

Přehledný referát

LUMINOFORY NA BÁZI KŘEMIČITANŮ

ZLATKO ŠRANK, OTMAR SYSALA, BOHUMIL HÁJEK

Katedra anorganické chemie

Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha

ÚVOD

Luminiscenční látky patří mezi technicky důležité materiály používané zejména v oblasti světelné a sdělovací techniky. Nejčastěji se s nimi setkáváme v nízkotlakých i vysokotlakých rtuťových výbojových zdrojích (které svojí světelnou účinností 4—5krát překonávají klasické žárovky) a v televizních obrazovkách.

V řadě aplikací se uplatnily křemičitanové luminofory, které patří mezi první technicky důležité fotoluminofory a katodoluminofory. V současné době jsou používány jako katodoluminofory černobílých a barevných televizních i oscilografických obrazovek. V rtuťových výbojových světelných zdrojích byly většinou nahrazeny jinými typy luminoforů.

Cílem tohoto článku je podat informativní přehled o luminiforech na bázi křemičitanů, jejich syntéze, aplikacích a perspektivách dalšího rozvoje.

LUMINISCENCE KRYSTALOFORŮ

Teorie luminiscence krystaloforů je podrobně popsána v řadě monografií, např. [1], [2], [3], [4]. Uvádíme proto pouze několik základních informací nutných pro tento přehled.

Luminiscence je jev, při kterém dochází k přeměně různých druhů energie na světelnou energii nerovnovážného záření. Nositelem luminiscenčních procesů jsou luminofory, které se podle druhu přeměňované energie nazývají fotoluminofory (budicí energií je UV záření), katodoluminofory (proud urychlených elektronů), elektroluminofory (buzené elektrickým polem) atd. Budicí energie způsobuje v krystaloforu excitaci elektronů z hladiny valenčního pásma do hladiny vodivostního pásma. Rekombinace elektronů zpět na hladinu valenčního pásma je provázána přechodem energie. Pokud je tento přechod spojen s emisí fotonů, dochází k luminiscenci, což je typické pro excitaci a rekombinaci elektronů na lokalizovaných valenčních hladinách způsobených poruchou v pravidelném uspořádání iontů v krystalové mřížce.

U technicky důležitých krystaloforů (mezi které patří i křemičitan) je tato porucha realizována nejčastěji příměsí cizího iontu. Tyto příměsi (tzv. aktivátory luminiscence) tvoří luminiscenční centra krystaloforu, protože na jejich „příměsových“ hladinách dochází k absorpci excitační energie a při rekombinaci elektronů k emisi světla.

Možnost použití jednotlivých luminiscenčních materiálů v technické praxi je podmíněna zejména těmito faktory: předpokládaným druhem a charakteristikou budicího zdroje, emisním spektrem, dostatečným energetickým výtěžkem (lm/W), životností a zabarvením luminoforu.

PŘEHLED KŘEMIČITANOVÝCH LUMINOFORŮ

Křemičitan zinečnatý a jeho analogy

Ortokřemičitan zinečnatý (willemit) a jeho analogy patří mezi nejstarší a dosud technicky významné luminiscenční látky. Přehled základních luminoforů na jeho bázi je uveden v tabulce I.

Tabulka I

Křemičitan zinečnatý a jeho analogy

Látka	Aktivátor	Lit.
Zn_2SiO_4	Ti^{4+}	[4]
Zn_2SiO_4	Mn^{2+}	[4]
$K_2Zn_4Si_3O_{11}$	Mn^{2+}	[5]
$Li_2Zn_2Si_2O_5$	Mn^{2+}	[6]
$(Be, Zn)_2SiO_4$	Mn^{2+}	[7]
$(Cd, Zn)_2SiO_4$	Mn^{2+}	[8]
$(Mg, Zn)_2SiO_4$	Mn^{2+}	[9]
$(Mg, Zn)_2SiO_4$	Pb^{2+}	[10]
$(Ca, Zn)_2SiO_4$	Pb^{2+}	[11]
$(Ba, Zn)_2SiO_4$	Mn^{2+}	[12]
$(Ba, Zn)_2SiO_4$	Pb^{2+}	[13]
$(Sr, Zn)_2SiO_4$	Pb^{2+}	[14]
$CdSiO_3$	Mn^{2+}	[15]
$(Ca, Ca)SiO_3$	Pb^{2+}	[16]
$(Cd, Sr)SiO_3$	Mn^{2+}	[17]
$Y_2ZnSi_2O_8$	Mn^{2+}	[18]

