libovolné kombinaci s prvky periodického systému, které mohou existovat ve formě aniontů, přičemž parametr c nabývá hodnot mezi 11 a 13.
- 15 2. Luminofor emitující viditelné světlo na bázi dvojmocným europiem a zároveň troj mocným cerem dopovaného materiálu se současně vykázanou emisí Eu^{2+} a Ce^{3+} s energetickým přenosem z Eu^{2+} center emitujících v modré oblasti spektra na Ce^{3+} centra, která část modrého záření absorbují a následně emitují v zelenožluté oblasti spektra s kubickou granátovou strukturou (granátu) obecného vzorce $A_aB_bC_c$, kde A představuje libovolnou kombinaci prvků Gd , Lu , Y , jež mohou být zastoupeny buď samostatně, nebo spolu s jinými prvky periodického systému, přičemž parametr a nabývá hodnot mezi 2,7 a 3,3; B představuje buď Al , anebo Al v libovolné kombinaci s jinými prvky periodického systému, přičemž parametr b nabývá hodnot mezi 4,5 a 5,5; a C představuje buď O , anebo O v libovolné kombinaci s prvky periodického systému, které mohou existovat ve formě aniontů, přičemž parametr c nabývá hodnot mezi 11 a 13.
- 20 3. Použití luminoforů podle nároků 1 nebo 2 v LED světelných zdrojích.

