

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.11.2018)

(19)

RU

(11)

2 673 287

(13)

C2

(51) МПК

- [C01F 17/00](#) (2006. 01)
- [B82B 3/00](#) (2006. 01)
- [C09K 11/77](#) (2006. 01)
- [B82Y 40/00](#) (2011. 01)
- [C09K 11/55](#) (2006. 01)
- [C09K 11/66](#) (2006. 01)
- [C09K 11/78](#) (2006. 01)

(21) (22) Заявка: [2016149890](#), 20.12.2016

(24) Дата начала отсчета
срока действия патента:
20.12.2016

Дата регистрации:
23.11.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки:
20.12.2016

(43) Дата публикации
заявки: 20.06.2018 Бюл. No. [17](#)

(45) Опубликовано: [23.11.2018](#)
Бюл. No. [33](#)

(56) Список документов,
цитированных в отчете о
поиске: EP 1577365 A1, 21.09.2005. RU
2526078 C1, 20.08.2014. QISHENG SUN et
al., Luminescence mechanism and thermal

(72) Автор(ы):

Зуев Михаил Георгиевич
(RU),
Ильвес Владислав
Генрихович (RU),
Соковнин Сергей
Юрьевич (RU),
Васин Андрей Андреевич
(RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное
государственное
бюджетное учреждение
науки Институт химии
твердого тела
Уральского отделения
Российской академии
наук (RU),
Федеральное
государственное
бюджетное учреждение

stabilities of a white silicate phosphor for multifunctional applications, Journal of the American Ceramic Society, 2016, October, p. 1-9. P. HARITHA et al., Optimizing white light luminescence in Dy³⁺-doped Lu₃Ga₅O₁₂ nano-garnets, Journal of Applied Physics 116, 2014, 174308.

на у ки И н с т и т у т
э л е к т р о ф и з и к и
У р а л ь с к о г о о т д е л е н и я
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и
н а у к (RU)

А д р е с д л я п е р е п и с к и :
620990, г. Е к а т е р и н б у р г, у л.
П е р в о м а й с к а я, 91, И Х Т Т
У р О Р А Н п а т е н т н ы й о т д е л

(54) Г е р м а н а т р е д к о з е м е л ь н ы х э л е м е н т о в в
н а н о а м о р ф н о м с о с т о я н и и

(57) Р е ф е р а т :

И з о б р е т е н и е м о ж е т б ы т ь и с п о л ь з о в а н о в
э л е к т р о н и к е. Г е р м а н а т р е д к о з е м е л ь н ы х
э л е м е н т о в с о с т а в а $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$, г д е $0,05 \leq x \leq 0,15$, в
н а н о а м о р ф н о м с о с т о я н и и и с п о л ь з у ю т в
к а ч е с т в е л ь ю м и н о ф о р а б е л о г о ц в е т а
с в е ч е н и я. П р е д л о ж е н н о е и з о б р е т е н и е
п о з в о л я е т р а с ш и р и т ь н о м е н к л а т у р у
л ь ю м и н о ф о р о в б е л о г о с в е ч е н и я, и с п о л ь з у е м ы х
д л я в и з у а л и з а ц и и с в е т а у л ь т р а ф и о л е т о в о г о
д и а п а з о н а, р е н т г е н о в с к о г о и э л е к т р о н н о г о
и з л у ч е н и я в с и с т е м а х с в е т о д и о д о в б е л о г о
с в е ч е н и я и о п т и ч е с к и х д и с п л е я х.
П р е д л о ж е н н ы й л ь ю м и н о ф о р о б л а д а е т х о р о ш е й
т е р м о у с т о й ч и в о с т ь ю. 3 п р.

И з о б р е т е н и е о т н о с и т с я к л ь ю м и н о ф о р а м
б е л о г о с в е ч е н и я, и с п о л ь з у е м ы м д л я
в и з у а л и з а ц и и с в е т а у л ь т р а ф и о л е т о в о г о
д и а п а з о н а, р е н т г е н о в с к о г о и э л е к т р о н н о г о
и з л у ч е н и я в с и с т е м а х WLED и о п т и ч е с к и х
д и с п л е я х.

И з в е с т е н л ь ю м и н о ф о р б е л о г о с в е ч е н и я
 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Y}_{7.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: 0.2\text{Dy}^{3+}, 0.6\text{Bi}^{3+}$ (Qisheng Sun, Xuemin Li, Yide Du, Bo
Zhao, Hua Li, Yan Huang, Zhipeng Ci, Jiachi Zhang, Ji Ma, and Yuhua Wang.
Luminescence Mechanism and Thermal Stabilities of a White Silicate Phosphor

for Multifunctional Applications. J. of the American Ceramic Society, 2016, October, p. 1-9).