Neaktivovaný Zn_2SiO_4 jeví slabou luminiscenci modré barvy s maximem emise při 420 nm, jejíž intenzitu lze podstatně zesílit přidávkem některých aktivátorů, zejména Ti^{4+} , Cu^{2+} . Aktivací willemitu Mn^{2+} dochází k posunu emise k delším vlnovým délkám. Pro β -modifikaci, která vzniká pomalým ochlazením luminoforu po jeho syntéze, je charakteristická intenzivní zelená luminiscence s maximem emise při 545 nm, jehož poloha se při zastoupení zinku manganem v rozmezí 1—45 mol. % prakticky nemění. Substitucí zinku kadmíem dochází k posunu vlnové délky emitovaného světla z 545 nm na 610 nm. Rychlým ochlazením po syntéze vzniká amorfní $Zn_2SiO_4 : Mn$, jehož žlutá luminiscence má maximum emise při 605 nm. Při vyšším obsahu manganu se u obou modifikací objeví červený emisní pás $MnSiO_3$ s maximem při 665 nm.

Směsné krystaly křemičitanů prvků druhé hlavní podskupiny a zinku aktivované manganem mají dvě výrazná maxima emise v rozmezí 390—440 nm a 610—700 nm. S rostoucí relativní atomovou hmotností prvků druhé hlavní podskupiny se polohy maxim posunují ve výše uvedeném rozmezí směrem k delším vlnovým délkám. Aktivací těchto směsných krystalů olovem dochází k posunu emise do UV a modré oblasti viditelného světla, přičemž vliv prvku druhé hlavní podskupiny na polohu maxima emise je analogický jako v předchozím případě.

Křemičitany hořčíku a kovů alkalických zemin aktivované „klasickými“ aktivátory

Přehled o základních křemičitanech této skupiny uvádí tabulka II.

Křemičitany hořečnaté aktivované Ti^{4+} emitují modré světlo s maximem při 430 nm, aktivované Mn^{2+} červené světlo s dvěma maximy v oblasti 600 a 640 nm. Pro fluorokřemičitany a fluorid-křemičitany je charakteristická červená luminiscence Mn^{2+} s maximem při 640 nm.

Tabulka II

Křemičitany hořčíku a kovů alkalických zemin aktivované „klasickými“ aktivátory luminiscence

Látka	Aktivátor	Lit.
$MgSiO_3$	Ti^{4+}	[19]
Mg_2SiO_4	Ti^{4+}	[19]
$(Ca, Mg)SiO_3$	Ti^{4+}	[20]
$(Ca, Mg)SiF_6$	Ti^{4+}, Mn^{2+}	[21]
$3 Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$	Mn^{2+}	[22]
$CaSiO_3$	$Pb^{2+} + Mn^{2+}$	[23]
$Ca_3Si_2O_7$	Pb^{2+}	[24]
$CaSiO_3$	Sn^{2+}	[25]
Ca_2SiO_4	Sn^{2+}	[26]
Ca_2SiO_4	Sb^{3+}	[27]
$Li_2CaSi_2O_6$	Pb^{2+}	[28]
$(Ca, Sr)SiO_3$	$Pb^{2+} + Mn^{2+}$	[29]
$BaSi_2O_5$	Pb^{2+}	[30]
$(Ba, Sr)Si_2O_5$	Pb^{2+}	[31]
$(Ba, Mg)Si_2O_5$	Pb^{2+}	[32]

Křemičitany vápenaté aktivované olovem emitují světlo s maximem v rozmezí 300—450 nm. Pro posun maxima jejich emise do žluté a oranžové oblasti viditelného spektra se používá koaktivace manganem. Žluté luminiscence křemičitanů vápenatých lze docílit také aktivací cínem.

