Ce_xGd_yTb_zMgB₅O₁₀ (x + y + z = 1) pigmentet tartalmazó kerámiai festékek

Tax Zoltán – Kotsis Leventéné – Horváth Attila
Veszprémi Egyetem

Bevezetés

Ismeretes, hogy az emberi szem az 520-550 nm hullámhosszúságú, azaz a zöld fotonokra a legérzékenyebb. Éppen ezért célszerű olyan kerámiafestékeket előállítani és alkalmazni, amelyek gerjesztés hatására zöld fényt bocsátanak ki.

Looye és munkatársai olyan cérium(III)- és terbium(III) ionokkal aktivált borátokat állított elő, amelyek ibolyántúli fotonok hatására zöld fényt emittálnak, viszonylag nagy kavantumhasznosítási tényezővel. Ezek, az (Y,La)_{1-x-y-z}Ce_xGd_yTb_z(Mg,Zn)_{1-p}Mn_pB₅O₉ általános képletű foszforok lényegében a GdMgB₅O₁₀ célszerűen módosított változatainak tekinthetők. Mind az előbbieket, mind utóbbi egyik fontos jellemző sajátága, hogy a borát gazdarácsban lineáris gadolínium-láncok alakulnak ki [2, 5]. Megállapították, hogy a Ce-Gd-Tb foszforokban a gerjesztő fotonokat a cérium(III) nyeli el, azaz „antennaként” működik a rendszerben. Az energia a gerjesztett cérium(III)ionokról a gadolínium(III) ionok közvetítésével jut el a zöld fényt kibocsátó terbium(III)ionokra. A gerjesztést követően, szobahőmérsékleten a cérium(III) által átadott energia rezonanciamechanizmussal vándorolhat a gadolínium-láncokon belül, amit végül a terbium(III)ionok vagy különböző rácshibák nyelnek el [3, 6]. A $^*Gd^{3+} + Tb^{3+} \rightarrow Gd^{3+} + ^*Tb^{3+}$ energiaátadás hatásfokát egyfelől magának az energiaátadásnak, másfelől a vele versengő folyamatoknak – mint például a rácshibák energiaelnyelése – a sebessége határozza meg. A hasznos folyamat sebessége függ a donor ($^*Gd^{3+}$) és az akceptor (Tb^{3+}) közötti távolságtól [7], valamint a donor emissziós és az akceptor elnyelési színeképeinek átfedésétől. Azt a tapasztalatot, miszerint a terbium(III)ionok már kis koncentráció esetén is csaknem teljesen kioltják a gerjesztett gadolínium(III)ionokat, a gadolínium-láncokon bekövetkező gyors energiavándorlással magyarázzák, ami mintegy 10^{-10} s alatt bekövetkezik. Ezzel szemben a láncok közötti energiaátadás sokkal lassabb, kb. 10^{-4} s alatt megy végbe [2].

Korábbi közleményünkben beszámoltunk arról, hogy előállítható olyan üvegfázis, amely meghatározott összetételű Ce_xGd_yTb_zMgB₅O₁₀ (x + y + z = 1) foszforokkal lumineszcens kerámiai festékként használható [8]. Ennek a munkának folytatásaként azt a célt tűztük ki, hogy a cérium(III)-, terbium(III)- és gadolínium(III)ionokat különböző koncentrációban tartalmazó LnMgB₅O₁₀ (Ln = Ce, Gd, Tb) gazdarácsú foszforokat állítunk elő. Megvizsgáljuk a lumineszcencia intenzitásváltozását, vala-

mint a kristályok szerkezeti jellemzőit a lantanidaionok koncentrációjának függvényében annak érdekében, hogy pontosabban megismerjük a Gd³⁺ és a Tb³⁺ energiaátadásban és a gazdarács szerkezetének kialakításában betöltött szerepét.

Alkalmazott anyagok és módszerek

A foszforokat (Ce_xGd_yTb_zMgB₅O₁₀ x + y + z = 1) a fémek nagy tisztaságú (Merck 99,99%) oxidjaikból és nitrátjaikból szilárd fázisú reakcióval állítottuk elő. A programozott égetést (200 °C/h fűtési és 500 °C/h hűtési sebesség, 1035 °C-on 1h hőntartás, 99,99% N₂ atmoszféra) platina-tálban végeztük. A lehűlt termékeket porítottuk, majd az említett paraméterek alkalmazásával ismételt hőkezelésnek vetettük alá.

