

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 458 963** <sup>(13)</sup> **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
(51) МПК  
[C09K 11/55 \(2006.01\)](#)  
[C09K 11/82 \(2006.01\)](#)  
[C01G 31/00 \(2006.01\)](#)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.04.2016)

(21)(22) Заявка: [2011116412/05](#), 25.04.2011(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.04.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.04.2011

(45) Опубликовано: [20.08.2012](#) Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: СЛОБОДИН Б.В. и др. Термохимические и люминесцентные свойства соединения  $K_2MgV_2O_7$  и  $M_2CaV_2O_7$  (M-K, Rb, Cs). Неорганические материалы, 2010, т.46, №5, с.590-597. SU 969673 А, 30.10.1982. SU 1010014 А, 07.04.1983. ФОТИЕВ А.А. и др. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез

 [вдиченное изображение \(открывается в отдельном окне\)](#)

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ, Центр интеллектуальной собственности, Т.В. Маркс

(72) Автор(ы):  
Ищенко Алексей Владимирович (RU),  
Сурат Людмила Львовна (RU),  
Шульгин Борис Владимирович (RU),  
Слободин Борис Владимирович (RU),  
Жураковский Дмитрий Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):  
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

**(54) ЛЮМИНОФОР НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ПИРОВАНАДАТА ЦЕЗИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении светодиодных систем, включая органические светоизлучающие системы с белым спектром свечения, индикаторов фотонного и корпускулярного излучения и рентгеновских люминесцентных экранов. Люминофор на основе двойного пированадата цезия  $Cs_2CaV_2O_7$  дополнительно содержит оксид европия и имеет состав, мас. %:  $Cs_2CaV_2O_7$  99,95-99,99,  $Eu_2O_3$  0,05-0,01. Для получения люминофора сначала готовят  $Cs_2CaV_2O_7$  смешиванием стехиометрических количеств  $CaCO_3$  и  $CsVO_3$ . Смесь тщательно перетирают и отжигают при 500-550°C в течение 110 ч с периодическим перемешиванием через 12-20 ч. К полученному продукту добавляют  $Eu_2O_3$ , тщательно перемешивают и отжигают при 550°C в течение 20-30 ч. Люминофор обладает белым спектром свечения, близким к спектральной чувствительности человеческого глаза, менее гигроскопичен, чем известный люминофор  $CsVO_3$ , и термоустойчив, т.к. его температура плавления 700°C. 2 ил., 4 пр.

Изобретение относится к области люминофоров, применяемых для изготовления светодиодных систем, включая органические светоизлучающие OLED системы с белым спектром свечения, а также люминофоров, используемых для изготовления

индикаторов фотонного и корпускулярного излучения и рентгеновских люминесцентных экранов.

Известен люминофор на смешанной органо-неорганической основе для OLED-светодиодов белого свечения [1]. В качестве неорганического ингредиента в состав известного люминофора входит метаванадат цезия  $\text{CsVO}_3$ . Однако метаванадат цезия обладает невысокой температурной устойчивостью. Его температура плавления равна  $643^\circ\text{C}$  [2, с.10].

Известен люминофор на основе чистого  $\text{CsVO}_3$  [3, с.54]. Этот люминофор имеет зелено-желтый спектр свечения и обладает повышенным световыходом люминесценции, приближающимся к световыходу цинксulfидных фосфоров. Однако недостатком этого люминофора является его низкая температурная устойчивость и гигроскопичность.

Известен люминофор на основе пированадата стронция, обладающий желтовато-зеленым спектром свечения с максимумом спектра при фотовозбуждении  $\lambda_m=560$  нм, имеющий состав  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [3, с.53]. Однако координаты цветности свечения известного пированадата  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  не описаны. Как показали наши дополнительные эксперименты, его координаты цветности близки к (0,34; 0,45). То есть известный люминофор не обладает белым свечением, для которого характерны цветовые координаты (0,33; 0,33) или близкие к ним.

Наиболее близким по составу к заявляемому люминофору является люминофор на основе двойного пированадата цезия-кальция  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  [4, 5]. Это соединение кристаллизуется в пространственной группе  $\text{P}2_1/\text{n}$ , обладает яркой широкополосной люминесценцией (от синего до ближнего ИК-диапазона) с основной полосой свечения в зеленой области спектра 514 нм. Однако свечение известного люминофора не является белым. В спектре свечения этого люминофора не хватает более интенсивного вклада красной компоненты. Его цветовые координаты (0,3; 0,4) не соответствуют цветовым координатам люминофоров с белым свечением.

Задачей изобретения является разработка люминофора с белым спектром свечения, близким к спектральной чувствительности человеческого глаза, обладающего повышенной термоустойчивостью. Задача решается путем подбора как соответствующего состава, так и соответствующего активатора.