Aktivace křemičitanu barnatého a strontnatého olovem způsobuje jejich intenzivní modrou luminiscenci.

Křemičitany obsahující prvky vzácných zemin

Luminiscence sloučenin prvků vzácných zemin je známá již z konce minulého století. V technické praxi se však, vzhledem k problémům spojených s jejich získáváním v dostatečném množství a čistotě, začaly používat až koncem šedesátých let. Vyřešení otázek dostupnosti surovin bylo hybným impulsem k intenzivnímu vývoji luminiscenčních materiálů na bázi prvků vzácných zemin, a to zejména jejich hlinitanů, křemičitanů a fosforečnanů.

Již v prvních fázích výzkumu bylo zjištěno, že aplikace těchto sloučenin znamená výrazný pokrok v oblasti luminiscenčních materiálů, a to jak po kvalitativní, tak i kvantitativní stránce. Základní výhody křemičitanových luminoforů obsahujících prvky vzácných zemin proti „klasickým“ materiálům jsou:

1. vyšší kvantový výtěžek (vyšší jas luminoforu),
2. emise viditelného světla v úzkém rozmezí vlnových délek,
3. vyšší chemická i tepelná stabilita,
4. vyšší životnost.

Zlepšení těchto základních parametrů způsobilo, že i přes doposud podstatně vyšší cenu těchto luminoforů, jsou jimi nahrazovány „klasické“ luminofory prakticky ve všech technicky důležitých aplikacích.

Vývoj křemičitanů obsahujících prvky vzácných zemin probíhal a doposud probíhá ve dvou základních směrech. První se zabývá náhradou „klasických“ aktivátorů luminiscence, druhý sleduje možnosti použití prvků vzácných zemin nejen jako aktivátorů luminiscence, ale i jako základního kationtu křemičitanových luminoforů. Přehled základních luminiscenčních látek této skupiny je uveden v tabulkách III až VI.

Obecně lze konstatovat, že vlnová délka emitovaného světla u výše uvedených luminoforů závisí zejména na použitém aktivátoru. Aktivace cerem způsobuje většinou emisi v UV oblasti. Pro posun jejího maxima do oblasti viditelných vlnových délek je používána koaktivace Mn^{2+} a Tb^{3+} . Pro aktivaci Eu^{2+} je typická intenzivně modrá luminiscence s maximem emise v rozmezí 440—470 nm. Pouze

Tabulka III

Křemičitany prvků druhé hlavní podskupiny aktivované prvky vzácných zemin

Látka	Aktivátor	Lit.
Mg_2SiO_4	$Ce^{3+} + Mn^{2+}$	[33]
$CaSiO_3$	Ce^{3+}	[34]
Sr_2SiO_4	$Ce^{2+} + Mn^{2+}$	[35]
$MgSiO_3$	Tb^{3+}	[36]
$CaSiO_3$	Tb^{3+}	[37]
$Ca_2SiO_4 \cdot CaCl_2$	Eu^{2+}	[38]
$BaSiO_3$	Eu^{2+}	[37]
Ba_2SiO_4	Eu^{2+}	[39]
$(Ba, Sr)_2SiO_4$	Eu^{2+}	[40]
$(Ba, Sr)Si_2O_5$	Eu^{2+}	[41]
$(Ba, Sr)ZrSi_3O_9$	Eu^{2+}	[42]
$Ba_2SiO_4 \cdot 3 BaCl_2$	Eu^{2+}	[43]
$Ba_3Si_2O_7 \cdot 4 BaCl_2$	Eu^{2+}	[44]
$SrSiO_3$	Eu^{2+}	[37]
Sr_2SiO_4	Eu^{2+}	[45]
$Sr_2Si_3O_8 \cdot 2 SrCl_2$	Eu^{2+}	[46]
$Sr_2Si_4O_{10} \cdot 3 SrCl_2$	Eu^{2+}	[47]
$(Ba, Ca, Mg, Sr)_2Si_2O_8$	Eu^{2+}	[48]
$(Ba, Ca, Sr)BeSiO_4$	Eu^{2+}	[49]
$(Ba, Ca, Sr)BeSi_2O_7$	Eu^{2+}	[49]
$(Ba, Ca, Sr)_3MgSi_2O_8$	Eu^{2+}	[50]
$(Ca, Mg)_2SiO_4$	Tb^{3+}	[51]
$(Ca, Sr)SiO_3$	$Tb^{3+}, Ce^{3+},$ Eu^{3+}	[52]
$(Ba, Sr)SiF_6$	Eu^{2+}	[53]
$(Ba, Sr)Si_2O_5$	Eu^{2+}	[54]
$BaSiO_3$	Gd^{3+}	[55]
$BeSrSi_3O_8 \cdot 2 SrCl_2$	Eu^{2+}	[56]

