

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2579135

СИЛИКАТ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАНОАМОРФНОМ СОСТОЯНИИ

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014149797

Приоритет изобретения **09 декабря 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **02 марта 2016 г.**

Срок действия патента истекает **09 декабря 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014149797/05, 09.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.12.2014

(45) Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2534538 C1, 27.11.2014. RU 2242545 C1, 20.12.2004. ZUEV M.G. et al, Synthesis and spectral characteristics of $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2\text{:Eu}$ polycrystals, J. of Solid State Chem., 2011, v. 184, Issue 1, p.p.52-58. JIANG HONGYI et al, Synthesis and Luminescence Properties of (см. прод.)

Адрес для переписки:

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

(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)

(54) СИЛИКАТ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАНОАМОРФНОМ СОСТОЯНИИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для визуализации света ультрафиолетового диапазона в системах светодиодов белого света (WLED) и оптических дисплеях. Люминофор синего свечения представляет собой силикат редкоземельных элементов в наноморфном состоянии состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где

$0,001 \leq x \leq 0,5$, характеризующийся широкой полосой синего излучения с максимумом при 455 нм, полушириной 77 нм, интенсивностью 14000-14263 отн. ед. и узкой линией красного излучения с максимумом при 615 нм с интенсивностью 400-416 отн. ед. 3 пр.

(56) (продолжение):

$\text{Ca}_2\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}\text{:Eu}$ Red Phosphors, J. of the Chinese Ceram. Soc., 2011, v. 39, no. 2, p.p. 210-214. KARPOV A.M., ZUEV M.G., Sol-gel synthesis and spectral characteristics of crystal phosphors $\text{Sr}_2\text{Y}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, Glass Phys. and Chem., 2012, v. 38, Issue 4, p.p.431-436.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 579 135** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C09K 11/55 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

C09K 11/79 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014149797/05, 09.12.2014**

(24) Effective date for property rights:
09.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: **09.12.2014**

(45) Date of publication: **27.03.2016** Bull. № 9

Mail address:

**620990, g. Ekaterinburg, ul. Pervomajskaja, 91,
IKHTT UrO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Zuev Mikhail Georgievich (RU),
Sokovnin Sergej Jurevich (RU),
Ilves Vladislav Genrikhovich (RU),
Baklanova Inna Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii tverdogo tela
Uralskogo Otdelenija RAN (RU),
Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut elektrofiziki
Uralskogo Otdelenija RAN (RU)**

(54) **SILICATE OF RARE-EARTH ELEMENTS IN NANO-AMORPHOUS STATE**

(57) Abstract:

FIELD: optics.

SUBSTANCE: blue-emitting phosphor is a silicate of rare-earth elements in nano-amorphous state, having composition $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, where $0.001 \leq x \leq 0.5$, characterised by blue radiation with maximum at 455 nm, half-width 77 nm, intensity

14000-14263 relative units and narrow line of red radiation with maximum at 615 nm with intensity of 400-416 relative units.

EFFECT: invention can be used for imaging of light in ultraviolet range in systems of white light-emitting diodes (WLED) and optical displays.

1 cl, 3 ex

Изобретение относится к люминофорам синего свечения, используемым для визуализации света ультрафиолетового диапазона в системах WLED и оптических дисплеях.

Известен поликристаллический люминофор состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ (δ - нестехиометрия), который при УФ-возбуждении излучает свет одновременно в синей и красной области спектра (M.G. Zuev, A.M. Karpov, A.S. Shkvarin. Synthesis and spectral characteristics of $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$: Eu polycrystals // J. of Solid State Chem. 184 (2011) 52-58).

Недостатком известного люминофора является одинаковая интенсивность красного (50%) и синего (50%) излучения и, следовательно, смешение синего и красного цветов свечения.

Перед авторами стояла задача разработать люминофор с высокой интенсивностью синего излучения для визуализации света ультрафиолетового диапазона.