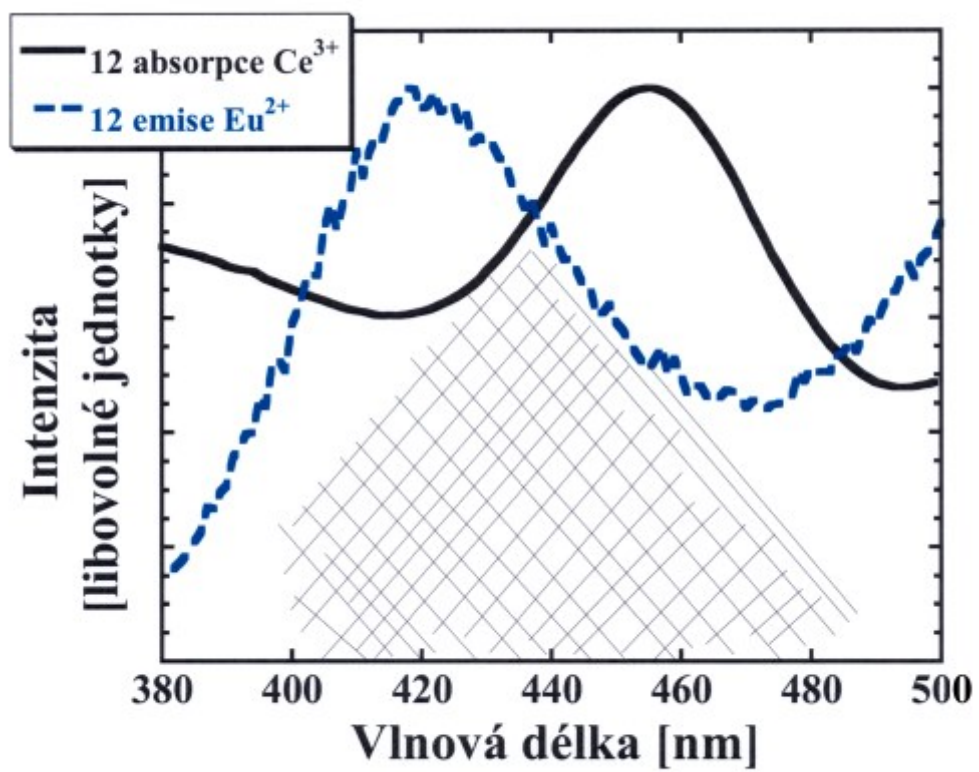
12 výkresů



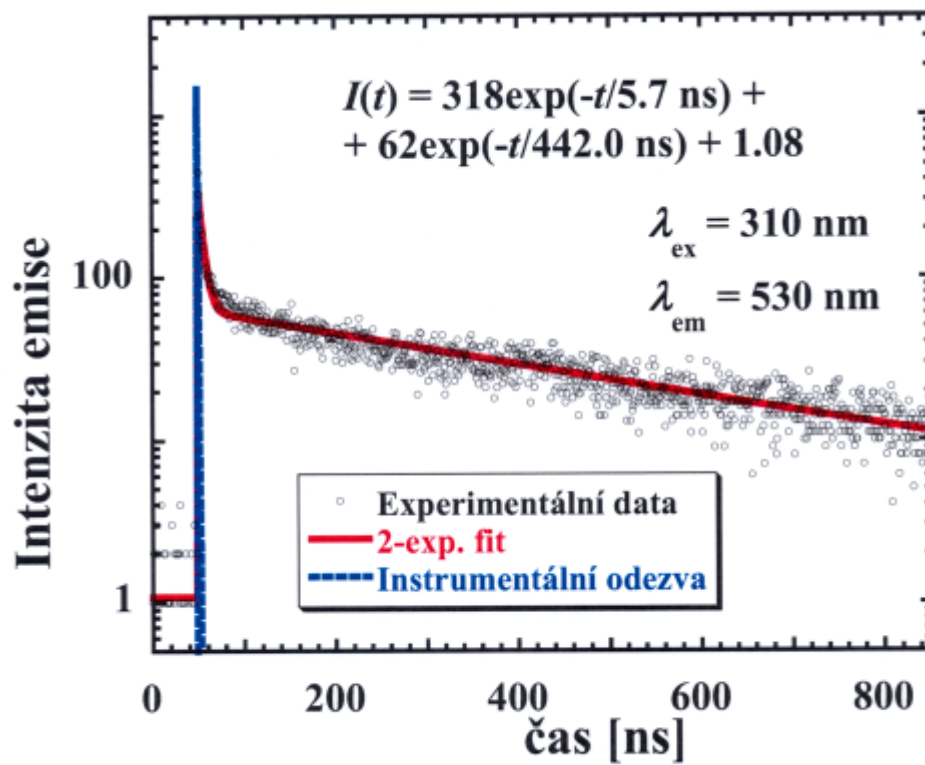
Obr. 1



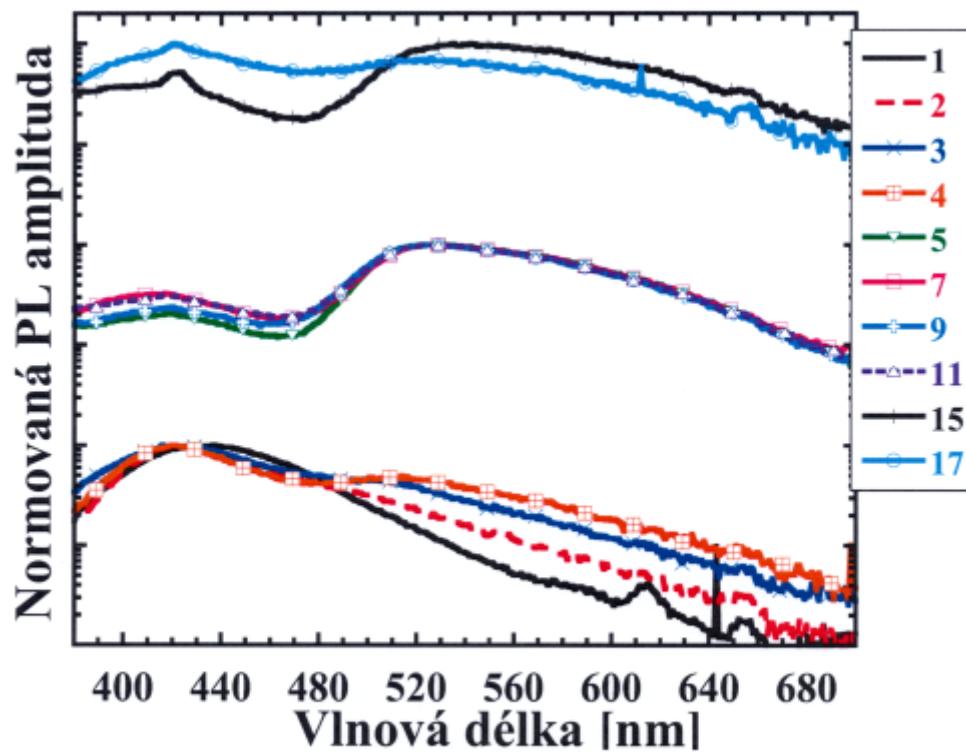
Obr. 2



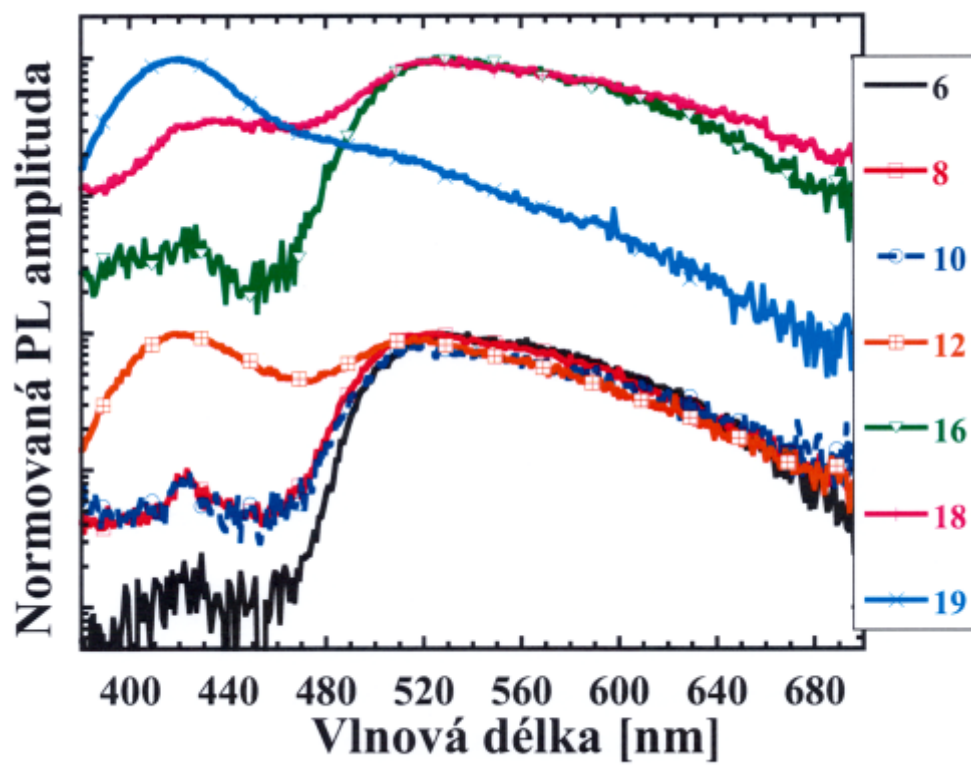
Obr. 3



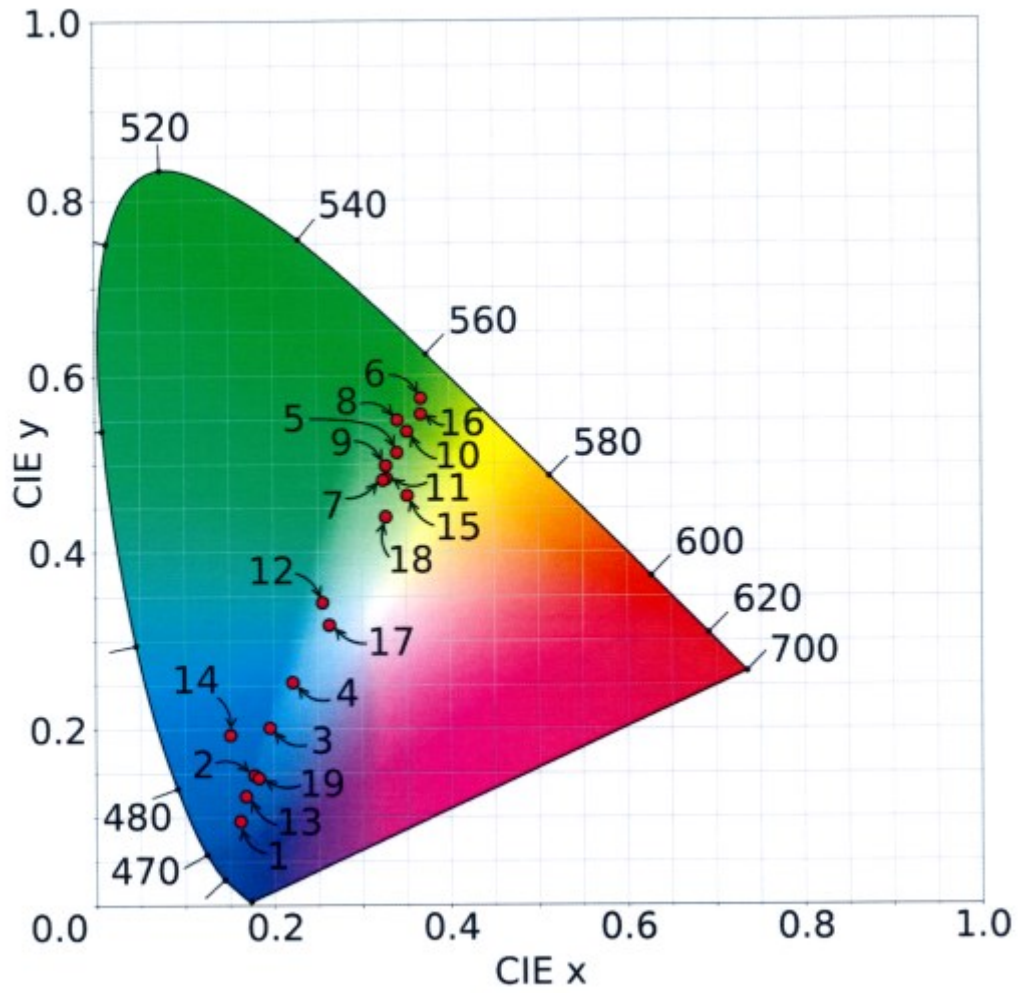
Obr. 4



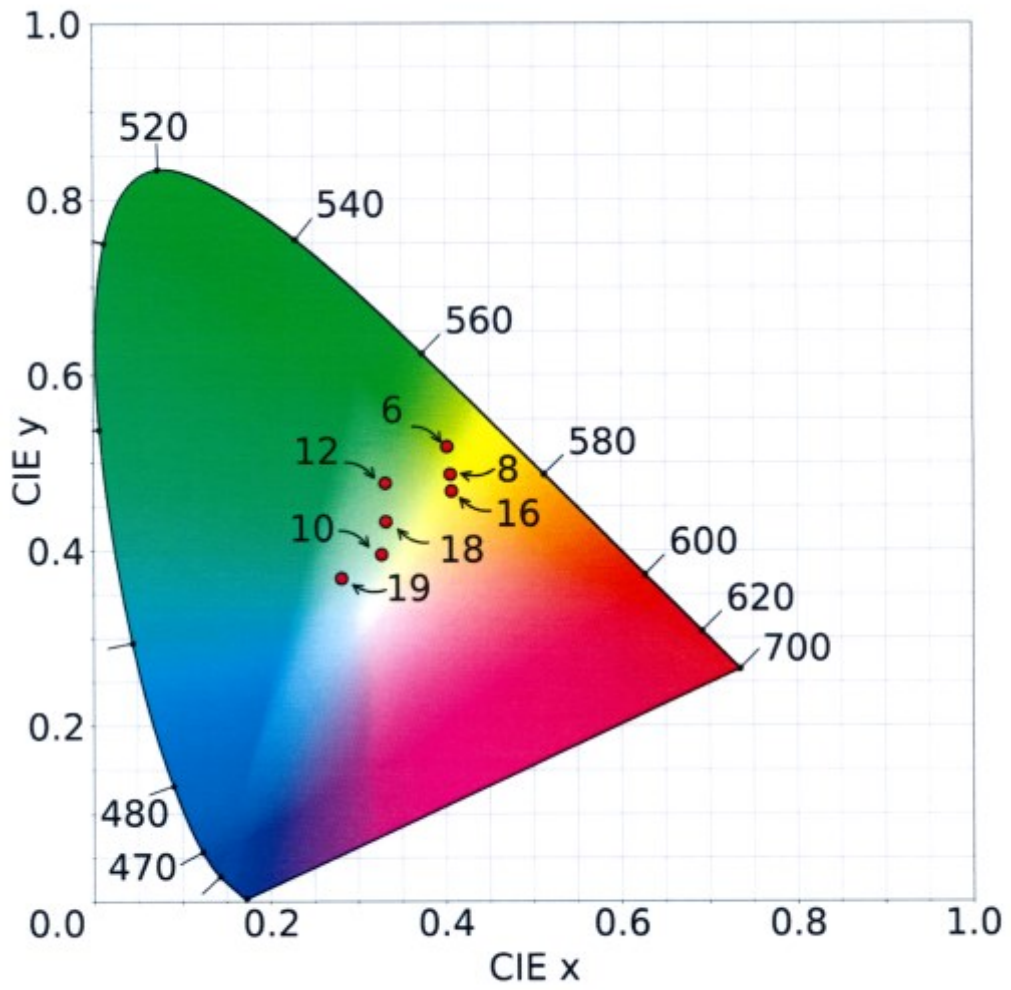
Obr. 5



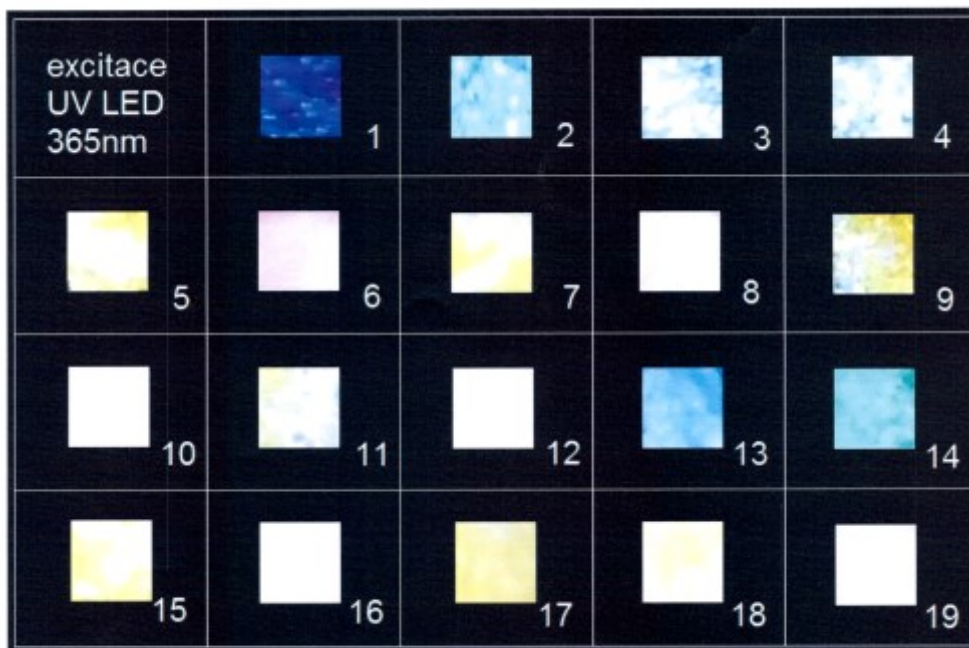
Obr. 6



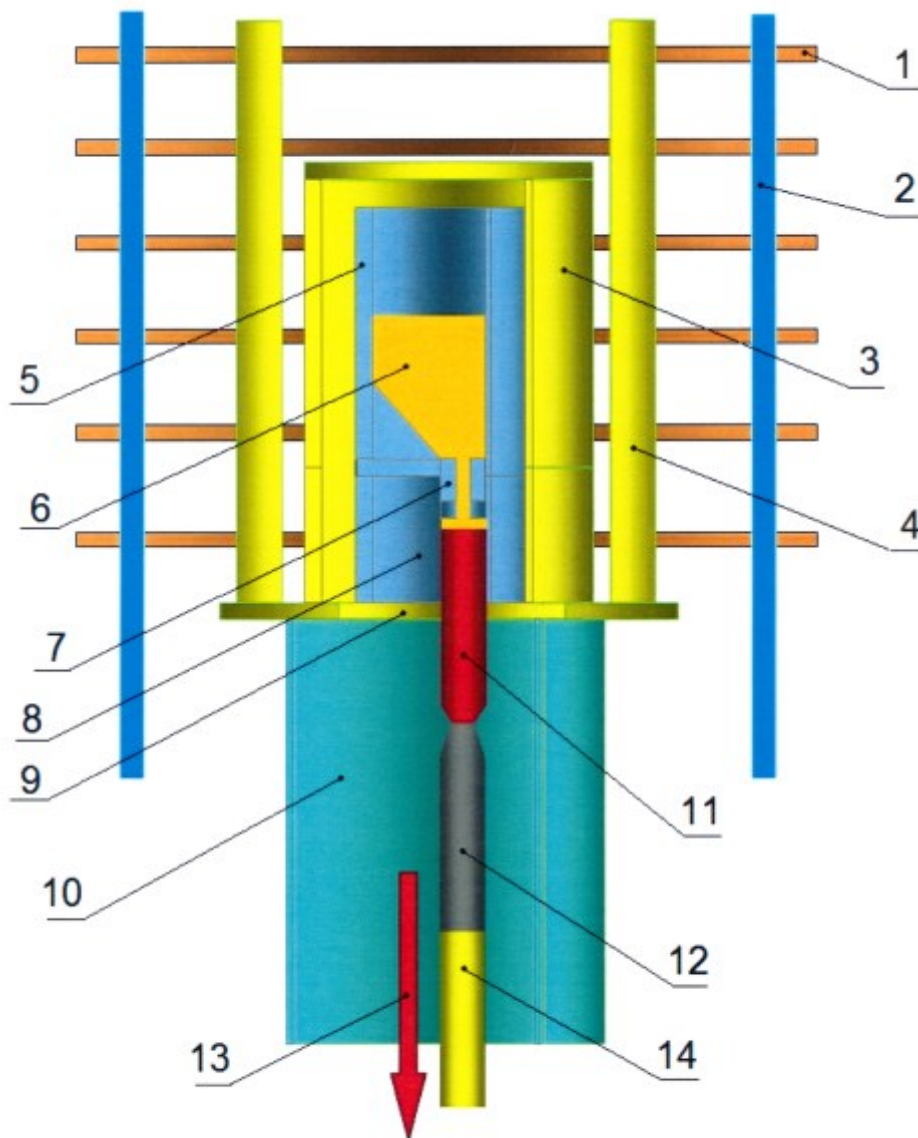
Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9



