

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-14-0385**
Fotoluminescenčné keramické materiály na báze oxynitridov kremíka

Zodpovedný riešiteľ **doc. Ing. Zoltán Lenčేశ, PhD.**
Príjemca **Ústav anorganickej chémie SAV**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Technische Universität Darmstadt, Nemecko (bez projektu)

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

V rámci projektu nevznikli patenty a úžitkové vzory.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

IBRAHIM, Ismail - LENČEŠ, Zoltán - BENCO, Ľubomír - ŠAJGALÍK, Pavol. Lanthanide-doped LaSi₃N₅ based phosphors: Ab initio study of electronic structures, band gaps and energy level locations. *Journal of Luminescence*, 172 (2016) 83-91.

VETRECIN, Michal – LENČEŠ, Zoltán – GALUSKOVÁ, Dagmar – ŠAJGALÍK, Pavol: „Hydrothermal corrosion resistance of silicon nitride with O'-SiAlON grain boundary phase". *Ceramics – Silikáty*, 62 [4] (2018) 382-388. (doi: 10.13168/cs.2018.0034, ISSN 0862-5468)

KOVALČÍKOVÁ, Alexandra – HÚLAN, Michal – SEDLÁK, Richard – FIDES, Martin – BALÁZSI, Csaba – MIHALIKOVÁ, MÁRIA – DUSZA, Ján: Thermal shock resistance of Si₃N₄/hBN ceramic composites. *Key Engineering Materials*, 784 (2018) 73-78. ISSN: 1662-9795

Y. Duan, J. Zhang, X. Li, H. Bai, P. Šajgalík, D. Jiang, High thermal conductivity silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with ternary sintering additives. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, (2019) 1-8. <https://doi.org/10.1111/ijac.13220>

O. Hanzel, M.A. Singh, D. Marla, R. Sedlák, P. Šajgalík, Wire electrical discharge machinable SiC with GNPs and GO as the electrically conductive filler. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39 (2019) 2626-2633. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.012>

RADWAN, Mohamed - LENČEŠ, Zoltán – ŠAJGALÍK, Pavol: Synthesis, sintering and optical properties of MgAlON and MgAl₂O₄ spinel ceramics. In *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Glasses*, October 29-31, 2018, Stará Lesná – High Tatras, Slovakia, 2018, pp. 87-93. : conference proceedings. Eds. Erika Múdra, Alexandra Kovalčíková. - Košice, Slovak Republic : Institute of Materials Research, Slovak Academy of

Sciences, 2018, ISBN 978-80-89782-10-9. (Processing and Properties of Advanced Ceramics and Glasses. Joint Annual Meeting of the Slovak Silicate Scientific-Technological Society & KIMS Korea-SAS Slovakia Workshop on Advanced Ceramics & FunGlass conference on Functional Materials).

Z. Lenčoš, A. Czimerová, M. Vyležíková, P. Šajgalík, Z. Jonšta: Influence of Eu and Ce additives on the luminescent properties of MgSiN₂. In Book of extended abstracts of the Processing and properties of advanced ceramics, 23.25.11.2016, Ružín, Slovakia, editor J. Valúchová. - Bratislava, Slovak Republic : Institute of Inorganic Chemistry SAS, 2016, pp. 98-102 (ISBN 978-80-971648-5-0).

LENČOŠ, Zoltán – CZÍMEROVÁ, Adriana – RADWAN, Mohamed – HULMAN, Martin. Influence of lanthanide fluorides on the photoluminescence of LaSi₃N₅. In Preparation of ceramic materials : Proceedings of the 12th International Conference. Jahodná, 13.-15.6.2017. Ed. B. Plešingerová et al. - Košice : Technical University, 2017, p. 36-41. ISBN 978-80-553-3160-7.

RADWAN, Mohamed - LENČOŠ, Zoltán – CZÍMEROVÁ, Adriana - ŠAJGALÍK, Pavol: "Polymer.precursor derived silicon oxynitrides and transparent spinel ceramics for LED applications", Abstracts of the 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), July 22-27, 2018, Singapore, p. 148.