Tabulka IV

Křemičitany hlinité, indité a hlinitokřemičitany

Látka	Aktivátor	Lit.
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Eu^{2+}	[57]
Al_2SiO_5	Ce^{3+}	[58]
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}^{2+} + \text{Tb}^{3+}$	[59]
$\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Eu^{2+}	[60]
$\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Mn^{2+}	[61]
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Eu^{2+}	[62]
$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Eu^{2+}	[63]
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Eu^{2+}	[64]
$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Eu^{2+}	[65]
$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Eu^{2+}	[66]
$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Tb^{3+}	[67]
$\text{In}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	Tb^{3+}	[68]
LiInSiO_4	Eu^{3+}	[69]

Tabulka V

Křemičitany yttritové aktivované kovy vzácných zemin

Látka	Aktivátor	Lit.
Y_4SiO_8	Ce^{3+}	[70]
Y_2SiO_5	Ce^{3+}	[70]
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Ce^{3+}	[71]
$\text{Y}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Ce^{3+}	[70]
$\text{Y}_{4,6}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	Ce^{3+}	[70]
$\text{Be}_4\text{Y}_6\text{Si}_6\text{O}_{25}$	Ce^{3+}	[72]
$\text{Ba}_2\text{Y}_6\text{Si}_6\text{O}_{23}$	Ce^{3+}	[73]
Y_2SiO_5	$\text{Ce}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$	[74]
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Ce}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$	[75]
Y_2SiO_5	Tb^{3+}	[76]
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Tb^{3+}	[77]
$\text{Y}_{4,6}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	$\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	[78]
$\text{Li}_3\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Tb}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	[78]
$\text{Ca}_{1,5}\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$	[78]
$\text{ZnY}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Tb^{3+}	[75]
$\text{ZnY}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	[18]
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{YOCl}$	Ce^{3+}	[79]
$\text{Y}_2(\text{SiF}_6)_3$	$\text{Tb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	[80]
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$	[81]

křemičitany strontnaté, hlinité, chlorid-křemičitany a hlinitokřemičitany mají maximum posunuté do zelené oblasti vlnových délek. Aktivace Tb^{3+} vyvolává zelenou luminiscenci s maximem emise v oblasti 540—565 nm. Další aktivátory na bázi prvků vzácných zemin způsobují většinou červenou luminiscenci (např. Eu^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+}).