Obr. 10



Obr. 11

| Příklad uskutečnění vynálezu | Forma příkladu uskutečnění: P: prášek M: monokrystal | Vzorec příkladu uskutečnění vynálezu vypočítaný z navážek výchozích surovin |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | P | $Y_{2,847}Eu_{0,15}Ce_{0,003}Al_5O_{11,7765}S_{0,15}$ |
| 2 | P | $Y_{2,82}Eu_{0,15}Ce_{0,03}Al_5O_{11,79}S_{0,15}$ |
| 3 | P | $Y_{2,79}Eu_{0,15}Ce_{0,06}Al_5O_{11,685}S_{0,24}$ |
| 4 | P | $Y_{2,79}Eu_{0,15}Ce_{0,06}Al_5O_{11,805}S_{0,15}$ |
| 5 | P | $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$ |
| 6 | M | $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$ |
| 7 | P | $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,97}Si_{0,03}O_{11,9775}S_{0,03}$ |
| 8 | M | $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,97}Si_{0,03}O_{11,9775}S_{0,03}$ |
| 9 | P | $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,98}Zr_{0,02}O_{11,9725}S_{0,03}$ |
| 10 | M | $Y_{2,955}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_{4,98}Zr_{0,02}O_{11,9725}S_{0,03}$ |
| 11 | P | $Y_{2,925}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Hf_{0,03}Al_5O_{11,9775}S_{0,03}$ |
| 12 | M | $Y_{2,925}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Hf_{0,03}Al_5O_{11,9775}S_{0,03}$ |
| 13 | P | $GdY_{1,85}Eu_{0,15}Al_5O_{11,775}S_{0,15}$ |
| 14 | P | $Gd_2Y_{0,85}Eu_{0,15}Al_5O_{11,775}S_{0,15}$ |
| 15 | P | $Gd_{0,7275}Y_{2,2275}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$ |
| 16 | M | $Gd_{0,7275}Y_{2,2275}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$ |
| 17 | P | $Gd_{1,4775}Y_{1,4775}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$ |
| 18 | M | $Gd_{1,4775}Y_{1,4775}Eu_{0,03}Ce_{0,015}Al_5O_{11,9625}S_{0,03}$ |
| 19 | M | $Lu_{0,272}Y_{2,7}Eu_{0,027}Ce_{0,0005}Al_5O_{11,96}S_{0,027}$ |

Obr. 12