



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C01B33/20 (2006.01)

C09K11/77 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 27.11.2014 - действует
Пошлина: учтена за 3 год с 24.04.2015 по 23.04.2016

(21), (22) Заявка: 2013118914/05, 23.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.04.2013

(45) Опубликовано: [27.11.2014](#)(56) Список документов, цитированных в отчете
о

поиске: RU 2379328 C2, 20.01.2010. WO
2008060836 A2, 22.05.2008. BENLI CHU et. al,
Luminescence and energy transfer in
Sr₂Gd_xY_{7.9-x}Ln_{0.1}(SiO₄)₆O₂ (Ln= Sm, Dy, Eu),
Materials Chemistry and Physics, 2004, V 84, p.
279-283. G. SEETA RAMA RAJU et. al, The
influence of sintering temperature on
photoluminescence properties of oxyapatite
Eu³⁺:Ga₂Gd₈Si₆O₂₆ nanophosphors, Sensors
and Actuators B: Chemical, 2010, V 146, p. 395-
402

(72) Автор(ы):

Зуев Михаил Георгиевич (RU),
Соковнин Сергей Юрьевич
(RU),
Ильвес Владислав Генрихович
(RU),
Бакланова Инна Викторовна
(RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела
Уральского Отделения РАН
(RU),
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики
Уральского Отделения РАН
(RU)

Адрес для переписки:

620990, г.Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
ИХТТ УрО РАН, патентный отдел

(54) СЛОЖНЫЙ СИЛИКАТ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАНОАМОРФНОМ
СОСТОЯНИИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для визуализации света ультрафиолетового диапазона, рентгеновского и электронного излучения в осветительных системах и оптических дисплеях.

Сложный силикат редкоземельных элементов состава Sr₂Gd_{8(1-x)}Eu_{8x}Si₆O₂₆ (0,001 ≤ x ≤ 0,5) в наноморфном состоянии используют в качестве люминофора красного свечения. Предложенный люминофор обладает высокой интенсивностью красного свечения, при этом

интенсивность оранжевого свечения к красному составляет 14-16%, т.е. уменьшена по сравнению с известными люминофорами. 3 пр.

Изобретение относится к люминофорам красного цвета свечения, используемым для визуализации света ультрафиолетового диапазона, рентгеновского и электронного излучения в системах WLED и оптических дисплеях.

Известен люминофор состава $\text{SrY}_{4(1-x)}\text{Eu}_{4x}(\text{SiO}_4)_3\text{O}_z$, где $0,1 \leq x \leq 0,8$, (патент РФ 2379328, МПК C09K 11/79, 11/55, 11/59, 2010 год).

Недостатком известного люминофора является невысокая интенсивность красного свечения. Интенсивность красного свечения при 632,5 нм и при 708,4 нм составляет в сумме 37000 отн. ед. При этом интенсивность оранжевой компоненты при 590,3 нм составляет 7000 отн. ед. (18,5% от интенсивности красного излучения).

Известен нанолюминофор состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}:\text{Eu}$ (Sensors and Actuators B: Chemical V.146 (2010) P.395), имеющий нанокристаллические частицы сферической формы.

Недостатком этого люминофора является невысокая интенсивность красного излучения (30000 отн. ед.) в интервале длин волн 610-630 нм, а также значительная интенсивность оранжевого излучения в интервале 580-600 нм (25% от интенсивности красного излучения).

Известен люминофор в нанокристаллическом состоянии состава $\text{Sr}_2\text{Gd}_x\text{Y}_{7,9-x}\text{Eu}_{0,1}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Materials Chemistry and Physics, V.84 (2004), P.279).

Недостатком люминофора является невысокая интенсивность красного излучения (32000 отн. ед.) в интервале длин волн 620-700 нм и высокое отношение интенсивности оранжевого излучения (580-600 нм) к интенсивности красного излучения (22%).

Таким образом, перед авторами стояла задача разработать люминофор красного цвета свечения с более высокой интенсивностью излучения, при этом характеризующегося низкой интенсивностью оранжевого излучения.

Поставленная задача решена в предлагаемом сложном силикате редкоземельных элементов состава $\text{Sr}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($0,001 \leq x \leq 0,5$) в наноаморфном состоянии в качестве люминофора красного свечения.

В настоящее время в патентной и научно-технической литературе не описан люминофор предлагаемого состава в наноаморфном состоянии.

