



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 89815

(13) U

(51) МПК

C09K 11/08 (2006.01)

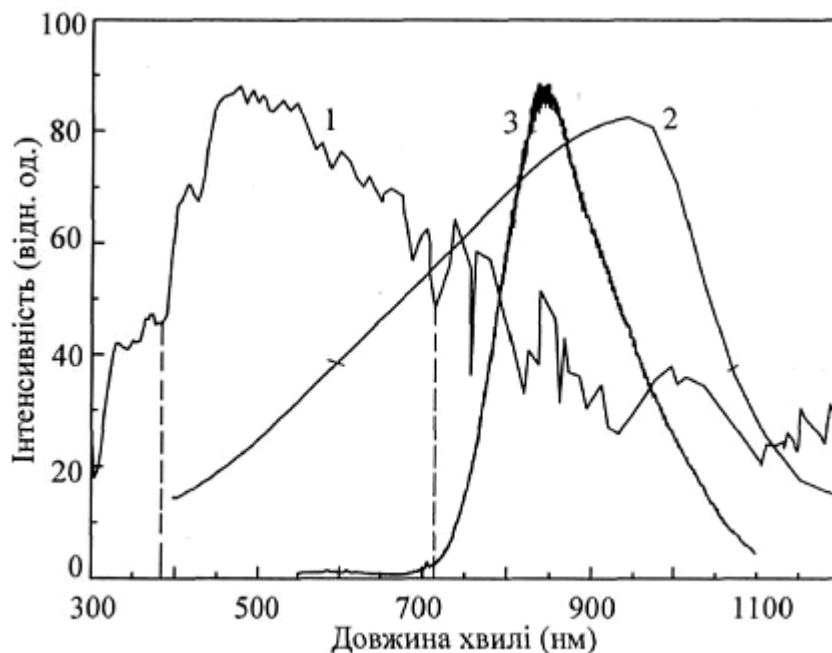
C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/77 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21)** Номер заявки: **u 2013 15354****(22)** Дата подання заявки: **27.12.2013****(24)** Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.04.2014****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.04.2014, Бюл.№ 8****(72)** Винахідник(и):**Березовська Ірина Всеволодівна (UA),
Доценко Володимир Павлович (UA),
Єфрюшина Нінель Петрівна (UA),
Зубар Олена Володимирівна (UA)****(73)** Власник(и):**ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.В.
БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080
(UA)****(54) ІНФРАЧЕРВОНИЙ ЛЮМІНОФОР****(57)** Реферат:

Інфрачервоний люмінофор на основі кальцій скандієвого силікату, активованого іонами європію $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$. Додатково містить Ce^{3+} та його хімічний склад відповідає формулі - $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ з $x = 0,01$ та $y = 0,001-0,01$.



Фіг. 1

UA 89815 U

Корисна модель належить до фізико-хімії кристалофосфорів, що випромінюють в інфрачервоній області спектра, а саме до хімії люмінофорів на основі активованих іонами Європію кальцій скандієвих силікатів зі структурою гранату.

Область потенційного використання інфрачервоних люмінофорів - це застосування як матеріалу для підвищення ефективності кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. Відомо, що одним з недоліків кремнієвих фотоелектричних елементів є відносно низький коефіцієнт корисної дії (~29 %), що зумовлено тим, що інтенсивність сонячного випромінювання найбільш висока у видимій області спектра 390-700 нм, тоді як область найвищого спектрального відклику сучасних кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії знаходиться в інтервалі 600-1060 нм (див. С. Strumpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, C. del Canizo, I. Tobias. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency-An overview of available materials. // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2007. - V. 91. - P. 238-249).

