



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09K 11/7797 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021115987, 01.06.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.06.2021

Дата регистрации:
26.05.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.06.2021

(45) Опубликовано: 26.05.2022 Бюл. № 15

Адрес для переписки:

197227, Санкт-Петербург, а/я 405, Воропаю
Сергею Александровичу

(72) Автор(ы):

Колесников Илья Евгеньевич (RU),
Бубнова Римма Сергеевна (RU),
Поволоцкий Алексей Валерьевич (RU),
Бирюков Ярослав Павлович (RU),
Поволоцкая Анастасия Валерьевна (RU),
Шорец Ольга Юрьевна (RU),
Филатов Станислав Константинович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт химии
силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН) (RU),
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский
государственный университет" (СПбГУ)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: KOLESNIKOV I.E. et al, Europium-
activated phosphor Ba₃Lu₂B₆O₁₅: Influence of
isomorphic substitution on photoluminescence
properties, Ceramics International, 23.11.2020,
[онлайн] [найдено 19.10.2021]. Найдено в
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.156>.
BIRYUKOV Y. P. et al, Structure refinement and
thermal properties of novel cubic borate (см.
прод.)

(54) Способ получения люминесцентного материала и управления цветностью его свечения

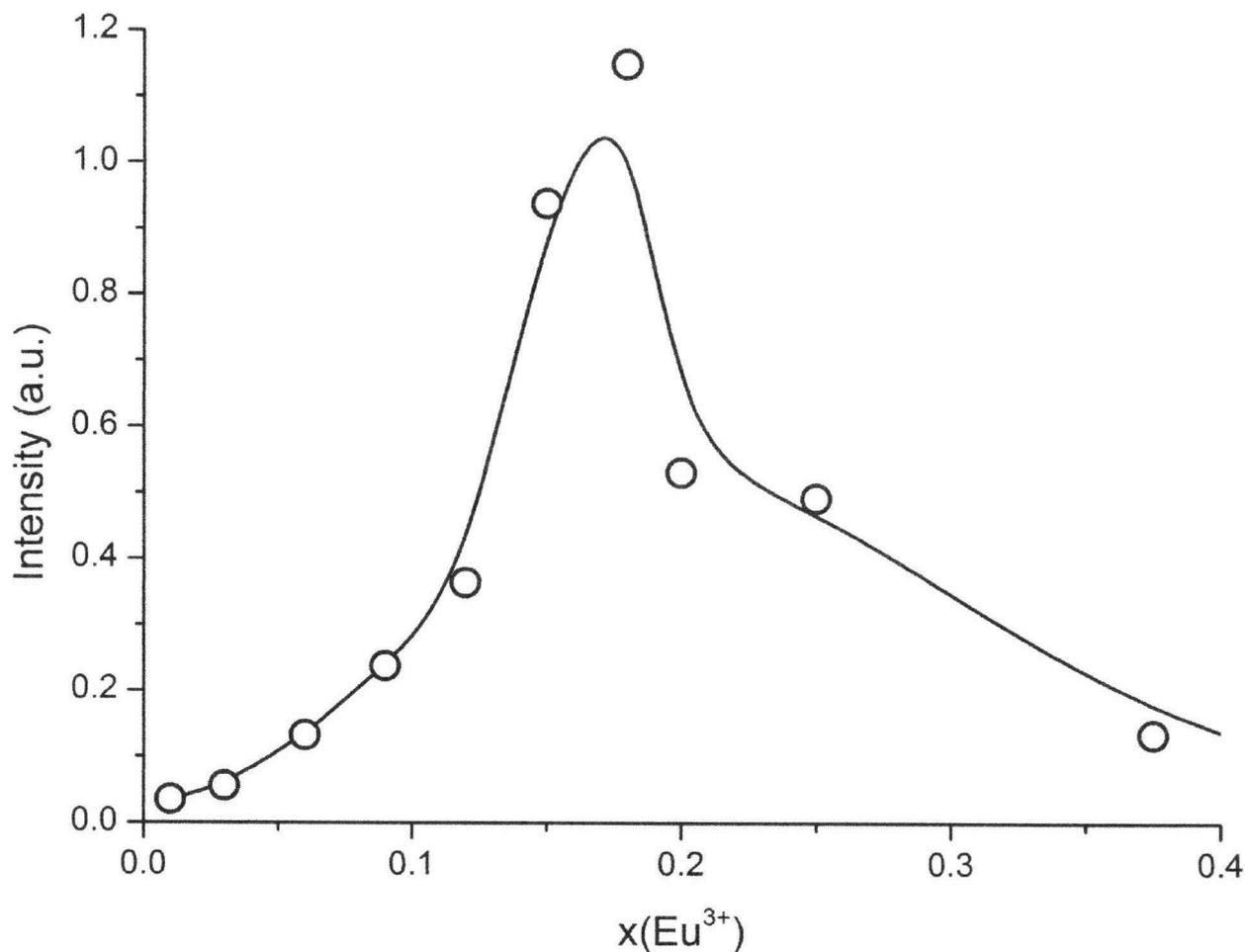
(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения новых люминофоров на основе неорганических кристаллических соединений, а именно к способу получения люминесцентного материала и управления цветностью его свечения на основе бората бария и лютетия, допированного ионами Eu³⁺. Согласно способу оксиды лютетия и европия, карбоната бария и

