

Dodanie pewnej ilości wolnego selenu do mieszaniny reakcyjnej podczas jej ogrzewania powoduje przesunięcie barwy emitowanej przez produkt w stronę barwy zielonej, która jest szczególnie pożądana w kineskopach telewizorów kolorowych. Przesunięcie to jest większe niż należałoby się spodziewać. Sposób ten umożliwia łatwiejsze wprowadzenie jonów złota do sieci krystalicznej siarczku cynku oraz wytwarzanie luminoforu bez ogrzewania mieszaniny reakcyjnej

emitowanej przez luminofor nieco w kierunku fali odpowiadającej barwie żółtej.

W tablicy porównano luminofory zawierające złoto i selen, wytworzone sposobem według wynalazku (próbki D i E) z luminoforami otrzymanymi w podobny sposób, lecz nie zawierającymi albo złota, albo selenu, bądź obu tych pierwiastków jednocześnie (próbki A, B i C). Próbkę kontrolną stanowi typowy, znany luminofor typu ZnCdS : Cu : Al.

Tablica

Próbka	Zawartość				Sprawność	Jaskrawość wizualna	Parametry CIE	
	Cu (ppm)	Al (ppm)	Au (ppm)	Se (%)			„x”	„y”
Próbka kontrolna	60	60	0	0	100	100	0,357	0,596
A	80	160	0	0	108	96	0,291	0,596
B	80	160	250	0	92	92	0,328	0,589
C	80	160	0	2	101	94	0,300	0,585
D	80	160	150	2	91	91	0,333	0,587
E	80	160	250	2	84	87	0,345	0,579

w atmosferze siarkowodoru. Luminofor otrzymany zgodnie z wynalazkiem jest podobny pod względem emitowanej barwy i jaskrawości do powszechnie stosowanego luminoforu typu ZnCdS : Cu : Al. Efektu takiego nie można uzyskać przez zastosowanie samej tylko miedzi lub samego złota. Zgodnie z wynalazkiem można wytwarzać luminofory, które co do barwy i sprawności odpowiadają powszechnie stosowanym luminoforom typu ZnS : Cu : Al : Au, a które dzięki zastosowaniu wolnego selenu zawierają mniejszą ilość złota.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzaniu miedzi, glinu i złota do luminoforów typu siarczku przy użyciu kombinacji jodku amonowego, wolnego selenu, węgla i siarki w postaci dokładnej mieszaniny z osnową luminoforu. Stosuje się tu ogólną metodę znaną z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 595 804. W ten sposób można ekonomicznie wytwarzać odpowiednio duże ilości siarczku cynku aktywowanego miedzią, glinem i złotem, mającego zadowalające właściwości luminescencyjne.

Przyjmuje się, że niewielka ilość wolnego selenu, korzystnie wynosząca od około 1 do 4% wagowych względem siarczku cynku powoduje „otwarcie” sieci krystalicznej siarczku cynku, co z kolei umożliwia wprowadzenie do niej jonów złota. Jony selenu zajmują w sieci krystalicznej miejsce jonów siarki. Zastosowanie wolnego selenu pozwala zmniejszyć ilość złota, co z kolei powoduje obniżenie kosztów materiałowych. Obecność selenu powoduje przesunięcie barwy światła

Podany w powyższej tablicy parametr CIE „x” wykazuje, że zastosowanie mieszaniny selenu i złota powoduje większe przesunięcie w kierunku wartości wyższych (w stronę fal dłuższych) niż należało się spodziewać dla każdego z tych składników osobno lub dla ich mieszaniny. Z porównania próbek B i D wynika, że stężenie złota można zmniejszyć przez dodanie 2% selenu. Jaskrawość wizualna oznacza jaskrawość rzeczywistą, której wartość została odpowiednio dobrana do selektywnej czułości oka ludzkiego. Wartości podane dla jaskrawości wizualnej wskazują, że sposób według wynalazku pozwala uzyskać luminofory o praktycznej i użytecznej jaskrawości oraz pożądanej emisji barwy zielonej.

Korzystnie jest jeśli cząstki węgla są większe od 1,65 mm, jakkolwiek do realizacji sposobu według wynalazku nadaje się dowolny rodzaj węgla o dowolnej wielkości cząstek. Węgiel stosuje się w ilościach 0,1–10% wagowych, a korzystnie od około 0,5 do 2% wagowych w odniesieniu do masy siarczku cynku. Ilość siarki może wynosić 1,0–10,0% wagowych, korzystnie 2,0–5,0% wagowych w stosunku do ilości siarczku cynku.

Jodek amonowy stosuje się w ilości do około 5% wagowych w stosunku do masy siarczku cynku. Stwierdzono, że w atmosferze siarki stanowi on rodzaj katalizatora i ułatwia przyłączenie aktywatorów.