Нещодавно авторами цієї заявки на корисну модель знайдено, що активований іонами Eu^{2+} $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ демонструє широкосмугову люмінесценцію в області 720-1100 нм з максимумом при 840 нм, яка пов'язана з переходом $4f^65d \rightarrow 4f^7$ в іонах Eu^{2+} (див. I.V. Berezovskaya, V.P. Dotsenko, A.S. Voloshinovskii, S.S. Smola Near infrared emission of Eu ions in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. // Chemical Physics Letters. - 2013. - V. 585. - P. 11-14). Це перше спостереження інфрачервоної люмінесценції іонів Eu^{2+} в будь-який сполуці. Оскільки полоса люмінесценції іонів Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ розташована в області найвищого спектрального відклику кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії можна передбачати, що оптимізований матеріал може бути використаний для підвищення їхньої ефективності шляхом перетворення короткохвильової частини сонячного світла (300-600 нм) в інфрачервоне випромінювання.

Найбільш близьким до корисної моделі, що заявляється, є люмінофор загального складу $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, синтезований методом твердофазної реакції, що включає наступні стадії: 1) приготування стехіометричної суміші компонентів CaCO_3 , Sc_2O_3 , SiO_2 , Eu_2O_3

2) розмел та змішування перелічених вище реагентів; 3) випал отриманої суміші при температурі 1300 °C протягом не менш ніж 4 години у відновлювальному середовищі (див. I.V. Berezovskaya, V.P. Dotsenko, A.S. Voloshinovskii, S.S. Smola Near infrared emission of Eu^{2+} ions in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. // Chemical Physics Letters. - 2013. - V. 585. - P. 11-14.).

На Фіг. 1 наведено спектр люмінесценції отриманого матеріалу складу $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, спектри сонячного випромінювання (AM 1.5G) та відклику кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. (Спектри: 1 - сонячного випромінювання; 2 - чутливості кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії; 3 - інфрачервоної люмінесценції іонів Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$).

Даний люмінофор вибраний прототипом.

Прототип і люмінофор, що заявляється, мають наступні спільні ознаки:

1. однакова основа люмінофору - кальцій скандієвий силікат зі структурою гранату ($\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$);

2. активатор (Eu^{2+}) та його концентрація;

3. метод синтезу - метод твердофазних реакцій, який включає приготування похідних компонентів, шляхом розмелу та змішування реагентів, випал суміші;

4. використання відновлювального середовища для запобігання окиснення іонів Європію (Eu^{2+}) та церію (Ce^{3+}).

В основу корисної моделі, що заявляється, поставлена задача отримання люмінофору з підвищеною ефективністю для використання в кремнієвих фотоелектричних перетворювачах сонячної енергії.

Поставлена задача вирішується в інфрачервоному люмінофорі, на основі кальцій скандієвого силікату, активованого іонами Європію $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, тим, що він додатково містить Ce^{3+} та його склад відповідає формулі $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ з $x = 0.01$ та $y = 0.001-0.01$.

Новим у люмінофорі, який заявляється, є те що крім активатора - іонів Європію (Eu^{2+}) люмінофор додатково містить церій (Ce^{3+}) у концентраціях в інтервалі 0,001-0,010 ат. дол.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляються, і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному:

- додавання CeO_2 до реакційної суміші призводить до появи у спектрі збудження інфрачервоної люмінесценції іонів Eu^{2+} смуги з максимумом при 445 нм, яка обумовлена переходом $4f \rightarrow 5d$ в іонах Ce^{3+} з наступним переносом енергії від іонів Ce^{3+} до іонів Eu^{2+} (див. Фіг. 2). Відносна інтенсивність цієї смуги суттєво зростає при застосуванні (Ce) у інтервалі концентрацій (y) 0,001-0,01 ат. дол. Це дозволяє збільшити інтенсивність люмінесценції іонів

європію (Eu^{2+}) при збудженні в діапазоні 420-480 нм, і таким чином надає можливість підвищити ефективність кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

Найбільш позитивний ефект досягається в інтервалі концентрацій Ce^{3+} $y = 0,001-0,005$ ат. дол. При концентраціях менш ніж $y = 0,001$ має місце лише незначний позитивний ефект, тоді як при більш високих концентраціях $y \geq 0,01$ інтенсивність інфрачервоної люмінесценції іонів Eu^{2+} починає зменшуватися.