борной кислоты смешивают в необходимых стехиометрических соотношениях, нагревают при температуре 500-600°C в течение 25 ч, затем измельчают, перемешивают и таблетуют, после чего нагревают при 880°C в течение 25 ч с промежуточными измельчением, перемешиванием и таблетированием, затем нагревают при 900°C в течение 25 ч, затем таблетки снова

размалывают, перетирают и прессуют заново, после чего нагревают при температуре 910°C и выдерживают в течение 25 часов, в результате чего получают поликристаллический материал. При этом управление координатами цветности его свечения в диапазоне от (0.23559; 0.07677) до (0.58265; 0.3777) осуществляют путем задания концентрации ионов европия в борате Ba₃

(Lu_{1-x}Eu_x)₂(B₂O₅)₃, где x – доля ионов Eu³⁺ в интервале x = 0.01 - 0.375. Изобретение позволяет получить люминесцентный материал с управляемой цветностью свечения при оптическом возбуждении в области ближнего ультрафиолета (UV-C LED), который может использоваться в светодиодах. 2 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

Lu₂Ba₃B₆O₁₅, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, v. 229, p. 355-361. CN 112646575 A, 13.04.2021. ANNADURAI G. et al, Synthesis, structural and photoluminescence properties of novel orange-red emitting Ba₃Y₂B₆O₁₅:Eu³⁺ phosphors, *Journal of Luminescence*, 2019, v. 208, p. 75-81. EZERSKYTE E. et al, Temperature-Dependent Luminescence of Red-Emitting Ba₂Y₅B₅O₁₇:Eu³⁺ Phosphors with Efficiencies Close to Unity for Near-UV LEDs, *Materials (Basel)*, 2020, v.14, no. 3, 763, p. 1-13, doi:10.3390/ma13030763.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C09K 11/7797 (2022.02)

(21)(22) Application: **2021115987, 01.06.2021**

(24) Effective date for property rights:
01.06.2021

Registration date:
26.05.2022

Priority:

(22) Date of filing: **01.06.2021**

(45) Date of publication: **26.05.2022** Bull. № 15

Mail address:

**197227, Sankt-Peterburg, a/ya 405, Voropayu
Sergeyu Aleksandrovichu**

(72) Inventor(s):

**Kolesnikov Ilya Evgenevich (RU),
Bubnova Rimma Sergeevna (RU),
Povolotskij Aleksej Valerevich (RU),
Biryukov Yaroslav Pavlovich (RU),
Povolotskaya Anastasiya Valerevna (RU),
Shorets Olga Yurevna (RU),
Filatov Stanislav Konstantinovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni Institut khimii silikatov im.
I.V. Grebenshchikova Rossijskoj akademii nauk
(IKHS RAN) (RU),
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij
gosudarstvennyj universitet" (SPBGU) (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING A LUMINESCENT MATERIAL AND CONTROLLING THE CHROMATICITY OF ITS GLOW**

(57) Abstract:

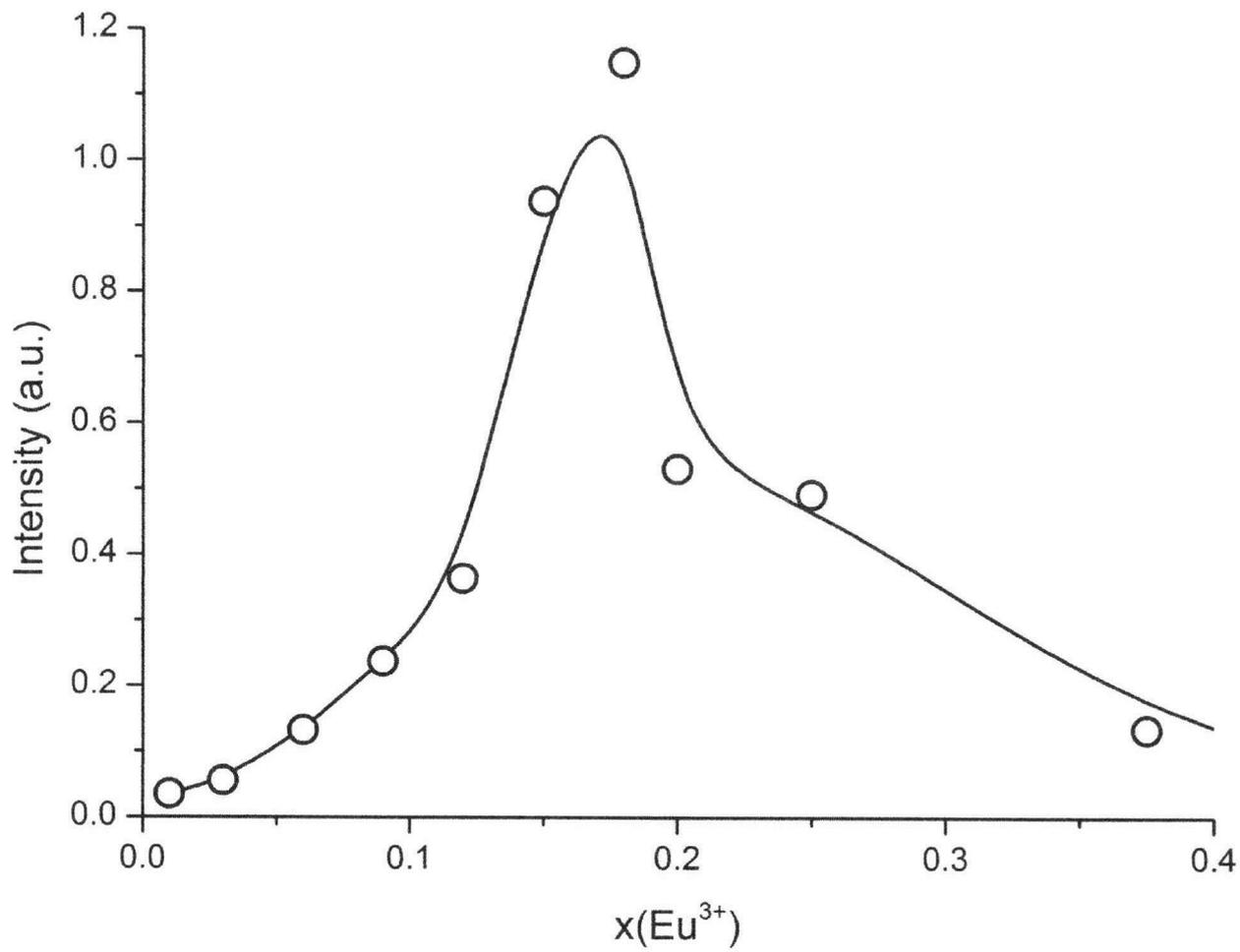
FIELD: LED technology.

SUBSTANCE: invention relates to a technology for producing new phosphors based on inorganic crystalline compounds, namely, a method for producing a luminescent material and controlling the chromaticity of its glow based on barium borate and lutetium doped with Eu^{3+} ions. According to the method, the oxides of lutetium and europium, barium carbonate and boric acid are mixed in the necessary stoichiometric ratios, heated at a temperature of 500-600°C for 25 hours, then crushed, mixed and tableted, after which they are heated at 880°C for 25 hours with intermediate grinding, mixing and tableting, then heated at 900°C for 25 hours, then the tablets are again ground, chafed and pressed

again, after which they are heated at a temperature of 910°C and kept for 25 hours, resulting in polycrystalline material. In this case, the control of the chromaticity coordinates of its glow in the range from (0.23559; 0.07677) to (0.58265; 0.3777) is carried out by setting the concentration of europium ions in borate $\text{Ba}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$, where x is the proportion of Eu^{3+} ions in the range $x = 0.01 - 0.375$.