Három különböző összetételű sorozatot hőkezeltünk, amelyeknél a Ce³⁺ koncentráció szélesebb tartományban (0,05 < x < 0,6) változott, mint az irodalomban közölt összetételeknél.

- I. x = 0,05; y = 0,65; 0,80; 0,90; 0,94; z = 0,30; 0,15; 0,05; 0,01
- II. x = 0,3; y = 0,35; 0,5; 0,65; z = 0,35; 0,2; 0,05
- III. x = 0,6; y = 0,05; 0,2; 0,35; z = 0,35; 0,2; 0,05

A különböző minták jelöléseit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

A pigmentek jelölése Ce³⁺, Gd³⁺ és Tb³⁺ tartalmuk feltüntetésével

	Ce	Gd	Tb		Ce	Gd	Tb		Ce	Gd	Tb
A	0,05	0,65	0,30	E	0,3	0,35	0,35	H	0,6	0,05	0,35
B	0,05	0,80	0,15	F	0,3	0,50	0,20	I	0,6	0,20	0,20
C	0,05	0,90	0,05	G	0,3	0,65	0,05	J	0,6	0,35	0,05
D	0,05	0,94	0,01								

A hőkezelt anyagok fázisösszetételét Philips gyártmányú PW 3710 típusú röntgendiffrakciós készülékkel határoztuk meg, a gerjesztési és emissziós színeképeket Perkin Elmer LS 50 B lumineszcencia spektrofotométerrel vetjük fel. A foszforok emissziójának mérésénél mind a gerjesztő, mind az emittált fény 5-ös nyílású résen haladt keresztül, a kerámiai festékek esetében a résméret 8-as volt. Mérés előtt az emittált sugárzás SZZ-25 jelű szűrőn haladt keresztül. A gerjesztéshez 270 és 360 nm-es hullámhosszúságú ibolyántúli fényt választottunk.

1. ábra. Az első sorozat ($Ce^{3+} = 0,05$) fő kristályos fázisainak aránya

2. ábra. A második sorozat ($Ce^{3+} = 0,3$) fő kristályos fázisainak aránya

3. ábra. A harmadik sorozat ($Ce^{3+} = 0,6$) fő kristályos fázisainak aránya

Összefoglalva, a vizsgált mintáknál a Ce^{3+} koncentráció függvényében eltérést tapasztaltunk a legnagyobb mennyiségben jelentkező kristályos fázisok között. Míg az első sorozatnál a GdBO₃, addig a második és harmadik sorozatnál a LnMgB₅O₁₀ (kivételesen a harmadik sorozat „J” mintája) a domináns kristályos fázis.

A minták elektronmikroszkópos vizsgálata során a GdBO₃ jelenlétét megfigyelni nem lehetett. Ennek okát a kristály kis méretében és a kristályos sajátalakúság hiányában ésszerű keresni.

Eredmények

A $Ce^{3+} = 0,05$ tartalmú minták fő fázisaként GdBO₃-ot és LnMgB₅O₁₀-ot azonosítottunk. A $Ce^{3+} = 0,3$ tartalmú minták fő fázisának (LnMgB₅O₁₀) reflexiói mellett megjelennek a CeO₂ és kis intenzitással a GdBO₃ röntgen jelei is. A $Ce^{3+} = 0,6$ tartalmú mintákban a fő fázis egyértelműen az LnMgB₅O₁₀ és a CeO₂. Ennek a sorozatnak a legtöbb Gd^{3+} -ot ($y = 0,35$) tartalmazó tagjában nagyon kis intenzitással megjelenik a GdBO₃ legintenzívebb vonala.

Az 1-3. ábrák a különböző sorozatokban található kristályos fázisok arányát mutatják be. A különböző fázisok relatív mennyiségét mutató oszlopok felett feltüntetett értékek a GdBO₃-nál a $d = 3,32 \text{ \AA}$ (1 0 0) reflexió, az LnMgB₅O₁₀-nél a $d = 6,60 \text{ \AA}$ (1 0 0) reflexió, és a CeO₂-nél a $d = 3,124 \text{ \AA}$ (1 0 0) reflexió beütésszámát mutatják.

A LaMgB₅O₁₀ általános képletű anyagot B. Saubát és munkatársai a 35-0120 ASTM kártyaszámú reflexióssorozattal jellemezték [6]. A Ce^{3+} , Gd^{3+} és Tb^{3+} koncentrációjának változásával az intenzitásmaximumok eltolódása olyan csekély mértékű a tiszta LaMgB₅O₁₀ vegyületéhez képest, hogy az elemi cella paramétereinek változása nem határozható meg. Ezért a $Ce_x Gd_y Tb_z MgB_5 O_{10}$ szilárd oldat reflexióit LnMgB₅O₁₀-zel jelöltük a továbbiakban.