Отримання люмінофорів на основі кальцій скандієвих силікатів зі структурою гранату, активованих іонами європію та церію, здійснюється за прикладами 1-4.

Приклад 1.

Для синтезу 10 г люмінофора складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$, $y=0,005$) розраховані за рівнянням реакції кількості карбонату кальцію CaCO_3 (6030,6 мг), оксиду скандію Sc_2O_3 (2841,4 мг), нанорозмірного діоксиду кремнію SiO_2 (3713,8 мг), оксиду європію Eu_2O_3 (107,71 мг), діоксиду церію CeO_2 (52,69 мг) та поміщають у скляну ємність і змішують в етиловому спирті (або дистильованій воді) за допомогою магнітної мішалки протягом 15-20 хвилин. Потім фільтрують та сушать осад при температурі 105 °С. Висушений осад поміщають в шаровий млин і подрібнюють протягом 20-30 хвилин, переносять в алундовий тигель і піддають випалу при температурі 1300-1320 °С протягом 3-х годин. Після охолодження до кімнатної температури продукт подрібнюють та гомогенізують за допомогою шарового млина протягом 20 хвилин, після чого переносять в алундовий тигель і піддають повторному випалу при температурі 1300-1320 °С протягом 4-х годин.

Випали проводять у відновлювальному середовищі оксиду карбону для чого алундовий тигель із реакційною сумішшю накривають кришкою і розміщують у тиглі більшого розміру, а простір між ними заповнюють активованим вугіллям. Для одержання матеріалу із заданим середнім розміром часток кінцевий продукт піддають ультразвуковому або механічному здрибнюванню до необхідного рівня, а потім просівають через сита. Люмінофор контролюють методами рентгенофазового і люмінесцентного аналізу.

Приклад 2.

10 г люмінофору складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$, $y=0,001$) синтезували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що до реакційної суміші вносять карбонату кальцію CaCO_3 (6072,9 мг), оксиду європію Eu_2O_3 (108,36 мг), діоксиду церію CeO_2 (10,57 мг).

Приклад 3.

10 г люмінофора складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$, $y=0,0001$) синтезували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що до реакційної суміші вносять карбонату кальцію CaCO_3 (6081,8 мг), оксиду європію Eu_2O_3 (108,42 мг), діоксиду церію CeO_2 (1,059 мг).

Приклад 4.

10 г люмінофору складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$; $y=0$) синтезували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що до реакційної суміші вносять карбонату кальцію CaCO_3 (6080,6 мг), оксиду європію Eu_2O_3 (108,04 мг), без додавання діоксиду церію CeO_2 .

Спектри збудження люмінесценції отриманих люмінофорів (приклади 1-4) для $\lambda_{\text{люм.}}=800$ нм наведено на Фіг. 2.

В табл. наведено порівняння спектрально-люмінесцентних характеристик зразків, що отримано, згідно з прикладами 1-4.

Таблиця

Зразок	Характеристики смуги збудження люмінесценції для $\lambda_{\text{люм.}}=800$ нм	
	λ_{max} (нм)	I (відн. од.)
№ 1	~445	50,2
№ 2	~445	40,0
№ 3	~445	33,9
№ 4	~445	11,6

Зразок № 1 - люмінофор складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$; $y=0,005$), (приклад 1);
 Зразок № 2 - люмінофор складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$; $y=0,001$) (приклад 2);
 Зразок № 3 - люмінофор складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$; $y=0,0001$) (приклад 3);
 Зразок № 4 - люмінофор складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$; $y=0$) (приклад 4).