EFFECT: invention makes it possible to obtain a luminescent material with controlled luminescence chromaticity under optical excitation in the near ultraviolet (UV-C LED), which can be used in LEDs.

1 cl, 2 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к технологии получения новых люминофоров на основе неорганических кристаллических соединений, а именно - к сложным боратам бария, лютетия и европия состава $Ba_3(Lu_{1-x}Eu_x)_2B_6O_{15}$, где $0.01 \leq x \leq 0.375$ с управляемой цветностью свечения.

5 Для оценки новизны заявленного решения рассмотрим ряд известных технических средств аналогичного назначения, характеризующихся совокупностью сходных с заявленным устройством признаков.

В настоящее время неорганические люминофоры на основе редкоземельных ионов демонстрируют превосходные оптические свойства, в частности, многие из них находят
10 свое применение в светодиодах белого свечения (WLED) и дисплеях [1-3]. Светодиоды теплого белого свечения, демонстрирующие высокий индекс цветопередачи (CRI), обычно состоят из комбинации светодиодного чипа ближнего УФ-диапазона с трехцветными люминофорами: красный, зеленый и синий (RGB). Активированные
15 ионами Eu^{n+} неорганические соединения широко известны как люминофоры красного цвета свечения, которые за счет интенсивных линий испускания в оранжево-красной и красной областях могут быть использованы в светодиодной технике. Однако, у многих коммерчески используемых красноизлучающих люминофоров есть и свои недостатки.

Известны коммерческие люминофоры, в том числе красноизлучающие, $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$
20 и $(Ca,Sr,Ba)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ [4]. Существенным недостатком является то, что из-за наличия широкой полосы излучения нитридных люминофоров, излучающих красный цвет, часть его простирается до длин волн более 650 нм, то есть в спектральную область, где чувствительность человеческого глаза очень низкая, что снижает световую отдачу
25 всего источника света и, соответственно, ограничивает их применение в производстве светодиодов белого свечения (WLED) [2, 5]. Другим недостатком можно отметить то, что получить данные люминофоры можно только в условиях синтеза при высоких давлениях, что крайне ресурсозатратно. Другие известные коммерческие
30 красноизлучающие люминофоры, активированные уже ионами Mn^{4+} , например, коммерческий $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, обладают такими существенными недостатками, как низкая термостойкость, а также использование в процессе их синтеза значительного количества плавиковой кислоты, являющейся токсичным высокоопасным веществом [5].

Поиск и разработка новых люминофоров на сегодняшний день является крайне
35 актуальной задачей. Люминофоры, активированные ионами Eu^{3+} , демонстрируют высокую конкурентоспособность, поскольку обладают интенсивной люминесценцией в диапазоне 575-625 нм, возникающей в результате внутриконтинуальных переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , а также обладают высокой фотостабильностью, светоотдачей и квантовой эффективностью [6].

40 В этой связи сложные бораты бария и редкоземельных элементов активно изучаются. Данные соединения можно получить классическим твердофазным методом синтеза. Известно некоторое количество люминесцентных материалов на их основе. Например, особенно интересны семейства $Ba_2REE_5B_5O_{17}$ [7], $Ba_3REE_2B_6O_{15}$ [8] и $KBaREE(B_3O_6)_2$,
45 где REE - Sc, Y, La; Ce-Lu [9], на основе которых получены красные, синие и зеленые люминофоры. Известен люминофор $Ba_2Y_5B_5O_{17}:Eu^{3+}$ [10]. Однако, концентрация иона-активатора в нем достаточно велика, составляет от 30 до 50%, что делает производство

люминофоров на его основе дорогостоящим. Известен люминофор $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ [11], однако, концентрация иона-активатора в нем так же достаточно велика (больше 35%). Также существенным недостатком перечисленных люминофоров является то, что они не позволяют изменять цветность свечения в широком диапазоне.

Задачей изобретения является получение люминесцентного материала с управляемой цветностью свечения, при оптическом возбуждении в области ближнего ультрафиолета (UV-C LED) для использования в светодиодах.

Сущность заявленного технического решения выражается в следующей совокупности существенных признаков, достаточной для решения указанной заявителем технической проблемы и получения обеспечиваемого изобретением технического результата.