Ilości siarczku cynku, miedzi, glinu i złota w luminoforze stanowiącym produkt końcowy oraz w mieszaninie początkowej stosuje się takie jak w znanych luminoforach. Zwykle miedź jako

aktywator stosuje się w ilości 40—200 części wagowych na milion części (ppm) osnowy luminoforu, a glin i złoto korzystnie w ilości 40—600 części wagowych na milion części osnowy. Osnowę luminoforu stanowi siarczek cynku, który po wyprażeniu zawiera w przybliżeniu od 1 do 2% wagowych selenku cynku.

Reakcję można prowadzić w dowolnym naczyniu, które zasadniczo nie reaguje ze składnikami mieszaniny reakcyjnej i nie zawiera substancji zanieczyszczających produkt. Reakcję korzystnie prowadzi się w temperaturze od około 900 do 1050°C przez okres od około 0,25 do 1,0 godziny. Po ochłodzeniu produkt reakcji przesiewa się. Sita powinny być tak dobrane, aby umożliwiły przejście cząstek luminoforu, a zatrzymywały pozostałe w produkcie cząstki węgla. Dla usunięcia resztek węgla z produktu korzystnie jest stosować sito o wielkości oczek 0,147 mm lub mniejszej.

Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładzie, w którym ilości składników podano w procentach wagowych w stosunku do ilości siarczku cynku.

Przykład. Do wodnej zawiesiny 200 g siarczku cynku dodaje się 0,008% wagowych miedzi w postaci azotanu, 0,016% wagowych glinu w postaci azotanu i 0,025% wagowych złota w postaci chlorku i otrzymaną mieszaninę suszy się i przesiewa. Do mieszaniny dodaje się następnie około 2% wagowe wolnego selenu, około 2% wagowe jodku amonowego, około 4% wagowe sproszkowanej siarki i około 1% wagowy węgiel z łupin orzecha kokosowego, mającej cząstki przechodzące przez sito o wielkości oczek 9,4—2,4 mm 2—8 mesh. Bardzo odpowiedni do tego celu jest ziarnisty węgiel aktywowany produkowany przez firmę Pittsburgh Activated Charcoal Co., Pittsburgh, St. Zjedn. Am., typu PCB4X10. Otrzymaną mieszaninę umieszcza się w kwarcowej zlewce i po zamknięciu pokrywy umieszcza w drugiej zlewce, również zamykanej pokrywą. Całość utrzymuje się w temperaturze około 1000°C przez okres około 30 minut, po czym chłodzi i w celu usunięcia pozostałych cząstek węgla przesiewa najpierw przez sito o wielkości oczek 1,35 mm, a następnie przez sito o oczkach 0,26 mm. Na zakończenie produkt przesiewa się przez sito o oczkach 0,037 mm.

Jako produkt otrzymuje się luminofor na podstawie siarczku cynku, zawierający selen i aktywowany miedzią, glinem i złotem, o wzorze $\text{Zn}(\text{S}, \text{Se}) : \text{Cu}(0,008) : \text{Al}(0,016) : \text{Au}(0,025)$.

Otrzymany produkt wykazuje zdolność zarówno do fotoluminescencji, jak i katodoluminescencji emitując w wyniku poludzenia światło barwy zielonej. W porównaniu ze znanym luminoforem $\text{ZnCdS} : \text{Cu} : \text{Al}$ sprawność otrzymanego luminoforu wynosi około 84%, zaś jaskrawość około 87%. Parametry emisji CIE wynoszą w przybliżeniu: $x = 0,345$ i $y = 0,579$. Przeciętna średnica cząstek wynosi około 10 mikrometrów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania luminoforów składających się głównie z siarczku cynku aktywowanego glinem, miedzią i złotem, **znamienny tym**, że w zamkniętym naczyniu ogrzewa się do temperatury reakcji mieszaninę zawierającą głównie siarczek cynku, aktywującą ilość miedzi w postaci jej związku, aktywującą ilość glinu w postaci jego związku, aktywującą ilość złota w postaci jego związku, jak również jodek amonowy, wolny selen, wolny węgiel i wolną siarkę, po czym otrzymany produkt chłodzi się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 900—1050°C w ciągu 0,25—1 godziny.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę, w której zawartość wolnego selenu wynosi 1—4% wagowych ilości siarczku cynku.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę, w której zawartość wolnej siarki wynosi 1,0—10% wagowych, a zawartość wolnego węgla wynosi 0,1—10% wagowych ilości siarczku cynku.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę zawierającą w 1 milionie części wagowych 40—200 części wagowych miedzi, 40—600 części wagowych glinu i 40—600 części wagowych złota i mieszaninę tę ogrzewa w temperaturze 900—1025°C w ciągu 0,25—1 godziny.
6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę, w której zawartość jodku amonowego wynosi 1—4% wagowych ilości siarczku cynku.
7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę, w której zawartość wolnego węgla wynosi 0,5—2% wagowych, a zawartość wolnej siarki wynosi 2,0—5,0% wagowych w stosunku do ilości siarczku cynku.