Tabulka VI

Křemičitany dalších prvků vzácných zemin

Látka	Aktivátor	Poznámka	Lit.
Gd ₂ Si ₃ O ₉	Ce ³⁺ , Eu ²⁺		[70]
Ln ₂ SiO ₅	Tb ³⁺ , Bi ³⁺	Ln = La, Gd	[82]
Ln ₂ Si ₂ O ₇	Tb ³⁺ , Bi ³⁺	Ln = La, Gd	[82]
La ₂ SiO ₅	Tb ³⁺ , Gd ³⁺		[83]
La ₂ Si ₂ O ₇	Tb ³⁺ , Gd ³⁺		[83]
Ln ₂ SiO ₅	Tb ³⁺ , Ce ³⁺	Ln = La, Gd, Lu	[84]
Ln ₂ Si ₂ O ₇	Tb ³⁺ , Ge ³⁺	Ln = La, Gd, Lu	[85]
(K, Li, Na)LnSiO ₄	Eu ²⁺	Ln = La, Gd, Lu	[86]
(Bi, Ln) ₂ SiO ₅	Tb ³⁺ , Eu ³⁺	Ln = La, Gd, Lu	[87]
(Bi, Ln) ₂ Si ₂ O ₇	Tb ³⁺ , Eu ³⁺	Ln = La, Gd, Lu	[87]
La ₂ (SiF ₆) ₃	Tb ³⁺		[88]

SYNTÉZA KŘEMIČITANOVÝCH LUMINOFORŮ

Luminofory na bázi křemičitanů patří mezi speciální materiály, u kterých je kladen mimořádný důraz na jejich světelné parametry, přičemž musí mít pro danou aplikaci řadu dalších důležitých vlastností. Z nich lze technologií syntézy ovlivnit zejména dosažený jas luminoforu a jeho zrnitost. Většina dalších parametrů je dána typem luminiscenční látky a podmínky přípravy je podstatně neovlivňují. (Např. emisní spektrum, životnost, tepelná i chemická stálost a zabarvení.)

Většina luminoforů je vyráběna ve formě prášků a k jejich syntéze se využívá reakcí v pevné fázi. Jako výchozí suroviny jsou používány hydratovaný oxid křemičitý nebo reaktivnější formy SiO₂ a oxidy, případně látky zahřevem poskytující oxidy (např. uhličitany a štavelany), příslušných kovů. Aktivátory se v některých případech přidávají jako chloridy nebo fluoridy. U vstupních surovin je důležitá jejich čistota a zrnitost. Čistota má výrazný vliv na výsledný jas luminoforu, protože přítomnost i malých množství některých prvků vyvolává nežádivé přechody elektronů, a tím výrazně snižuje energetický výtěžek. Mezi luminoforní „jedy“ patří řada kovů, jako např. Fe, Co, Ni a Cr. Pro dosažení dobrých jasových parametrů je nutno vycházet ze surovin o čistotě min. 99,99 %, a to se zřetelem na co nejnižší obsah „jedu“. Zrnitost vstupních surovin má vliv na teplotu, dobu přípravy a granulometrické složení finálního produktu (pro většinu aplikací je požadována zrnitost od 4 μm do 20 μm).

Vlastní syntéze předchází mletí a homogenizace vstupních surovin, které se obvykle provádí v kulovém mlýnu po dobu 1 až 3 h. Zhomogenizovaná směs se žihá po dobu 1 až 3 h při teplotách 1 050—1 350 °C. Vyšší teploty jsou nutné zejména pro přípravu křemičitanů prvků vzácných zemin a některých křemičitanů kovů alkalických zemin. Atmosféra pece je limitována ve většině případů požadovaným oxidačním stavem aktivátorů. Jeho nižší oxidační stav (např. Mn²⁺, Pb²⁺, Eu²⁺, Sn²⁺) se dosahuje slabě redukční atmosférou (nejčastěji směs dusíku a vodíku v objemovém poměru 20 : 1), případně inertní atmosférou (obvykle dusík). Luminofory s aktivátorem ve vyšším oxidačním stavu se připravují na vzduchu, výjimečně v kyslíkové atmosféře.

Výše uvedeným způsobem se získá poloprodukt, který nemá potřebné jasové parametry a granulometrické složení. Proto se znovu mele po dobu 30 min až

1 h a žihá 1 hodinu při teplotě o cca 50 °C vyšší než při prvním žihání. U konečného produktu se může upravovat jen granulometrické složení, a to frakcionací. Tento základní postup syntézy má řadu modifikací, jejichž uvedení je však nad rámec tohoto článku.