Спектр люминесценции предлагаемого люминофора состава $\text{Sr}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($0,001 \leq x \leq 0,5$) состоит из красного излучения (620-700 нм) с интенсивностью 670000-680000 отн. ед. и оранжевой компоненты (540-600 нм). При этом отношение интенсивности оранжевой компоненты к интенсивности красной компоненты составляет 14-16%. Таким образом, отношение интенсивности оранжевого свечения к красному для наноаморфного люминофора уменьшается по сравнению с известными люминофорами.

Резкое увеличение интенсивности красной компоненты и перераспределение интенсивностей красного и оранжевого свечения обусловлено, по-видимому, уменьшением безызлучательных потерь энергии возбуждения в наноаморфном состоянии за счет ослабления электронно-колебательного взаимодействия ионов Eu^{3+} с ближайшим кислородным окружением, что является следствием эффекта квантового ограничения в наноаморфных частицах.

Исследования, проведенные авторами, позволили сделать вывод, что новое соединение состава

$\text{Sr}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $0,001 \leq x \leq 0,5$, в виде наноаморфных частиц, обладающее свойством, которое позволяет использовать его в качестве люминофора в красной области свечения, может быть получено только при условии соблюдения значений $0,001 \leq x \leq 0,5$. При несоблюдении этих

значений целевой продукт образуется в виде смеси нанокристаллических и наноаморфных частиц. При этом наблюдается снижение интенсивности красного свечения (в 1,5 и более раз).

Люминофор в наноаморфном состоянии может быть получен следующим способом. Берут силикаты $Sr_2Gd_8Si_6O_{26}$ и $Sr_2Eu_8Si_6O_{26}$ в соотношении (0,999-0,5):(0,5-0,001) соответственно, тщательно перетирают указанные ингредиенты в присутствии этилового спирта, обжигают на воздухе при температуре 1300-1500°C в течение 100-115 ч поэтапно с измельчением смеси после каждого этапа: нагревают до 1300°C и выдерживают в течение 22-37 часов; затем продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1400°C и выдерживают в течение 19 часов, затем вновь продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1450°C и выдерживают в течение 26 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1500°C и выдерживают в течение 33 часов, охлаждают и тщательно измельчают. Полученный продукт прессуют в таблетку диаметром 20-30 мм, высотой 5-12 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем отжигают при температуре 1400-1450°C в течение 40-45 часов. Полученную таблетку в качестве мишени помещают в устройство для получения нанопорошков посредством испарения мишени импульсным электронным пучком в газе низкого давления (патент Ru 2353573). Мишень испаряют на стеклянную подложку в вакууме (остаточное давление 4-4,5 Па). Время испарения - 30-35 минут. Условия проведения процесса: ускоряющее напряжение в установке - 40-45 кВ, длительность импульса - 90-100 мкс, частота подачи импульсов - 90-100 Гц, ток пучка - 0,3-0,4 А. Контроль состава конечного продукта осуществляют химическим анализом. Контроль наноаморфного состояния проводят с помощью электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и электронографии. Люминесценцию возбуждают лазером с длиной волны 514,5 нм. Спектры люминесценции получают на спектрометре и регистрируют с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Получение и применение нового соединения иллюстрируются следующими примерами.

Пример 1. Берут силикаты $Sr_2Gd_8Si_6O_{26}$ и $Sr_2Eu_8Si_6O_{26}$ в соотношении 0,813:0,187, соответственно, тщательно перетирают указанные ингредиенты в присутствии этилового спирта, обжигают на воздухе при температуре 1300-1500°C в течение 115 ч поэтапно с измельчением смеси после каждого этапа: нагревают до 1300°C и выдерживают в течение 37 часов; затем продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1400°C и выдерживают в течение 19 часов, затем вновь продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1450°C и выдерживают в течение 26 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1500°C и выдерживают в течение 33 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают. Полученный продукт прессуют в таблетку диаметром 30 мм, высотой 12 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем отжигают при температуре 1400°C в течение 40 часов. Полученную таблетку в качестве мишени помещают в устройство для получения нанопорошков посредством испарения мишени импульсным электронным пучком в газе низкого давления (патент Ru 2353573). Мишень испаряют на стеклянную подложку в вакууме (остаточное давление 4-4,5 Па). Время испарения - 35 минут. Условия проведения процесса: ускоряющее напряжение в установке - 40 кВ, длительность импульса - 90 мкс, частота подачи импульсов - 90 Гц, ток пучка - 0,3 А. По данным химического анализа состав конечного продукта соответствует формуле $Sr_2Gd_{6,504}Eu_{1,496}Si_6O_{26}$, где $x=0,187$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии, РФА и электронографии. Люминесценцию возбуждают лазером с длиной волны 514,5 нм. Спектр люминесценции состоит из красного излучения (620-700 нм) с интенсивностью 680000 отн. ед. и оранжевой компоненты (540-600 нм). Интенсивность оранжевой компоненты составляет 14% от интенсивности красного излучения.