Недостатком известного люминофора является отклонение цвета свечения от чисто белого в желто-зеленую область (цветовые координаты 0.3828;0.3999). Известен люминофор белого свечения на основе двойного ванадата цезия и цинка, имеющий состав, масс. %: CsZnVO_4 99.94-99.98; Sm_2O_3 0.03-0.01; CeO_2 0.03-0.01. Известный люминофор обеспечивает белый цвет свечения с цветовыми координатами (0.32; 0.34) (патент Ru 2526078; МПК C09K 11/55, 82; 2014 г.).

Недостатком известного люминофора являются его невысокая термическая устойчивость, обусловленная достаточно низкой температурой плавления (850°C).

Таким образом, перед авторами стояла задача расширить номенклатуру люминофоров белого цвета свечения за счет разработки термоустойчивого состава.

Поставленная задача решена в предлагаемом германате редкоземельных элементов состава $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$, где $0.05 \leq x \leq 0.15$, в наноаморфном состоянии в качестве люминофора белого цвета свечения.

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

Спектр свечения предлагаемых люминофоров состава $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) в наноаморфном состоянии состоит из люминесценции с максимумом при 420 нм с интегральной интенсивностью $I_{\text{Eu}^{2+}}=15000-16690$ отн. ед. и с максимумом при 620 нм с интегральной интенсивностью $I_{\text{Eu}^{3+}}=3500-2830$ отн. ед. Смешение этих двух видов излучения дает результирующее свечение белого цвета.

Исследования, проведенные авторами, позволили сделать вывод, что новое соединение состава $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$, где $0.05 \leq x \leq 0.15$, в наноаморфном состоянии, обладающее свойством, которое позволяет использовать его в качестве люминофора в белой области

свечения, может быть получено только при условии соблюдения значений $0.05 \leq x \leq 0.15$. При несоблюдении этих значений x целевой продукт образуется в виде смеси нанокристаллических и наноаморфных частиц и цвет свечения становится либо с розовым оттенком при $x < 0.05$ (цветовые координаты 0.34; 0.29) либо с голубым оттенком при $x > 0.15$ (цветовые координаты 0.30; 0.28).

Белое свечения обусловлено одновременно наличием ионов Eu^{3+} и ионов Eu^{2+} , которые образуются в результате радиационного восстановления ионов Eu^{3+} в процессе получения соединения. Кроме того, при испарении состава $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$, где $0.05 \leq x \leq 0.15$ для получения наноаморфного состояния 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 ионов Eu^{2+} . Смешение излучений ионов Eu^{3+} и образовавшихся ионов Eu^{2+} дает результирующее свечение белого цвета.

Люминофор в наноаморфном состоянии может быть получен следующим способом. Берут CaCO_3 и оксиды La_2O_3 , Eu_2O_3 , GeO_2 в соотношении $2: (3.8-3.4): (0.2-0.6): 6$, соответственно. Компоненты CaCO_3 , La_2O_3 , Eu_2O_3 растворяют в концентрированной азотной кислоте, а GeO_2 растворяют в аммиаке (концентрация 2% об.). Перемешивают растворы и выпаривают в течение 2.5-3 ч. Затем смесь тщательно перетирают и обжигают на воздухе при температуре $1200-1250^\circ \text{C}$ в течение 28-30 ч. Полученный продукт состава $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) прессуют в таблетки диаметром 20-25 мм, высотой 15-20 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем таблетку обжигают при температуре $1050-1100^\circ \text{C}$ в течение 8-10 ч. Полученную таблетку для испарения 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 3 - 5.3

Па). В условия: ускоряющее напряжение в установке 38-40 кВ, длительность импульса 90 - 100 мкс, частота подачи импульсов - 40-50 Гц, ток пучка - 0.2-0.6 А. Контроль наноаморфного состояния проводят с помощью электронной микроскопии и электронографии. Контроль состава целевого продукта проверяют энергодисперсионным и химическим анализами. 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 люминофора иллюстрируются следующими примерами.

Пример 1. Берут La_2O_3 - 15.1100 г., CaCO_3 - 2.4425 г., Eu_2O_3 - 0.9775 г. и GeO_2 - 7.6500 г. Компоненты CaCO_3 , La_2O_3 , Eu_2O_3 растворяют в концентрированной азотной кислоте, а GeO_2 растворяют в аммиаке (концентрация 2% об.). Перемешивают растворы и выпаривают в течение 2.5 ч. Затем смесь тщательно перетирают и обжигают на воздухе при температуре 1200°C в течение 28 ч. Полученный продукт состава $\text{Ca}_2\text{La}_{7.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ ($x=0.05$) прессуют в таблетку диаметром 20 мм, высотой 15 мм при комнатной температуре и давлении 250-255 МПа. Затем отжигают при температуре 1050°C в течение 8 ч. 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 3 - 5.3 Па). Условия проведения процесса: ускоряющее напряжение в установке - 38 кВ, длительность импульса - 90 мкс, частота подачи импульсов - 40 Гц, ток пучка - 0.2 А. По данным химического и энергодисперсионного анализов состав конечного продукта соответствует формуле $\text{Ca}_2\text{La}_{7.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$, где δ - нестехиометрия ($\delta = 4.3$, $x = 0.05$). Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии и электронографии. Люминесценцию

возбуждают ксеноновой лампой с использованием светофильтра УФС-5. Спектр люминесценции состоит из полосы с максимумом при 420 нм с интегральной интенсивностью 15000 отн. ед. и полосы с максимумом при 620 нм с интенсивностью 3500 отн. ед. Смешение этих двух видов излучения дает результирующее свечение белого цвета. Отношение интегральных интенсивностей $I_{Eu^{2+}}/I_{Eu^{3+}}=4.2$ отн. ед. Цветовые координаты (0.34; 0.31). Термостойчивость: температура плавления – 1300° С.