RADWAN, Mohamed - LENČOŠ, Zoltán – SEDLÁČEK, Jaroslav – ŠAJGALÍK, Pavol: "Transparent spinel ceramics for white LED applications", Book of abstracts of the 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2018) and the 54th Summer Symposium on Powder Technology, July 9-12, 2018, Kurashiki, Japan, p. 161.

RADWAN, Mohamed – SEDLÁČEK, Jaroslav – CZÍMEROVÁ, Adriana - LENČOŠ, Zoltán – ŠAJGALÍK, Pavol: "Transparent spinel ceramic phosphors", Abstracts of the Phosphor Safari 2018 Conference, November 4-7, 2018, Seoul, Republic of Korea, p. 36.

Vyžiadané prednášky:

Z. LENČOŠ - M. HRABALOVÁ - I. IBRAHIM - Ľ. BENCO - P. ŠAJGALÍK, Influence of lanthanoid dopant and N/O substitution on the electronic structure and luminescent properties of silicon oxynitride phosphors. ICACC 2015 - 39th International conference and exposition on advanced ceramics and composites, Daytona Beach, Florida, USA, 25. - 30. 01. 2015

Z. LENČOŠ - I. IBRAHIM - Ľ. BENCO - P. ŠAJGALÍK, Influence of rare-earth dopant and N/O substitution on the electronic structure and luminescent properties of silicon oxynitride phosphors, 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, June 14-19, 2015, Vancouver, Canada

Z. LENČOŠ - I. IBRAHIM - Ľ. BENCO - P. ŠAJGALÍK, Electronic Structure and Luminescent Properties of Rare-Earth Oxide Doped Silicon Oxynitride Phosphors, 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, PACRIM 11, August 30-September 4, 2015, Jeju, Korea

LENČOŠ, Zoltán - IBRAHIM, Ismail - ŠAJGALÍK, Pavol - BENCO, Ľubomír. Experimental and theoretical approach to lanthanide-doped LaSi₃N₅ phosphors. 41st International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2017), January 22 - 27, 2017, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, Daytona Beach, Florida, USA.

Z. LENČOŠ, M. RADWAN, A. CZÍMEROVÁ, R. KLEMENT, P. ŠAJGALÍK, R. RIEDEL, Polymer precursor derived silicon oxynitrides and transparent spinel ceramics for LED applications. 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Singapore, 22 – 26. 07. 2018

Uplatnenie výsledkov projektu

Vyvinuté luminiscenčné materiály možno použiť na výrobu LED svetiel a iných osvetľovacích zariadení, displejov. Materiály emitujúce v blízko-infračervenej oblasti (LaSi₃N₅:Nd) môžu byť použité napr. v infralampách na liečbu IČ svetlom, alebo na čistenie vody.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Príprava luminoforov na báze LaSi₃N₅: Použitím výpočtového kódu VASP a hybridného funkcionálu HSE06 bola vypočítaná elektrónová štruktúra a šírky zakázaného pásma LaSi₃N₅ dopovaného lantanoidmi. Experimentálne boli pripravené luminofori na báze LaSi₃N₅ dopované Ce, Eu, Sm, Er, Nd a Yb. Šírka zakázaného pásma stanovené difúznou reflektanciou vykazovala dobrú zhodu s vypočítanými hodnotami. Lantanoidy boli pridávané vo forme oxidov a fluoridov. Výhodou pridávania lantanoidov vo forme fluoridov je možnosť zníženia teploty syntézy o 100 – 150 °C, čím sa zníži aj energetická náročnosť prípravy luminoforov. V polohách maxim emisií neboli pozorované rozdiely, ale luminofory dopované fluoridmi majú pomerne úzke emisné píky. V závislosti od druhu dopantu sa menila aj farba emitovaného žiarenia, konkrétne LSN:Ce emitoval modré, LSN:Eu zelené, LSN:Sm červené a LSN:Yb zelené svetlo. Materiál LaSi₃N₅:Nd vykazoval silné emisie v blízko-infračervenej oblasti. Tento materiál môže byť použitý napr. na liečbu IČ svetlom, alebo na čistenie vody. Príprava tenkých vrstiev luminoforov na báze YAG metódou MOCVD: Metódou MOCVD pripravené tenké fotoluminiscenčné vrstvy YAG dopované cérom, ktoré emitujú zelené svetlo. Bol optimalizovaný obsah céru (3%), hrúbka vrstvy (25-30 nm), atmosféra žihania (N₂+H₂). Chemickú stabilitu YAG vrstvy sa podarilo výrazne zlepšiť nanosením 10 nm ochrannej vrstvy Al₂O₃.