Druhý, méně běžný, způsob syntézy křemičitanových luminoforů využívá reakce v plynné fázi. Slouží k vytvoření velmi tenkých filmů luminoforů, které jsou nutné zejména při elektroluminiscenčních aplikacích. Jako vstupní suroviny jsou v tomto případě používány silan a některé organokovové sloučeniny. Příkladem je tvorba tenkého filmu $Zn_2SiO_4 : Mn$ reakcí diethylzinku, cyklopentadienylkarbonylu manganu a silanu při teplotě 300–700 °C [89].

APLIKACE KŘEMIČITANOVÝCH LUMINOFORŮ

Luminofory na bázi křemičitanu zinečnatého a jeho analogy patří mezi důležité katodoluminiscenční a fotoluminiscenční látky, které výrazně přispěly k rozvoji světelné a sdělovací techniky. Jako katodoluminofory jsou používány pro černobílou televizní a oscilografické obrazovky. V obrazovkách pro barevnou televizi byly koncem šedesátých let nahrazeny jinými luminofory.

Jejich význam v oblasti fotoluminiscenčních aplikací značně poklesl. V nízkotlakých rtuťových výbojových světelných zdrojích byly v padesátých letech nahrazeny halogenid-fosforečnany (a tyto jsou v současné době vytlačovány hlinitany), během šedesátých let pak i ve vysokotlakých výbojových zdrojích, kde se nyní používají především fosforečnan-vanadičnany prvků vzácných zemin.

Křemičitanové prvky druhé hlavní podskupiny aktivované „klasickými“ aktivátory patří dnes mezi historicky překonané luminiscenční materiály. Byly používány jako obrazovkové luminofory a navrženy ke korekci barevného podání vysokotlakých rtuťových výbojových zdrojů. V obou uvedených aplikacích byly nahrazeny luminiscenčními materiály na bázi prvků vzácných zemin.

Křemičitanové prvky vzácných zemin patří v současné době mezi perspektivní luminofory barevných televizních obrazovek. Křemičitanové kovy alkalických zemin aktivované Eu^{2+} jsou navrženy jako jejich modře emitující složka, křemičitanové yttritické aktivované Tb^{3+} , resp. směsí Tb^{3+} a Ce^{3+} , jako jejich zeleně emitující složka.

ZÁVĚR

Luminiscenční látky na bázi křemičitanů byly a v nejbližších letech i nadále budou důležitými technickými luminofory. Zenit jejich současného vývoje představují křemičitanové kovy alkalických zemin aktivované prvky vzácných zemin a křemičitanové prvky vzácných zemin. Tyto látky patří mezi luminiscenční materiály se špičkovými světelnými parametry (např. dosahovaný energetický výtěžek zeleně emitujícího $Y_2Si_2O_7 : Tb^{3+}$ je 137 lm/W).

Omezení aplikace výše uvedených látek na oblast katodoluminiscence je dáno hlavně jejich vyšší cenou způsobenou vysokým obsahem prvků vzácných zemin. Proto se řada prací, jako např. [90] a [91], zabývá problematikou snížení obsahu těchto prvků v luminiforech při zachování stávajících světelných parametrů. Za předpokladu, že se u některých luminoforů na bázi křemičitanů podaří snížit obsah prvků vzácných zemin na úroveň jejich obsahu v soudobých luminiforech pro rtuťové výbojové světelné zdroje (např. hlinitanech vzácných zemin) je reálné i jejich rozšíření v oblasti fotoluminiscence.

