



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110036** (13) **C2**  
(51) МПК**C09K 11/59** (2006.01)**C09K 11/55** (2006.01)**C09K 11/79** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2013 03773****(22)** Дата подання заявки: **26.03.2013****(24)** Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **10.11.2015****(41)** Публікація відомостей  
про заявку: **10.10.2014, Бюл.№ 19****(46)** Публікація відомостей  
про видачу патенту: **10.11.2015, Бюл.№ 21****(72)** Винахідник(и):**Березовська Ірина Всеволодівна (UA),  
Доценко Володимир Павлович (UA),  
Волошиновський Анатолій Степанович  
(UA),  
Єфрюшина Нінель Петрівна (UA)****(73)** Власник(и):**ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.В.  
БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,  
Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080,  
Україна (UA)****(56)** Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

US 7713441 B2, 11.05.2010

US 20090085467 A1, 02.04.2009

US 7189340 B2, 13.03.2007

RU 2455335 C2, 10.07.2012

UA 61101 C2, 17.11.2003

UA 201202216 A, 25.09.2012

Chen Y. Effects of fluxes on the synthesis of  
Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> green phosphors for  
white light-emitting diodes / Y. Chen, M. Gong,  
K. W. Cheah // Materials Science and  
Engineering B. - 2010. - Vol. 166. - P. 24-27

Mikami M. New Phosphors for white LEDs:

Material Design Concept / M. Mikami, H.

Watanabe, K. Uheda, S. Shimooka, Y.

Shimomura // IUMRS-ICA 2008 Symposium

"AA. Rare-Earth Related Material Processing

and Function". IOP Conf. Series: Materials

Science and Engineering. - 2009. - Vol.1. -

012002. P.1-10

Shimomura Y. Redshift of green

photoluminescence of Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>

phosphor by charge compensatory additives /

Y. Shimomura, T. Kurushima, M. Shigeiwa, N.

Kijima // J. Electrochem. Soc. - 2008. - V. 155.

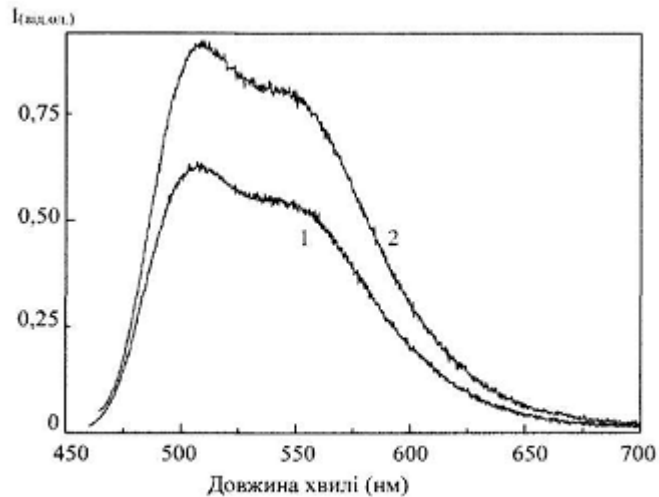
- Abstract

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ЛЮМІНОФОРА НА ОСНОВІ КАЛЬЦІЙ-СКАНДІЄВОГО СИЛІКАТУ,  
АКТИВОВАНОГО ІОНАМИ ЦЕРІЮ****(57)** Реферат:

Винахід належить до фізико-хімії кристалофосфорів, а саме до способу отримання люмінофорів для енергозберігаючих світлодіодних джерел світла. Спосіб отримання люмінофора на основі кальцій-скандієвого силікату, активованого іонами церію, передбачає

UA 110036 C2

приготування реакційної суміші шляхом змішування стехіометричної суміші компонентів:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , з співвідношенням  $\text{Ca:Sc:Si:Ce}$  2,97:2:3:0,03 ат. част. в присутності компенсатора заряду, її випал у відновлювальному середовищі. Як компенсатор заряду використовують  $\text{NaF}$ , який додають до реакційної суміші та піддають випалу при температурі 1300-1320 °С, при цьому  $\text{NaF}$  використовують у кількості, що відповідає вмісту лужного металу 0,005-0,05 ат. част. Винахід забезпечує одержання люмінесцентних матеріалів з підвищеною відносною інтегральною люмінесценцією в порівнянні з найближчим рівнем техніки.