4. ábra. LnMgB₅O₁₀ kristályok

5. ábra. LnMgB₅O₁₀ kristályokról készített EDX felvétel

6. ábra. CeO_2 kristályok

7. ábra. CeO_2 kristályokról készített EDX felvétel

Az $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ kristályok minden minta elektronmikroszkópos felvételén jól láthatók, ahogy azt a 4. ábra is szemlélteti. A sok kristálylappal határolt (csillaggal jelölt) lencse alakú kristályok az $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ vegyületre jellemzők. EDX analízissel e vegyületekben mindig kimutatható a Ce és Tb jelenléte a Gd, Mg és O mellett (5. ábra).

Azoknál a mintáknál, amelyeknél a CeO_2 jelenlétét röntgendiffrakcióval kimutattuk, elektronmikroszkóppal is megfigyeltük a jellegzetes oktaédes kristályokat (6. ábra). E kristályok EDX analízise látható a 7. ábrán, amely azt mutatja, hogy a mintában a Ce mellett kis mennyiségű Gd is található. Ez arra enged következtetni, hogy CeO_2 - GdO_2 szilárd oldat képződik. Az összetétel a következő képlettel adható meg: $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,90}$. A CeO_2 - GdO_2 szilárd oldat képződésének lehetőségét megerősítik a $\text{Ce}_{0,4-0,9}\text{Gd}_{0,1-0,6}\text{O}_{1,85-3,2}$ szilárd oldatok 46-0507, 46-0508, 75-0161, 75-0162 és 75-0163 számú ASTM kártyák adatai is.

A 8., 9., 10. ábrán a foszforok 544 nm-es emissziójának intenzitását láthatjuk a gerjesztő hullámhossz függvényében. A kapott eredmények öt különböző mérés átlagai. (Az egyes mérési eredmények egymástól való eltérései mindig $< \pm 2$ rel. %.)

8. ábra. Az első sorozat ($\text{Ce}^{3+}=0,05$) gerjesztési spektrumai

9. ábra. A második sorozat ($\text{Ce}^{3+}=0,3$) gerjesztési spektrumai

10. ábra. A harmadik sorozat ($\text{Ce}^{3+}=0,6$) gerjesztési spektrumai

11. ábra. Az emissziók intenzitása a Tb^{3+} koncentráció függvényében

12. ábra. A kész dekorok emissziós spektrumai 274 nm-es gerjesztésnél

13. ábra. A kész dekorok emissziós spektrumai 360 nm-es gerjesztésnél

A 8., 9. és 10. ábra arra enged következtetni, hogy egy gazdarácson belül (egy mintasorozatnál) az emisszió intenzitását, ami a $Tb^{3+} = 0,30-0,35$ -től a $Tb^{3+} = 0,01-0,05$ irányában csökken minden foszfor esetében, elsősorban a Tb^{3+} határozza meg. Ezt illusztrálja a 11. ábra, amin az is jól megfigyelhető, hogy a lumineszcencia intenzitás a Tb^{3+} koncentráció függvényében közel lineárisan változik. A 11. ábra azt mutatja, hogy a $Ce^{3+} = 0,6$ tartalmú mintáknál a $Tb^{3+} = 0,35$ -ös értéke nincs a telítési koncentráció közelében. Így várható, hogy a Tb^{3+} koncentráció növelése az emisszió további növekedéséhez vezet.

A három spektrum közötti további hasonlóság az, hogy az 544 nm-es emisszió mindhárom mintasorozatban 245-280 nm-es fotonokkal gerjeszthető. Az alapvető különbség abban rejlik, hogy a $Ce^{3+} = 0,05$ tartalmú mintáknál az 544 nm-es emissziót a 330-380 nm-es sugárzással is kiválthatjuk a B és C összetételeknél. A 360 nm-es gerjesztéskor az emittált fény intenzitása kb. fele a 274 nm-esnek. Az emissziókban mutatkozó lényeges eltérést feltehetően az eltérő gazdarácsok jelenléte okozza. Analóg gazdarács esetén az emissziót azonos hullámhossz tartománnyal tudjuk előidézni (lásd: 9. és 10. ábra).