Z „klasických“ křemičitanových luminoforů je i nadále intenzivně studován $Zn_2SiO_4 : Mn$. Většina prací se zabývá možnostmi zvýšení jeho jasu a životností. Prozatím bylo dosaženo energetického výtěžku 121 lm/W (špičkový zeleně emitující fotoluminofor $Mg_2CeAl_{11}O_{13} : Tb$ má výtěžek 127 lm/W) a jeho pokles po 100 hodinách provozu byl snížen na 3,5 %. Další zlepšení těchto vlastností $Zn_2SiO_4 : Mn$ by znamenalo, vzhledem k jeho nízké ceně, podstatné zvýšení technického významu tohoto luminoforu.

Vedle výše uvedených aplikačních možností jsou křemičitanové luminofory perspektivní materiály i pro použití v netradičních oblastech, jako např. v elektroluminiscenci.

Literatura

- [1] Espe W.: *Luminiscentní látky v elektrotechnice*. SNTL, Praha 1954.
- [2] Blasse G. a kol.: *Luminescence and Energy Transfer*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York 1980.
- [3] Blasse G. a kol.: *Luminescence of Inorganic Solids* (ed. B. Di Bartolo). Plenum Press, New York 1978.
- [4] Pátek K.: *Luminescence*, str. 103—105, SNTL, Praha 1962.
- [5] Puškarovskij D. Ju., Pobedimskaja E. A.: *Probl. kristalografii* 116 (1971).
- [6] Konstantinova-Šlezinger M. A., Osiko V. V., Ulanovskaja L. S.: *Žur. neorg. chim.* 3, 1 286 (1958).
- [7] Kröger F. A.: *Physica* 6, 764 (1939).
- [8] Bull C., Garlier F. J.: *J. Electrochem. Soc.* 98, 371 (1951).
- [9] USA pat. 3,416,019 (1968).
- [10] USA pat. 3,458,452 (1969).
- [11] Nagy R., Lui Wei C. K., Wollentin R. W.: *J. Electrochem. Soc.* 99, 137 (1952).
- [12] USA pat. 2,540,804 (1951).
- [13] Kolpakova A. A., Pekerman F. M.: *Chim. i technol. l'uminoforov*, sb. statej, 88—96, Gos. inst. prikl. chim. (1964).
- [14] NSR pat. 1,145,287 (1963).
- [15] Levaldi A., Luzzati V.: *Compt. rend.* 223, 328 (1946).
- [16] Vehara Y., Kobuke Y., Masuda I., Kushida T.: *J. Electrochem. Soc.* 108, 235 (1961).
- [17] Brit. pat. 864,343 (1961).
- [18] Eur. pat. 60,647 (1982).
- [19] Nizozem. pat. 66,174 (1950).
- [20] USA pat. 2,589,513 (1952).
- [21] Jap. pat. 70 06,136 (1970).
- [22] Jap. pat. 80 54,384 (1980).
- [23] Studer F. J., Fonda G. R.: *J. Optical Soc. Am.* 39, 655 (1949).
- [24] Franc. pat. 1,563,346 (1969).
- [25] USA pat. 2,966,463 (1960).
- [26] Mooney R. W.: *J. Electrochem. Soc.* 107, 100 (1960).
- [27] USA pat. 3,014,876 (1961).
- [28] USA pat. 3,909,443 (1975).
- [29] USA pat. 2,719,128 (1955).
- [30] USA pat. 2,587,592 (1952).
- [31] USA pat. 2,486,112 (1949).
- [32] Butler H. K.: *J. Electrochem. Soc.* 97, 83 (1950).
- [33] Kolpakova A. A., Markovskij L. Ja.: *Chim. i technol. l'uminoforov*, sb. statej, 102—106, Gos. inst. prikl. chim. (1964).
- [34] SSSR pat. 220,390 (1968).
- [35] SSSR pat. 176,651 (1965).
- [36] Bhasin B. D., Sasidharan R., Sunta C. M.: *Health Phys.* 30, 139 (1976), *C. A.* 84, 113 263r (1976).
- [37] Franc. pat. 1,473,547 (1967).
- [38] Brit. pat. 1,414,381 (1975).
- [39] Jap. pat. 76 94,486 (1976).
- [40] NSR pat. 1,810,999 (1969).
- [41] Nizozem. pat. 75 04 440 (1976).