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

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

Как показали исследования, проведенные авторами, синее излучение обусловлено ионами Eu^{2+} , которые образуются в результате восстановления ионов Eu^{3+} в процессе получения наноморфного состояния. Причина увеличения интенсивности синего свечения состава в наноморфном состоянии может объясняться следующим. При возбуждении УФ-излучением ионы Eu^{2+} переходят из основного состояния в

возбужденное состояние $4f^65d$. Радиус электронной орбиты для иона Eu^{2+} в возбужденном состоянии равен $\sim 0,98 \text{ \AA}$. На это состояние воздействует квантово-размерный эффект, который модифицирует состояние $4f^65d$. Квантово-размерный эффект в нанолюминофоре приводит к возрастанию интенсивности люминесценции ионов Eu^{2+} при переходе из модифицированного возбужденного состояния в основное состояние. При этом при испарении соединения состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

($0,001 \leq x \leq 0,5$) действует еще один механизм увеличения числа ионов Eu^{2+} : образуются дважды отрицательные вакансии в кристаллографических позициях, занимаемых ионами Ca^{2+} . Вакансии передают свой отрицательный заряд двум ионам Eu^{3+} , что приводит к дополнительному образованию Eu^{2+} и, следовательно, к увеличению интенсивности синего свечения.

Микроскопические и электронографические исследования, а также анализ спектров люминесценции позволил сделать вывод, что при выходе за пределы области значений $0,001 \leq x \leq 0,5$ в новом соединении состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ целевой продукт образуется в виде смеси нанокристаллических и наноморфных частиц. При этом наблюдается снижение интенсивности синего свечения и увеличение интенсивности красного свечения в несколько раз. Таким образом, предлагаемое новое соединение в наноморфном состоянии в качестве синего люминофора может быть использовано только при условии соблюдения значений x в интервале $0,001 \leq x \leq 0,5$.

Спектр люминесценции предлагаемого нанолюминофора состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($0,001 \leq x \leq 0,5$) состоит из широкой полосы синего излучения с максимумом при 455 нм, полушириной 77 нм и интенсивностью 14000-14263 отн. ед. и узкой линии красного

излучения с максимумом при 615 нм с интенсивностью 400-416 отн. ед. При этом отношение интенсивности красного излучения к интенсивности синего составляет всего 2,8-2,9%. Таким образом, интенсивность синего излучения предлагаемого соединения значительно увеличивается.

Предлагаемое соединение в наноаморфном состоянии может быть получено следующим способом. Берут силикаты $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ и $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ в мольном соотношении (0,999-0,5):(0,5-0,001), соответственно, тщательно перетирают и обжигают на воздухе при температуре 1300-1550°C в течение 100-120 ч с измельчением смеси после 20-40, 20, 26 и 34 часов обжига с одновременным повышением температуры после каждого измельчения от 1300°C до 1350°C, от 1350°C до 1400°C и от 1400°C до 1550°C и выдержкой при температуре 1550°C. Полученный продукт прессуют в таблетку диаметром 20-25 мм, высотой 5-10 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем таблетки отжигают при температуре 1400-1500°C в течение 45-50 часов. Полученную таблетку помещают в установку (патент RU 2353573). Целевой продукт в наноаморфном состоянии получают путем испарения таблетки на стеклянную подложку в вакууме электронным пучком в газе низкого давления (остаточное давление 4-4,5 Па). В условиях: 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 наноаморфного состояния проводят с помощью электронной микроскопии и электронографии. Контроль состава целевого продукта проверяют химанализом. Люминесценцию возбуждают ксеноновой лампой с использованием светофильтра УФС-5. Спектры люминесценции получают на спектрометре и регистрируют с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Получение и применения нового соединения иллюстрируются следующими примерами.