Согласно изобретению способ получения люминесцентного материала и управления цветностью его свечения на основе бората бария и лутеция, допированного ионами Eu^{3+} , характеризуется тем, что оксиды лутеция и европия, карбоната бария и борной кислоты смешивают в необходимых стехиометрических соотношениях, нагревают при температуре 500-600°C в течение 25 ч, затем измельчают, перемешивают и таблетируют, после чего нагревают при 880°C в течение 25 ч с промежуточными измельчением, перемешиванием и таблетированием, затем нагревают при 900°C в течение 25 ч и получают поликристаллический материал, при этом управление координатами цветности его свечения в диапазоне от (0.23559; 0.07677) до (0.58265; 0.3777) осуществляют путем задания концентрации ионов европия от $0.01 \leq x \leq 0.375$, при этом квантовый выход достигает 17% при $x=0.18$.

Заявленная совокупность существенных признаков обеспечивает достижение технического результата, который заключается в том, что впервые было получено новое химическое соединение состава $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$, которое активировали ионами Eu^{3+} где $0.01 \leq x \leq 0.375$, которое обладает наилучшими люминесцентными свойствами при возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 312 нм. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при $x=0.18$, концентрационное тушение наблюдается при $x > 0.18$.

Сущность заявляемого технического решения поясняется графическими материалами, где на фиг. 1 представлен график задания концентрации ионов европия от $0.01 \leq x \leq 0.375$, на фиг. 2 - концентрационные зависимости эмиссии в твердых растворах $\text{Ba}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}}=312$ нм).

Заявленный способ реализуют следующим образом.

Исходные реактивы Lu_2O_3 (чистота 99.93%), Eu_2O_3 (чистота 99.95%), BaCO_3 (чистота 99.99%) и H_3BO_3 (чистота 99.90%) рассчитываются в соответствующих стехиометрических соотношениях на необходимую массу навески. После чего Lu_2O_3 , Eu_2O_3 и BaCO_3 прокаливаются в течение 1 и 3 часов при температурах 900 и 600°C, соответственно. Смесь компонентов помещается в платиновые тигли и подвергается предварительной термообработке в печи при 500-600°C в течение 25 часов с целью декарбонизации, после чего осуществляется перетирание порошков и прессование таблеток. Синтез осуществляется в несколько этапов: сначала таблетки выдерживаются при 880°C в течение 25 часов, после чего происходит перетирание, прессование и выдержка при 900°C в течение 25 часов, затем таблетки снова размалываются, перетираются и прессуются заново, последняя температура и время термообработки составляет 910°C и 25 часов, соответственно. В ходе синтеза также проводится

промежуточный рентгенофазовый контроль.

В кристаллической структуре ионы бария образуют с атомами кислорода полиэдры $[\text{BaO}_9]^{16-}$, которые формируют трехмерный каркас. В каналах этого каркаса
 5 располагаются две кристаллографически неэквивалентные позиции Lu1 и Lu2, ионы лютетия образуют с кислородом правильные октаэдры $[\text{Lu1O}_6]^{9-}$ и $[\text{Lu2O}_6]^{9-}$. В каркас встраиваются изолированные пироборатные группы $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, образованные двумя
 10 плоскими треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, связанными между собой через общую вершину - атом кислорода. Ионы Eu^{3+} замещают Lu^{3+} в позициях Lu1 и Lu2 поочередно: в первую очередь ионы Eu^{3+} заполняют большую позицию Lu1 (объем $[\text{Lu1O}_6]^{9-}=15.122 \text{ \AA}^3$), а после достижения концентрации $x=0.18$ - меньшую позицию Lu2 (объем $[\text{Lu2O}_6]^{9-}=14.151$
 15 \AA^3).

Заявленный способ позволяет получить люминесцентный материал с управляемой цветностью свечения на основе нового бората состава $\text{Ba}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{B}_6\text{O}_{15}$, где $0.01 \leq x \leq 0.375$, который может быть использован в качестве люминофора для
 20 изготовления светодиодов (LED).