Фіг. 1

Винахід належить до фізико-хімії кристалофосфорів, а саме до способу отримання люмінофорів для енергозберігаючих світлодіодних джерел світла на основі активованих іонами церію кальцій-скандієвих силікатів зі структурою гранатів.

У 2007 році було запропоновано новий люмінофор на основі кальцій-скандієвого силікату, активованого церієм, загального складу  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , який випромінює в області 450-700 нм з максимумом при  $\sim 505$  нм (див. Патент США 7189340 B2 (2007) Phosphor, light emitting device using phosphor, and display and lighting system using light emitting device). Знайдено, що люмінофор  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  має високу інтегральну інтенсивність люмінесценції ( $I_{\text{INT}}$ ) при збудженні випромінюванням (In, Ca)N-діодів з максимумом при 450-460 нм, та більш високу термічну стабільність, ніж активований церієм ітрій-алюмінієвий гранат ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ) - відомий комерційний люмінофор для світлодіодного освітлення.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, є спосіб синтезу люмінофорів загального складу  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  методом твердофазної реакції, що включає приготування стехіометричної суміші компонентів:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  з атомним співвідношенням Ca:Sc:Si:Ce 2,97:2:3:0,03, шляхом розмолу та змішування реагентів, випал отриманої суміші при температурі 1400 °C протягом не менш ніж 3 годин у відновлювальному середовищі. До реакційної суміші додають карбонати лужних металів  $\text{M}_2\text{CO}_3$  (M=Li, Na, K) в кількості, що відповідає вмісту лужного металу 0,017-0,1 атомних часток (ат. част.). Іони лужних металів діють як компенсатори заряду та збільшують розчинність оксиду церію в люмінофорі, що приводить до підвищення концентрації активатора ( $\text{Ce}^{3+}$ ) та інтегральної інтенсивності люмінесценції. При цьому знайдено, що найбільш ефективним є  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (див. Shimomura Y., Kurushima T., Shigeiwa M., Kijima N. Redshift of green photoluminescence of  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor by charge compensatory additives. // J. Electrochem. Soc. - 2008. - V. 155. - P. J45-J49).

Даний спосіб вибраний прототипом.

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

1) однаковий метод синтезу - метод твердофазних реакцій, який включає приготування вихідних компонентів, шляхом розмелу та змішування реагентів, випал суміші;

2) стехіометричний вміст компонентів в реакційній суміші;

3) використання відновлювального середовища для запобігання окисненню іонів церію ( $\text{Ce}^{3+}$ );

4) введення компенсатора заряду.

В основу винаходу поставлено задачу отримання люмінофора підвищеної ефективності.

Поставлена задача вирішена в способі отримання люмінофора на основі кальцій-скандієвого силікату, активованого іонами церію, що передбачає приготування реакційної суміші шляхом змішування стехіометричної суміші компонентів:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , з співвідношенням Ca:Sc:Si:Ce 2,97:2:3:0,03 ат. част. в присутності компенсатора заряду, її випал у відновлювальному середовищі, тим, що як компенсатор заряду використовують NaF, який додають до реакційної суміші та піддають випалу при температурі 1300-1320 °C, при цьому NaF використовують у кількості, що відповідає вмісту лужного металу 0,005-0,05 ат. част.

Новим у способі, що заявляється, є те що як джерело компенсатора заряду ( $\text{Na}^+$ ) використовують фторид натрію (NaF), який змішують з реакційною сумішшю в етиловому спирті, далі суміш фільтрують, сушать, подрібнюють та піддають випалу при температурі 1300-1320 °C, при цьому NaF використовують у кількості, що відповідає вмісту лужного металу 0,005-0,05 ат. част.

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

- використання NaF (замість  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , та  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) завдяки підвищенню ефективності атомної дифузії сприяє формуванню люмінесцентних матеріалів загального складу  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  при температурах 1300-1320 °C та дозволяє підвищити відносну інтегральну інтенсивність їх люмінесценції на 9-23 %.

Спосіб отримання люмінофорів на основі кальцій-скандієвих силікатів зі структурою гранату, активованих іонами церію, здійснюється таким чином.