Пример 1. Берут 1 г силиката $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ и 0,2249 г $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$, что соответствует мольному соотношению 0,813:0,187, соответственно, тщательно перетирают, обжигают на воздухе при температуре 1300-1550°C в течение 120 часов поэтапно с измельчением смеси после каждого этапа: нагревают до 1300°C и выдерживают в течение 40 часов; затем продукт охлаждают и тщательно измельчают, нагревают до 1350°C и выдерживают в течение 20 часов; затем вновь продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1400°C и выдерживают в течение 26 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1550°C и выдерживают в течение 34 часов, охлаждают и тщательно измельчают. Полученный продукт прессуют в таблетку диаметром 25 мм, высотой 10 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем отжигают при температуре 1500°C в течение 50 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). 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 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.504}\text{Eu}_{1.496}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $x=0,187$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии и электронографии. Люминесценцию возбуждают ксеноновой лампой с использованием светофильтра УФС-5. Спектр люминесценции состоит из синего излучения (400-575 нм, максимум излучения при 450 нм) с интенсивностью 14000 отн. ед. и красного излучения (620-700 нм) с интенсивностью

400 отн. ед. При этом отношение интенсивности красного излучения к интенсивности синего составляет 2,8%.

Пример 2. Берут 1 г силиката $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ и 0,9780 г $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$, что соответствует мольному соотношению 0,5:0,5 соответственно, тщательно перетирают указанные ингредиенты, обжигают на воздухе при температуре 1300-1550°C в течение 100 ч поэтапно с измельчением смеси после каждого этапа: нагревают до 1300°C и выдерживают в течение 20 часов; затем продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1350°C и выдерживают в течение 20 часов, затем вновь продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1400°C и выдерживают в течение 26 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1550°C и выдерживают в течение 34 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 1500°C в течение 50 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). 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 $\text{Ca}_2\text{Gd}_4\text{Eu}_4\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $x=0,5$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии и электронографии. Люминесценцию возбуждают ксеноновой лампой с использованием светофильтра УФС-5. Спектр люминесценции состоит из синего излучения (400-575 нм, максимум излучения при 450 нм) с интенсивностью 14000 отн. ед. и красного излучения (620-700 нм) с интенсивностью 406 отн. ед. При этом отношение интенсивности красного излучения к интенсивности синего составляет 2,85%.

Пример 3. Берут 1 г силиката $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ и 0,00097 г $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$, что соответствует мольному соотношению 0,999:0,001 соответственно, тщательно перетирают указанные ингредиенты, обжигают на воздухе при температуре 1300-1550°C в течение 120 часов поэтапно с измельчением смеси после каждого этапа: нагревают до 1300°C и выдерживают в течение 40 часов; затем продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1350°C и выдерживают в течение 20 часов, затем вновь продукт охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1400°C и выдерживают в течение 26 часов, затем охлаждают и тщательно измельчают; нагревают до 1550°C и выдерживают в течение 34 часов, охлаждают и тщательно измельчают. Полученный продукт прессуют в таблетку диаметром 25 мм, высотой 10 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем отжигают при температуре 1500°C в течение 50 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). 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 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{7,992}\text{Eu}_{0,008}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $x=0,001$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии и электронографии. Люминесценцию возбуждают ксеноновой лампой с использованием светофильтра УФС-5. Спектр люминесценции состоит из

синего излучения (400-575 нм, максимум излучения при 450 нм) с интенсивностью 14000 отн. ед. и красного излучения (620-700 нм) с интенсивностью 400 отн. ед. При этом отношение интенсивности красного излучения к интенсивности синего составляет 2,9%.

Таким образом, авторами предлагается новое химическое соединение - силикат редкоземельных элементов состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($0,001 \leq x \leq 0,5$) в наноморфном состоянии, который может быть использован в качестве люминофора синего свечения для визуализации света в ультрафиолетовом диапазоне с высокой интенсивностью свечения.

Формула изобретения

Силикат редкоземельных элементов состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, где $0,001 \leq x \leq 0,5$, в наноморфном состоянии в качестве люминофора синего свечения.