- [42] NSR pat. 2,053,200 (1971).
[43] Eur. pat. 7,838 (1978).
[44] Garcia A., Latourrette B., Fouassier C.: *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1 734 (1979).
[45] Ilmas E., Meriloo I., Haav A.: *Izv. Akad. nauk SSSR, ser. fiz.* **33**, 1 172 (1974).
[46] Jap. pat. 79 100,990 (1979).
[47] USA pat. 3,790,490 (1974).
[48] NSR pat. 2,259,163 (1973).
[49] NSR pat. 2,425,566 (1974).
[50] Barry T. L.: *J. Electrochem. Soc.* **115**, 733 (1968).
[51] NSR pat. 1,191,066 (1965).
[52] NSR pat. 1,924,160 (1969).
[53] NSR pat. 2,704,649 (1977).
[54] Olivier-Fourcade J., Ribes M., Philippot E., Merle P., Maurin M.: *Mater. Res. Bull.* **10**, 975 (1975).
[55] Jap. pat. 77 10,880 (1977).
[56] USA pat. 4,128,498 (1978).
[57] NSR pat. 1,227,177 (1966).
[58] USA pat. 2,525,028 (1950).
[59] Brit. pat. 1,112,777 (1968).
[60] USA pat. 3,676,361 (1969).
[61] USA pat. 2,961,412 (1960).
[62] Jap. pat. 74 20,083 (1974).
[63] Jap. pat. 74 18,778 (1974).
[64] Jap. pat. 74 24,888 (1974).
[65] Jap. pat. 71 43,762 (1971).
[66] NSR pat. 2,028,376 (1970).
[67] NSR pat. 2,356,147 (1974).
[68] Jap. pat. 74 70,883 (1974).
[69] Brit. pat. 1,158,851 (1969).
[70] Sokolov A. N., Bondar I. A., Kolpakova A. A., Markovskij L. Ja., Tarasova L. E., Toropov N. A.: *Izv. Akad. nauk SSSR, ser. fiz.* **33**, 1957 (1969).
[71] SSSR pat. 205,966 (1966).
[72] Jap. pat. 73 38,351 (1973).
[73] Jap. pat. 73 38,316 (1973).
[74] Jap. pat. 81 22,919 (1981).
[75] Born P. J., Robertson D. S., Smith P. C.: *Newsl. Res. Rev.* **6**, 40 (1982), *C. A.* **98**, 188 449d (1983).
[76] SSSR pat. 205,967 (1966).
[77] USA pat. 3,758,413 (1973).
[78] Toropov N. A., Sokolov A. N., Grebenšikov R. G.: *Vysokotemp. chim. silikat. okislov*, Tr. vses. sovjets. **3**, 191 (1968).
[79] Yamada H., Kano T., Tanabe M.: *Mater. Res. Bull.* **13**, 101 (1978).
[80] Jap. pat. 70 19,969 (1970).
[81] NSR pat. 2,608,514 (1976).
[82] Jap. pat. 81 82,877 (1981).
[83] Jap. pat. 78 64,685 (1978).
[84] Jap. pat. 80 69,687 (1980).
[85] NSR pat. 2,816,069 (1978).
[86] USA pat. 3,400,081 (1968).
[87] Jap. pat. 81 99,277 (1981).
[88] Jap. pat. 71 03,447 (1971).
[89] USA pat. 381,709 (1976).
[90] Hájek B., Šrank Z.: *Sborník 39. sjezdu Čs. spol. chem., Olomouc 1983*, 31.
[91] Šrank Z., Hájek B., Sysala O.: PV-00282-84.

ROZVOJ MIKROELEKTRONICKÝCH SOUČÁSTEK V ČSSR v nejbližších letech. Úvodník časopisu *Sdělovačí technika* č. 7, r. 1983 přináší obsáhlou informaci o výrobě a dovozu mikroelektronických součástek v ČSSR.

Kasa