Príprava oxinitridových luminoforov z organokovových prekursorov: Boli pripravené luminofory na báze Si₃N₄ + 30% SiXOC (X = Al, Hf, Lu) organokovového prekursoru. Vzorky emitovali žiarenie: SNAl-Eu zeleno-žlté svetlo (580 nm), SNLu-Eu fialové, SNHf-Ce a SNLu-Ce zelené svetlo. Vzorky vykazovali výbornú odolnosť voči hydrotermálnej korózii, čo umožňuje ich aplikáciu v silne korozívnych prostrediach, v ktorých bežné luminiscenčné materiály degradujú.

Príprava translucenčných luminoforov na báze spinelu (MgAl₂O₄ a MgAlON): Beztlakovým predspekaním a následným HIP-ovaním MgAl₂O₄ prášku sa podarilo pripraviť transparentnú keramiku s veľmi vysokou real in-line transmittanciou (RIT), dosahujúcou 95% teoretického limitu.

Translucenčné luminofory na báze spinelu excitované zeleným svetlom emitovali tmavočervené (dopant Cr³⁺) a žltó-červené svetlo (Sm³⁺). Luminofor MgAlON:Eu emituje modré svetlo. Tieto luminofory sú vhodné na konštrukciu vysokovýkonných LED.

Ciele projektu sa podarilo splniť v plnom rozsahu.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

LaSi₃N₅-based phosphors: The electronic structure and band gaps of LaSi₃N₅ doped with lanthanides have been calculated using the VASP code and HSE06 hybrid functional. The LaSi₃N₅ materials were prepared also experimentally, doped with Ln = Ce, Eu, Sm, Er, Nd and Yb. The band gap measured experimentally was in good agreement with the calculated data. The lanthanides were added in a form of oxides and fluorides. The advantage of using LnF₃ additives is the lower sintering temperature (lower by 100-150 °C compared to oxides) resulting in an economic production of phosphors. There was no difference in the positions of maxima (oxide vs. fluoride), but the phosphors with fluorides had a narrower emission bands. Depending on the Ln dopant the emissions were in the range: LSN:Ce blue light, LSN:Eu green, LSN:Sm red and LSN:Yb green light. LaSi₃N₅:Nd material emitted in the near-infrared region. This material can be used e.g. in NIR medical treatments or in water purification.

Thin layer YAG:Ce based phosphors prepared by MOCVD method: A thin YAG:Ce phosphors have been prepared using the MOCVD method, which emitted green light. The cerium content (3%), layer thickness (25-30 nm) and the annealing atmosphere (N₂+H₂) have been optimized. The chemical stability of YAG:Ce layer against moisture was remarkably improved by 10 nm thick Al₂O₃ barrier coating.

Oxynitride phosphors prepared from organometallic precursors: Si₃N₄-based phosphors with the addition of 30% SiXOC (X = Al, Hf, Lu) polymer precursors have been prepared. The phosphors emitted a light: SNAL-Eu greenish-yellow, SNLu-Eu violet, SNHf-Ce and SNLu-Ce green light. The samples showed an excellent hydrothermal corrosion resistance, which allows their application in highly corrosive environment, where the common phosphors degrade.

Translucent spinel (MgAl₂O₄ and MgAlON) based phosphors: Transparent spinel-based ceramics have been prepared by pressureless presintering and post-HIPing at 1550 °C of

MgAl₂O₄ powders. The materials exhibited a very high real-in time transmittance (RIT) on the level of 95% of theoretical.

Translucent spinel-based phosphors exhibited an emission in dark-red region (Cr³⁺ dopant) and yellowish-red region (Sm³⁺ dopant) after excitation with green light. The MgAlON:Eu phosphor emitted blue light. Owing to their good chemical and thermal stability, these phosphors can be used for the construction of high-power LEDs.

The goals of the project have been fulfilled.