Az első (A-D) és a második (E-G) sorozat mintáiról készült gerjesztési színeképeket összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy $Tb^{3+} = 0,15-0,35$ koncentrációtartományban a 274 nm-es gerjesztéssel előidézett és 544 nm-nél detektált emisszió az $LnMgB_5O_{10}$ gazdarácsú mintáknál kétszer akkora, mint a $GdBO_3$ gazdarácsúaknál. Ha viszont a $Tb^{3+} = 0,05$, akkor az emisszió intenzitása gyakorlatilag megegyezik (C és G minták).

Az is figyelemre méltó a $Ce^{3+} = 0,3$ és $Ce^{3+} = 0,6$ mintáknál, hogy minden esetben önálló fázisként az $LnMgB_5O_{10}$ mellett megjelenik a CeO_2 - GdO_2 is.

Az irodalomban is közzétett összetételű anyag, ami a mi vizsgálatainkban az F jelűvel azonos, lumineszcencia intenzitása kisebb, mint az E és H mintáké. Ezek intenzitása lényegében megegyezik. Figyelemre méltó, hogy az utóbbi két minta azonos mennyiségű $LnMgB_5O_{10}$ -ot tartalmaz, és ezekben található a legtöbb ilyen fázis.

A Ce, a Gd és a Tb az $LnMgB_5O_{10}$ kristályban azonos rácspozícióban helyezkedik el, ezért nem lehet különb-

séget tenni a rácsparaméterek alapján a két mintában található szilárd oldat között.

Az A-D minták gerjesztési színeképe nemcsak abban tér el az E-G és H-J sorozatokétól, hogy 320-380 nm között jellegzetes szerkezetet mutató sávrendszer jelenik meg, hanem a 250-290 nm intervallumban észlelhető sávok alakja is különbözik az E-G és H-J mintákétól. Mivel a tapasztalt jelenség akkor figyelhető meg, ha a $GdBO_3$ fázis domináns, arra következtethetünk, hogy a gerjesztő fényt az A-D minták $LnMgB_5O_{10}$ fázisának Ce^{3+} centrumai mellett a $GdBO_3$ is elnyeli. A 320-380 tartományban akkor észlelhető intenzív sávrendszer a gerjesztési színeképen, ha a fő fázis a $GdBO_3$. Mindezek azt támasztják alá, hogy az ideális foszforokban a fényelnyelést, energiaátadást és a kívánt lumineszcencia fényt kibocsátó komponensek arányát, koncentrációját és a gazdarácsok szerkezetét és kristályossági fokát egyaránt optimalizálni kell.

A „H” mintából és „B” mintából hasonló módon készítettünk kerámiai festékeket, mint ahogy azt a [8] cikkben már bemutattuk. A festékek a $SiO_2 = 60$ (m/m)%, $B_2O_3 = 27,5$ (m/m)%, $CaO + MgO + Na_2O + K_2O = 12,5$ (m/m)% összetételű üvegfázist 95,5; 95,0 és 90,0%-ban tartalmaztak. A lumineszcencia mérésénél a gerjesztő és emittált fénysugár nem 10-es (mint [8]-ban), hanem 8-as nyílású réseken haladt keresztül.

A festékeket 0,25 mm vastagságban vittük fel herendi mázas porcelán felületére, ahol hőkezelésük elektromos alagútkenecében 850 °C-on 30 perc hőn tartással történt, így módon lumineszkáló dekorokat kaptunk.

A 12. és 13. ábrán láthatók a dekorokról készült emissziós spektrumok. A „H” mintából készült festékek gerjesztési hullámhosszaként 274 nm-t választottunk, a „B” mintából készült festékekénél pedig 360 nm-es hullámhosszúságú volt a gerjesztés. Az emissziós spektrumban két csúcs jelentkezik 489 nm-es és 544 nm-es hullámhosszaknál, ezek a $Tb^{3+} {}^5D_4 - {}^7F_6$ és ${}^5D_4 - {}^7F_5$ átmenetei.

A 274 nm-es gerjesztésnél megjelenik az 588 nm-en jelentkező $Tb^{3+} {}^5D_4 - {}^7F_4$ átmenet is.

Az emissziós spektrumokból látható, hogy a vizsgált összetételek közül a legkedvezőbb pigmentkoncentráció 10%. A mázas felületen égetett festékek korábbi eredménye-

14. ábra. Az „A” mintából készült dekorok emissziós spektrumai

10%. A mázas felületen égetett festékek korábbi eredményeivel összehasonlítva látható (14. ábra), hogy az $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ szilárd oldat összetételének változtatásával sikerült nagyobb intenzitással emittáló festéket előállítani.