Пример 2. Берут силикаты $Sr_6Gd_8Si_6O_{26}$ и $Sr_2Eu_8Si_6O_{26}$ в соотношении 0,5:0,5, соответственно, тщательно перетирают указанные ингредиенты в присутствии этилового спирта, обжигают на воздухе при температуре 1300-1500°C в течение 100 ч поэтапно с измельчением смеси после каждого этапа: нагревают до 1300°C и выдерживают в течение 22 часов; затем продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1400°C и выдерживают в течение 19 часов, затем вновь продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1450°C и выдерживают в течение 26 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1500°C и выдерживают в течение 33 часов, охлаждают и тщательно измельчают. Полученный продукт прессуют в таблетку диаметром 20 мм, высотой 5 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем отжигают при температуре 1450°C в течение 45 часов. Полученную таблетку в качестве мишени помещают в устройство для получения нанопорошков посредством испарения мишени импульсным электронным пучком в газе низкого давления (патент Ru 2353573). Мишень испаряют на стеклянную подложку в вакууме (остаточное давление 4-4,5 Па). Время испарения - 30 минут. Условия проведения процесса: ускоряющее напряжение в установке - 45 кВ, длительность импульса - 100 мкс, частота подачи импульсов - 100 Гц, ток пучка - 0,4 А. По данным химического анализа состав конечного продукта соответствует формуле

$\text{Sr}_2\text{Gd}_4\text{Eu}_4\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $x=0,5$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии, РФА и электронографии. Люминесценцию возбуждают лазером с длиной волны 514,5 нм. Спектр люминесценции состоит из красного излучения (620-700 нм) с интенсивностью 675000 отн. ед. и оранжевой компоненты (540-600 нм). Интенсивность оранжевой компоненты составляет 15% от интенсивности красного излучения.

Пример 3. Берут силикаты $\text{Sr}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ и $\text{Sr}_2\text{Eu}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ в соотношении 0,999:0,001, соответственно, тщательно перетирают указанные ингредиенты в присутствии этилового спирта, обжигают на воздухе при температуре 1300-1500°C в течение 115 ч поэтапно с измельчением смеси после каждого этапа: нагревают до 1300°C и выдерживают в течение 37 часов; затем продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1400°C и выдерживают в течение 19 часов, затем вновь продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1450°C и выдерживают в течение 26 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1500°C и выдерживают в течение 33 часов, охлаждают и тщательно измельчают. Полученный продукт прессуют в таблетку диаметром 30 мм, высотой 12 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем отжигают при температуре 1400°C в течение 40 часов. Полученную таблетку в качестве мишени помещают в устройство для получения нанопорошков посредством испарения мишени импульсным электронным пучком в газе низкого давления (патент RU 2353573). Мишень испаряют на стеклянную подложку в вакууме (остаточное давление 4-4,5 Па). Время испарения - 35 минут. Условия проведения процесса: ускоряющее напряжение в установке - 40 кВ, длительность импульса - 90 мкс, частота подачи импульсов - 90 Гц, ток пучка - 0,3 А. По данным химического анализа состав конечного продукта соответствует формуле $\text{Sr}_2\text{Gd}_{7,992}\text{Eu}_{0,008}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $x=0,001$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии, РФА и электронографии. Люминесценцию возбуждают лазером с длиной волны 514,5 нм. Спектр люминесценции состоит из красного излучения (620-700 нм) с интенсивностью 670000 отн. ед. и оранжевой компоненты (540-600 нм). Интенсивность оранжевой компоненты составляет 16% от интенсивности красного излучения.

Таким образом, авторами предлагается новое химическое соединение состава $\text{Sr}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $0,001 \leq x \leq 0,5$, которое может быть использовано в качестве люминофора красного света свечения.

Формула изобретения

Сложный силикат редкоземельных элементов состава $\text{Sr}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($0,001 \leq x \leq 0,5$) в наноаморфном состоянии в качестве люминофора красного свечения.