Пример 2. Берут La_2O_3 – 14.2825 г., $CaCO_3$ – 2.4350 г., Eu_2O_3 – 1.7150 г. и GeO_2 – 7.6475 г. Компоненты $CaCO_3$, La_2O_3 , Eu_2O_3 растворяют в концентрированной азотной кислоте, а GeO_2 растворяют в аммиаке (концентрация 2 об. %). Перемешивают растворы и выпаривают в течение 2.8 часов. Затем смесь тщательно перетирают и обжигают на воздухе при температуре 1225° С в течение 29 ч. Полученный продукт состава $Ca_2La_{7.2}Eu_{0.8}Ge_6O_{26}$ ($x=0.1$) прессуют в таблетку диаметром 22 мм, высотой 18 мм при комнатной температуре и давлении 250–255 МПа. Затем отжигают при температуре 1075° С в течение 9 ч. 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 3 – 5.3 Па). Условия проведения процесса: ускоряющее напряжение в установке – 39 кВ, длительность импульса – 95 мкс, частота подачи импульсов – 45 Гц, ток пучка – 0.4 А. По данным химического и энергодисперсионного анализа состав конечного продукта соответствует формуле $Ca_2La_{7.2}Eu_{0.8}Ge_6O_{26-\delta}$, где $\delta = 5.0$, $x = 0.1$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии и электронографии. Люминесценцию возбуждают ксеноновой лампой с использованием светофильтра УФС-5. Спектр люминесценции состоит из полосы с максимумом при 420 нм с интегральной

интенсивностью 16000 отн. ед. и полосы с максимумом при 620 нм с интенсивностью 3000 отн. ед. Смешение этих двух видов излучений дает результирующее свечение белого цвета. Отношение $I_{Eu^{2+}}/I_{Eu^{3+}}=5,3$ отн. ед. Цветовые координаты (0.32; 0.32). Термоустойчивость: температура плавления – 1300° С.

Пример 3. Берут La_2O_3 – 13.4600 г., $CaCO_3$ – 2,4325 г., Eu_2O_3 – 2.5650 г. и GeO_2 – 7.6350 г. Компоненты $CaCO_3$, La_2O_3 , Eu_2O_3 растворяют в концентрированной азотной кислоте, а GeO_2 растворяют в аммиаке (концентрация 2% об.). Перемешивают растворы и выпаривают в течение 3 ч. Затем смесь тщательно перетирают и обжигают на воздухе при температуре 1250° С в течение 30 ч. Полученный продукт состава $Ca_2La_{6.8}Eu_{1.2}Ge_6O_{26}$ ($x=0.15$) прессуют в таблетку диаметром 30 мм, высотой 20 мм при комнатной температуре и давлении 250–255 МПа. Затем отжигают при температуре 1100° С в течение 10 ч. 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 3 – 5.3 Па). Условия проведения процесса: ускоряющее напряжение в установке – 40 кВ, длительность импульса – 100 мкс, частота подачи импульсов – 50 Гц, ток пучка – 0,6 А. По данным химического и энергодисперсионного анализов состав конечного продукта соответствует формуле $Ca_2La_{6.8}Eu_{1.2}Ge_6O_{26-\delta}$, где $\delta = 5.2$, $x = 0.15$. Наноаморфное состояние подтверждено данными электронной микроскопии и электронографии. Люминесценцию возбуждают ксеноновой лампой с использованием светофильтра УФС-5. Спектр люминесценции состоит из полосы с максимумом при 420 нм с интегральной интенсивностью 16900 отн. ед. и полосы с максимумом при 620 нм с интенсивностью 2830 отн. ед. Смешение этих двух видов излучений дает результирующее свечение белого цвета. Отношение $I_{Eu^{2+}}/I_{Eu^{3+}}=5.9$ отн. ед. Цветовые

координаты (0.31; 0.31). Термоустойчивость: температура плавления – 1300° С.

Таким образом, авторы предлагают расширить номенклатуру люминофоров белого свечения за счет использования термоустойчивого люминофора состава $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$).

Формула изобретения

Германат редкоземельных элементов состава $\text{Ca}_2\text{La}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}\text{Ge}_6\text{O}_{26}$, где $0.05 \leq x \leq 0.15$, в наноморфном состоянии в качестве люминофора белого цвета свечения.