Következtetések

- Bármilyen gazdarács építi fel az anyagot, az emisszió intenzitása minden esetben függ (egy-egy mintasorozathoz) a Tb^{3+} koncentrációjától.

- A vizsgált összetétel-tartományok esetében a Ce^{3+} 0,6 mintasorozathoz a Tb^{3+} koncentrációja valószínűleg tovább növelhető az emisszió intenzitásának fokozására.
- Az emisszió intenzitását és gerjeszthetőségét a gazdarács nagyon jelentősen befolyásolja.
- A $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ gazdarácsban a Ce- és Gd-ionok a lumineszcencia szempontjából azonos fontosságúak, de különböző szerepet töltenek be. Nevezetesen, a Ce^{3+} elsősorban fényelnyelő (antenna), a Gd^{3+} pedig főként energiaközvetítő a Ce^{3+} és a Tb^{3+} között, de emellett a GdBO_3 antennaként is működhet.

Irodalom

- [1] B. Looye et al.: United States Patent 4, 319,161. (1982)
- [2] W. van Schaik, G. Blasse, Debye Institute; Luminescence and energy migration in a quasi-one dimensional Gd^{3+} compound: $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$; Journal of Luminescence 62 (1994) 203-218.
- [3] S. Lizzo, W. Smit, W. van Schaik, G. Blasse, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 216.
- [4] S. H. M. Poort, J. J. H. Schlotter, E. Dorrestijn and G. Blasse, J. Electrochem Soc. 141 (1994) 2201.
- [5] M. Buijs, J. P. M. van Vliet and G. Blasse, J. Lumin. 35 (1986) 263.
- [6] B. Saubert, M. Vlasse and C. Fouassier, J. Solid State Chem. 34 (1980) 271.
- [7] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21 (1955) 836.
- [8] Tax Z., Kotsis Leventéné, Horváth Attila: Nem hagyományos kerámiai festékek. Építőanyag 2001/4. 102.

TÁJÉKOZTATÓK

Európai uniós pályázatíró és programmenedzser tanfolyamok

Az Ipar Műszaki Fejlesztésért Alapítvány pályázatíró és programmenedzser-képzést indít 2003. év folyamán.

A képzés:

- intenzív 140, illetve 80 órás (kéthetente 2-3 nap),
- kiscsoportos (15-25 fő),
- 7 modulból áll (1. Az Európai Unió intézményei és Magyarország; 2. Stratégia, program, projekt; 3. Európai támogatási programok; 4. Partnerek; 5. Innovatív megoldások, innováció-menedzsment; 6. Hatékony pályázatírás; 7. Pályázatmenedzselés).
- felkészíti a résztvevőket az alapvető európai uniós ismeretekre,
- segít elsajátítani a nemzetközi tárgyalási technikát,
- megismerteti a különböző pályázati és támogatási lehetőségekkel,
- tanítja a benyújtandó pályázatok elkészítésének fortélyait,
- segíti a pályázatírói és szervezési készségek kialakítását,
- kiváló minőségre törekszik.

A képzésen való részvétel feltételei:

- érettségi,

- angol nyelv középfokú ismerete (nyelvvizsgálóval nem rendelkezők esetén személyes elbeszélgetés alapján minősítik a nyelvtudást),
- jelentkezési lap hiánytalan kitöltése.

További információ: Vadovics Kristóf programvezető, telefon: 312-2213/104; e-mail: k_vadovics@mail.neti.hu; www.euprom.hu

* * *

BATIMAT 2003

„Új idők – megújuló mesterségek”

A 24. BATIMAT 2003. november 2. és 8. között tartja nyitva kapuit a Paris Expo Porte de Versailles kiállítási parkban.

Négy új szektor és egy új kiállítási egység.

- *Öt hagyományos kiállítási egység.* Nyersépítmeny, asztalosmunka, nyílászárók, készrebolgózás, dekoráció. Eszközök, informatika és telekommunikációs eszközök.
- *Négy új szektor:* konyhák, fürdőmedencék és felszereléseik, kültéri és városi bútortart, sport- és szabadidős felszerelések.
- *Az új, hatodik kiállítási egység:* az „Intelligens épületek, valódi életterek” 3 nagy szektort ölel fel.

Az építőipari mesterségekben bekövetkezett mutációk – a 2003-as BATIMAT nagy témája.

További információk: www.reed-elsevier.com, PROMOSALONS Magyarországi Képviselő, Györki Ágnes képviselővezető, tel.: (1) 266-1318, fax: (1) 266-3528, e-mail: gyorki@elender.hu