Розраховані за рівнянням реакції стехіометричні кількості карбонату кальцію, оксидів скандію, кремнію, церію та фториду натрію піддають змішуванню в етиловому спирті за допомогою магнітної мішалки протягом 15-20 хвилин. Потім фільтрують та сушать осад при температурі 105 °C. Висушений осад поміщають в кульовий млин, подрібнюють протягом 20-30 хвилин, поміщають в алундовий тигель і піддають випалу при температурі 1300-1320 °C протягом 3-х годин. Випал проводять у відновлювальному середовищі оксиду карбону, для чого алундовий тигель із реакційною сумішшю накривають кришкою та розміщують у тиглі більшого

розміру, а простір між ними заповнюють графітом або активованим вугіллям. Накритий кришкою з алунду великий тигель потім поміщають у піч і нагрівають до 1300 °С.

Для одержання матеріалу із заданим середнім розміром часток кінцевий продукт піддають ультразвуковому або механічному здрібнюванню до необхідного рівня, а потім просівають через сита. Люмінофор контролюють методами рентгенофазового і люмінесцентного аналізу.

#### Приклад 1

Для синтезу 10 г люмінофора складу  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  розраховані за рівнянням реакції кількості карбонату кальцію  $\text{CaCO}_3$  (6085,1 мг), оксиду скандію  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (2841,4 мг), нанорозмірного діоксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  (3718,5 мг), діоксиду церію  $\text{CeO}_2$  (105,78 мг) та 25,72 мг фториду натрію  $\text{NaF}$  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 кульовий 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 омогенізують за допомогою кульового млина протягом 20 хвилин, після чого переносять в алундовий тигель і піддають повторному випалу при температурі 1300-1320 °С протягом 3-4-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.

#### Приклад 2

Синтез 10 г люмінофора складу  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  здійснювали аналогічно прикладу 1 за винятком того, що до реакційної суміші вносять 15.89 мг фториду літію.

#### Приклад 3

Синтез 10 г люмінофора складу  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  здійснювали аналогічно прикладу 1 за винятком того, що до реакційної суміші вносять 64,94 мг карбонату натрію.

#### Приклад 4

Синтез 10 г люмінофора складу  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  здійснювали аналогічно прикладу 1 без додавання сполуки лужного металу ( $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$  або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

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

Таблица 1

Зразок	Характеристики смуги люмінесценції ( $\lambda_{\text{збудж}} = 460 \text{ нм}$ )	
	$\lambda_{\text{max}}$ (нм)	$I_{\text{INT}}$ (відн. од.)
№ 1	~507	123
№ 2	~507	103
№ 3	~507	100
№ 4	~507	80

Зразок № 1 - люмінофор складу  $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Ce}_{3x}\text{Na}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0,01$ ), синтезований з додаванням  $\text{NaF}$  ( $y=0,01$ ) (приклад 1);

Зразок № 2 - люмінофор складу  $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Ce}_{3x}\text{Na}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0,01$ ), синтезований з додаванням  $\text{LiF}$  ( $y=0,01$ ) (приклад 2);

Зразок № 3 - люмінофор складу  $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Ce}_{3x}\text{Na}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0,01$ ), синтезований з додаванням  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $y=0,01$ ) (приклад 3);

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

Як видно з табл. 1 відносна інтегральна інтенсивність люмінесценції зразка, синтезованого заявленим способом, дорівнює 123 % від інтегральної інтенсивності люмінесценції зразка синтезованого з використанням карбонату натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (див. Фіг. 1).

В табл. 2 наведено порівняння спектрально-люмінесцентних характеристик синтезованих люмінофорів складу  $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Ce}_{3x}\text{Na}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0,01$ ) з додаванням різної кількості  $\text{NaF}$  ( $y=0-0,10$ ) та ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $y=0,01$ ) при довжині хвилі збудження  $\lambda=460 \text{ нм}$ . Синтези проводили як описано у Прикладі 1.