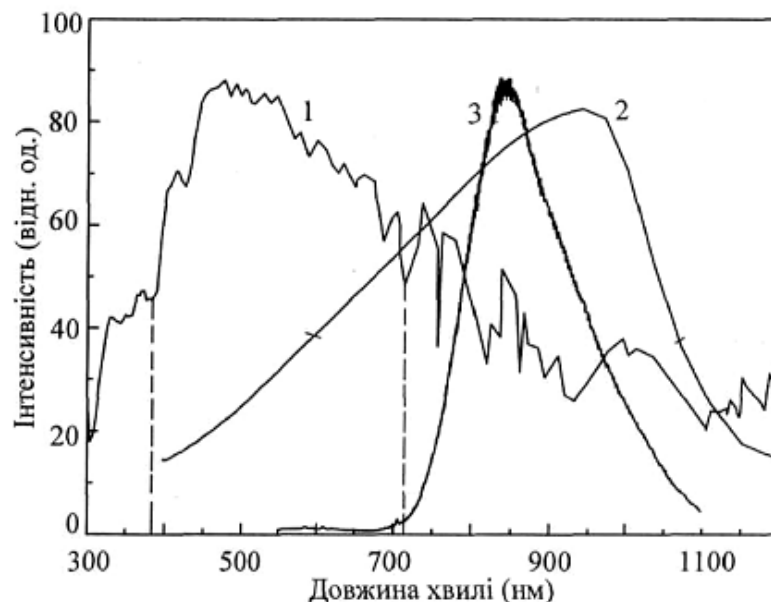
Як видно з табл. та Фіг. 2, додавання церію дозволяє підвищити інтенсивність інфрачервоної люмінесценції іонів Eu^{2+} при збудженні в області 445 нм в 2,9-4,3 рази у порівнянні з інтенсивністю люмінесценції зразка, синтезованого без додавання діоксиду церію CeO_2 (див.

Фіг. 2). Таким чином, люмінофори загального складу $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,01$; $y=0,001-0,01$) характеризуються підвищеною ефективністю інфрачервоної люмінесценції іонів Eu^{2+} при збудженні в області 400-500 нм.

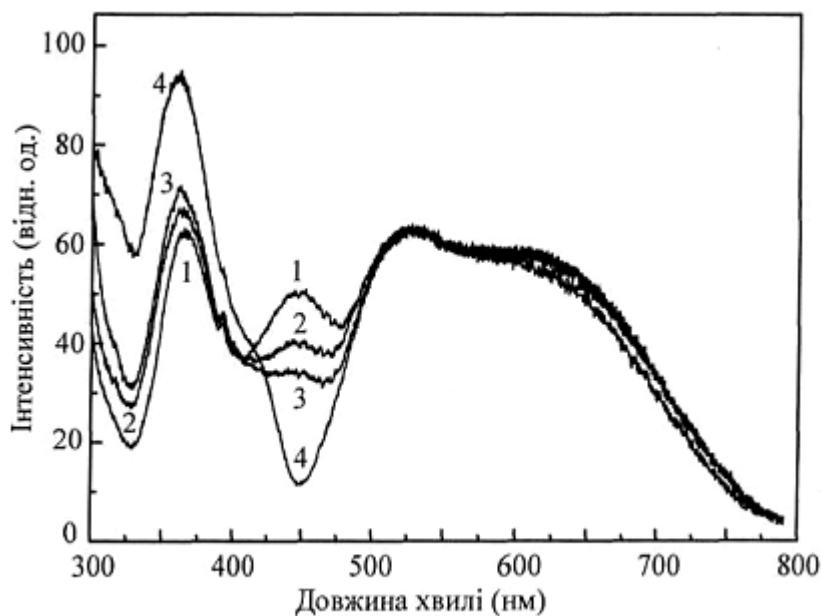
5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Інфрачервоний люмінофор на основі кальцій скандієвого силікату, активованого іонами Європію $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, який **відрізняється** тим, що він додатково містить Ce^{3+} та його хімічний склад відповідає формулі - $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Eu}_{3x}\text{Ce}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ з $x=0,01$ та $y=0,001-0,01$.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Д. Шевчук

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601