Литература:

1. Smet P.F., Parmentier A.B., Poelman D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes // J. Electrochem. Soc, 158 (2011), p. R37-R54.
2. Huang X. Solid-state lighting: red phosphor converts white LEDs // Nat. Photon., 8 (2014), p. 748-749.
- 25 3. Heleen F. Sijbom, Reinert Verstraete, Jonas J. Joos, Dirk Poelman, and Philippe F. Smet. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives // Optical Materials Express, 2017, 7, 9, p. 3332-3365
4. Xianqing Piao, Ken-ichi Machida, Takashi Horikawa, Hiromasa Hanzawa, Yasuo Shimomura,
 30 and Naoto Kijima. Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties // Chem. Mater. 2007, 19, 18, p. 4592-4599. Publication Date: August 11, 2007 <https://doi.org/10.1021/cm070623c>
5. Wei, Y., Xing, G., Liu, K. et al. New strategy for designing orangish-red-emitting phosphor via oxygen-vacancy-induced electronic localization. Light Sci Appl 8, 15(2019)
- 35 6. Jiistel T. Luminescent Materials for Phosphor-Converted LEDs. In: Ronda C.R., editor. Luminescence: from Theory to Applications. Wiley-VCH; Weinheim, Germany: 2008. p.179.
7. Xiao, Z. Hao, L. Zhang, W. Xiao, D. Wu, X. Zhang, G.-H. Pan, Y. Luo, J. Zhang. Highly Efficient Green-Emitting Phosphors $\text{Ba}_2\text{Y}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ with Low Thermal Quenching Due to Fast
 40 Energy Transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} // Inorg. Chem. 2017. V. 56, №8. P. 4538-4544.
8. Zhao S., Yao J., Zhang G., Fu P., Wu Y. $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$, a novel cubic borate // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2011. V. 67. P. i39-i41.
9. Патент CN 102127103 «Potassium barium terbium borate compound, potassium barium terbium borate green fluorescent powder and preparation method thereof»), 2010 г.
- 45 10. Ezerskyte E., Grigorjevaite J., Minderyte A., Saitzek S., Katelnikovas A. Temperature-Dependent Luminescence of Red-Emitting $\text{Ba}_2\text{Y}_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors with Efficiencies Close to Unity for Near-UV LEDs // Materials, 2020, 13(3), P. 763.

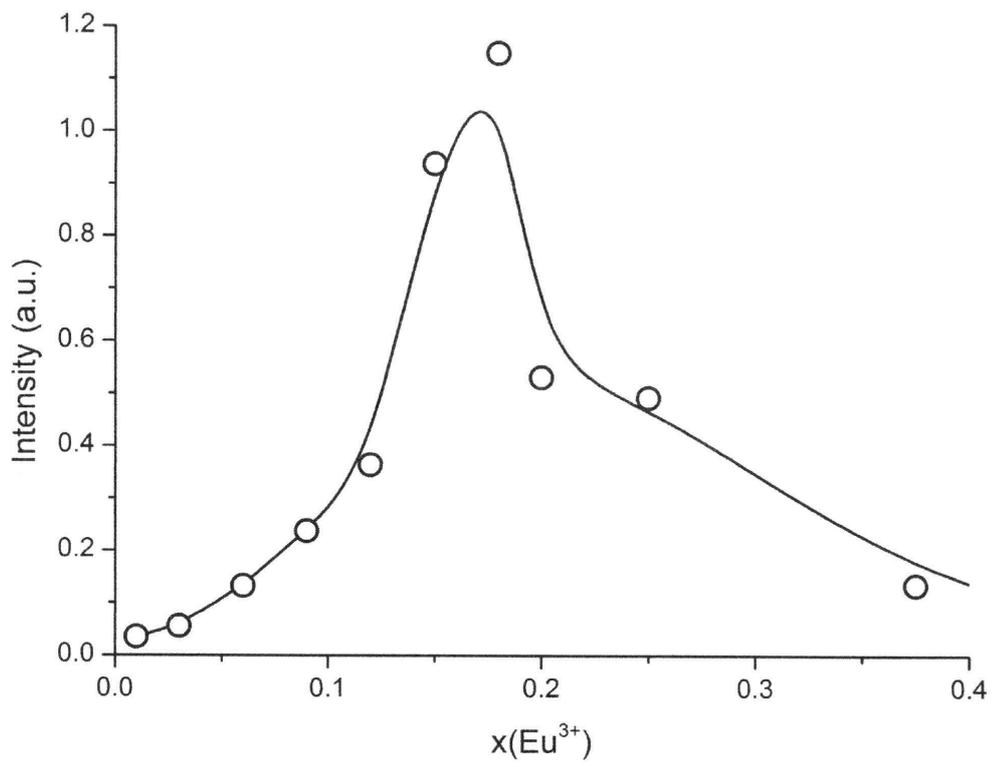
11. Annadurai G., Li B., Devakumar B., Guo FL, Sun L., Huang X. Synthesis, structural and photoluminescence properties of novel orange-red emitting $Ba_3Y_2B_6O_{15}:Eu^{3+}$ phosphors // Journal of Luminescence, 2019, 208, p.75-81

12. Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K. Europium-activated phosphor $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$: influence of isomorphic substitution on photoluminescence properties // Ceramics International, 2021, 47(6), p. 8030-8034.