Таблиця 2

Зразок	Кількість NaF (y)	Характеристики смуги люмінесценції		
		$\lambda_{\text{max}}$ (нм)	Півширина $\Delta_{\text{люм}}$ (нм)	$I_{\text{інт}}$ (відн. од.)
№ 4-(без доб.)	-	507	98±2	80
№ 3 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; y=0,01)	-	507	98±2	100
№ 5	0,0005	507	98±2	85
№ 6	0,001	507	98±2	98
№ 7	0,005	507	98±2	109
№ 1	0,01	507	99±2	123
№ 8	0,05	507	99±2	116
№ 9	0,10	507	99±2	99

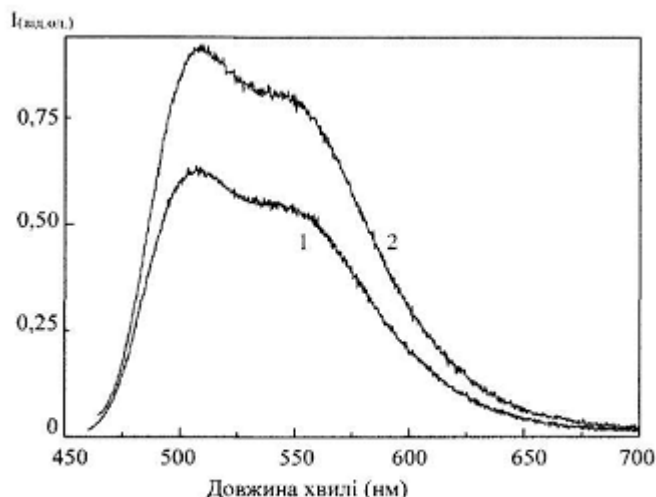
5 Як видно з табл. 2 відносна інтегральна інтенсивність люмінесценції зразків  $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Ce}_{3x}\text{Na}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (x=0,01), синтезованих заявленим способом, найвища при додаванні до вихідної шихти NaF у кількості, що відповідають вмісту лужного металу y=0,005-0,05, та максимальна інтенсивність досягається при y=0,01 (зразок № 1). У спектрі збудження люмінесценції зразка № 1 складу  $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Ce}_{3x}\text{Na}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (x=0,01; y= 0,01) (див. Фіг. 2) домінує смуга з максимумом при ~450 нм, що корелює з максимумом випромінювання (In, Ga)N-діодів.

10 Таким чином, спосіб, що заявляється, дозволяє одержати люмінофори загального складу  $\text{Ca}_{3(1-x-y)}\text{Ce}_{3x}\text{Na}_{3y}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (x=0,01; y=0,005-0,05), що характеризуються підвищеною ефективністю люмінесценції.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

15 Спосіб отримання люмінофора на основі кальцій-скандієвого силікату, активованого іонами церію, що передбачає приготування реакційної суміші шляхом змішування стехіометричної суміші компонентів: CaCO<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, з співвідношенням Ca:Sc:Si:Ce 2,97:2:3:0,03 ат. част. в присутності компенсатора заряду, її випал у відновлювальному середовищі, який

20 **відрізняється** тим, що як компенсатор заряду використовують NaF, який додають до реакційної суміші та піддають випалу при температурі 1300-1320 °С, при цьому NaF використовують у кількості, що відповідає вмісту лужного металу 0,005-0,05 ат. част.



Фіг. 1

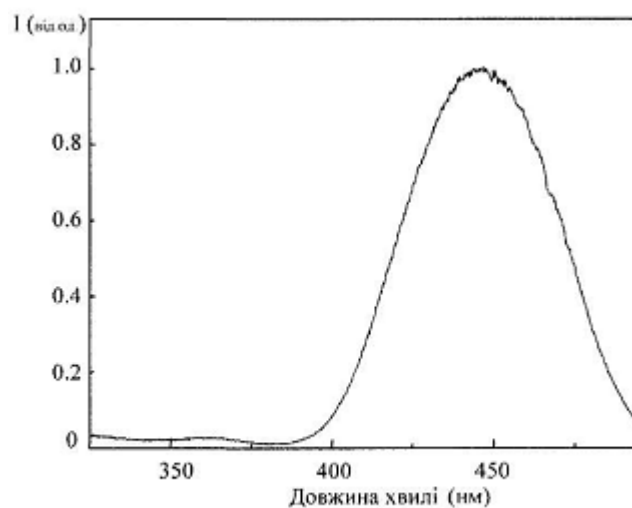


Fig. 2

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

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

---

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