(57) Формула изобретения

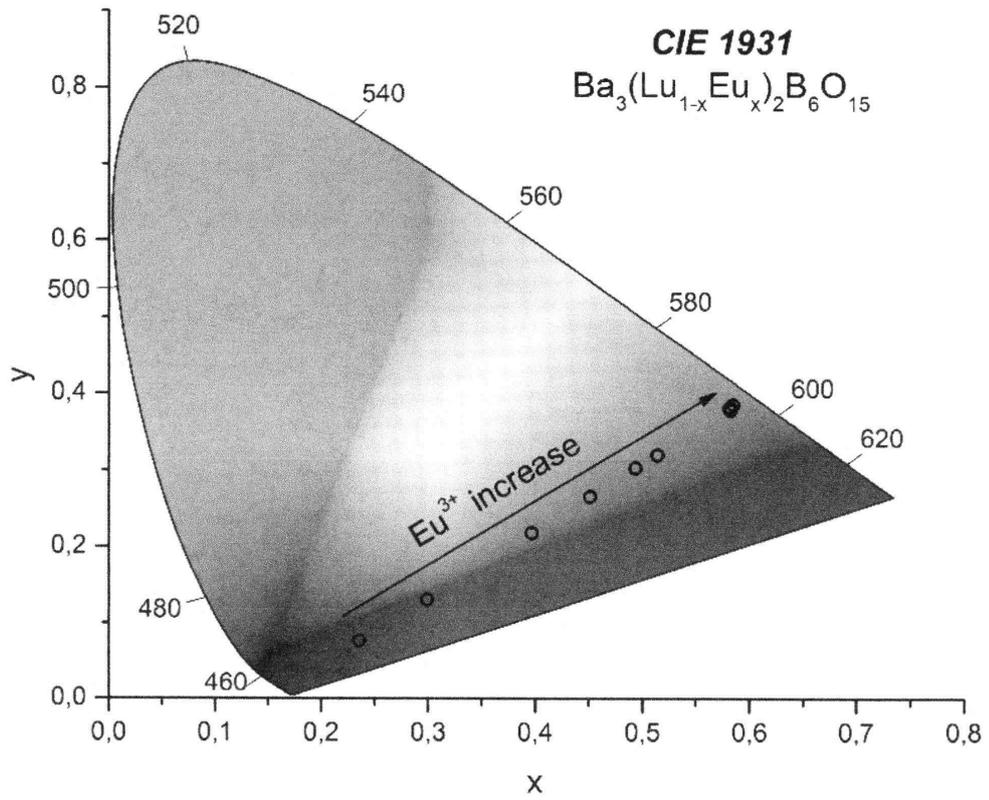
Способ получения люминесцентного материала и управления цветностью его свечения на основе бората бария и лютеция, допированного ионами Eu^{3+} , отличающийся тем, что оксиды лютеция и европия, карбоната бария и борной кислоты смешивают в необходимых стехиометрических соотношениях, нагревают при температуре 500-600°C в течение 25 ч, затем измельчают, перемешивают и таблетуют, после чего нагревают при 880°C в течение 25 ч с промежуточными измельчением, перемешиванием и таблетированием, затем нагревают при 900°C в течение 25 ч, затем таблетки снова размалывают, перетирают и прессуют заново, после чего нагревают при температуре 910°C и выдерживают в течение 25 часов, в результате чего получают поликристаллический материал, при этом управление координатами цветности его свечения в диапазоне от (0.23559; 0.07677) до (0.58265; 0.3777) осуществляют путем задания концентрации ионов европия в борате $Ba_3(Lu_{1-x}Eu_x)_2(B_2O_5)_3$, где x – доля ионов Eu^{3+} в интервале $x = 0.01 - 0.375$.

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2