Сущность изобретения заключается в том, что предлагаемый люминофор на основе двойного пированадата цезия  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  дополнительно содержит оксид европия. Состав предлагаемого люминофора с белым свечением, мас. %:  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  99,95-99,99,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0,05-0,01. Дополнительное введение в состав двойного пированадата цезия оксида европия в количестве 0,01-0,05 мас. % усиливает красную компоненту в спектре люминесценции такого состава (пики с максимумами 591, 617, 643 и 657 нм, связанные с оптическими переходами  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ ), что обеспечивает белое свечение люминофора с цветовыми координатами (0,32; 0,34). Уменьшение содержания ионов европия ниже заявляемого снижает интенсивность красной компоненты свечения, и люминофор не обеспечивает белого свечения. Увеличение содержания  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  до более 0,05 мас. % приводит к агрегации микрофаз ортованадата европия  $\text{EuVO}_4$  и неравномерному его распределению в объеме светосостава, изменению цветовых координат и не обеспечивает белого свечения.

Пример 1. Люминофор состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,99 мас. %) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,01 мас. %). Для приготовления люминофора состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,99%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,01%) предварительно готовят соединение  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  из исходных реагентов  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CsVO}_3$ , взятых в стехиометрическом соотношении:  $\text{CaCO}_3$  1 г (17,73 мол. %) и  $\text{CsVO}_3$  4,64 г (82,27 мол. %). Смесь тщательно перетирают и отжигают при температуре  $500-550^\circ\text{C}$  в течение 110 часов с периодическим перемешиванием через 12-20 часов. После рентгенофазного и структурного анализов, идентифицирующих фазу  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$ , к продукту  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  добавляют  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в соответствующем количестве, тщательно перемешивают и отжигают при  $550^\circ\text{C}$  в течение 20-30 часов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора приведен на Фиг.1, кривая 2. После добавления  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в спектре люминесценции (при фото-, рентгеновском или электронном возбуждении) появляются характерные пики люминесценции, присущие ионам  $\text{Eu}^{3+}$  с позициями 591, 617, 643 и 657 нм. Они обеспечивают белый цвет свечения с координатами (0,32; 0,38). В образцах без европия (Фиг.1, кривая 1) интенсивность свечения красной области спектра люминесценции меньше, цвет свечения имеет координаты (0,3; 0,4), то есть отличается от белого цвета.

Пример 2. Люминофор состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,95 мас. %) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,05 мас. %). Для приготовления люминофора состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,95%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,05%) синтез проводят по процедуре, описанной в примере 1, с соответствующими массами исходных компонентов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора такой же, как и в примере 1, Фиг.1, кривая 2. Добавление  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  с массовой долей 0,05% приводит к появлению в спектре люминесценции (при фото-, рентгеновском или электронном возбуждении)

характерных пиков люминесценции, присущих ионам  $\text{Eu}^{3+}$  с позициями 591, 617, 643 и 657 нм. Интенсивность этих полос свечения не намного больше, чем таковых в составе, описанном в примере 1. Это не приводит к существенному изменению цветовых координат. Этот состав обеспечивает белый цвет свечения с координатами (0,34; 0,36), в отличие от свечения образца без европия с цветовыми координатами (0,3; 0,4), Фиг.1, кривая 1.

Пример 3. Люминофор состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,97 мас.%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,03 мас.%). Для приготовления люминофора состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,97%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,03%) синтез проводят по процедуре, описанной в примере 1, с соответствующими массами исходных компонентов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора аналогичен таковому в примерах 1 и 2, Фиг.1, кривая 2. Добавление  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  с массовой долей 0,03% приводит к появлению в спектре люминесценции (при фото-, рентгеновском или электронном возбуждении) характерных пиков люминесценции, присущих ионам  $\text{Eu}^{3+}$  с позициями 591, 617, 643 и 657 нм. Интенсивность этих полос свечения не намного больше, чем таковых в составе, описанном в примере 1, и немного меньше, чем в примере 2. Это не приводит к существенному изменению цветовых координат. Этот состав обеспечивает белый цвет свечения с координатами (0,32; 0,34), в отличие от свечения образца без европия с цветовыми координатами (0,3; 0,4), Фиг.1, кривая 1.

Пример 4. Люминофор состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,999 мас.%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,001 мас.%). Для приготовления люминофора состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,999%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,001%) синтез проводят по процедуре, описанной в примере 1, с соответствующими массами исходных компонентов.

Спектр люминесценции получаемого люминофора состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,999%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,001%) приведен на Фиг.2, кривая 1 (для сравнения на Фиг.2, кривая 2, приведен спектр свечения люминофора состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,97%) -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,03%) с оптимальной концентрацией оксида европия). В данном случае содержание  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,001%) настолько мало, что характерные полосы свечения европия в спектре проявляются очень слабо и практически не влияют на исходные цветовые координаты двойного пированадата цезия (0,3; 0,4), не соответствующие белому спектру свечения.

При концентрации оксида европия более 0,05 мас.% в люминофоре наблюдается агрегация микрофаз ортованадата европия  $\text{EuVO}_4$ , что приводит к неоднородности состава люминофора, ухудшению и нестабильности его параметров.

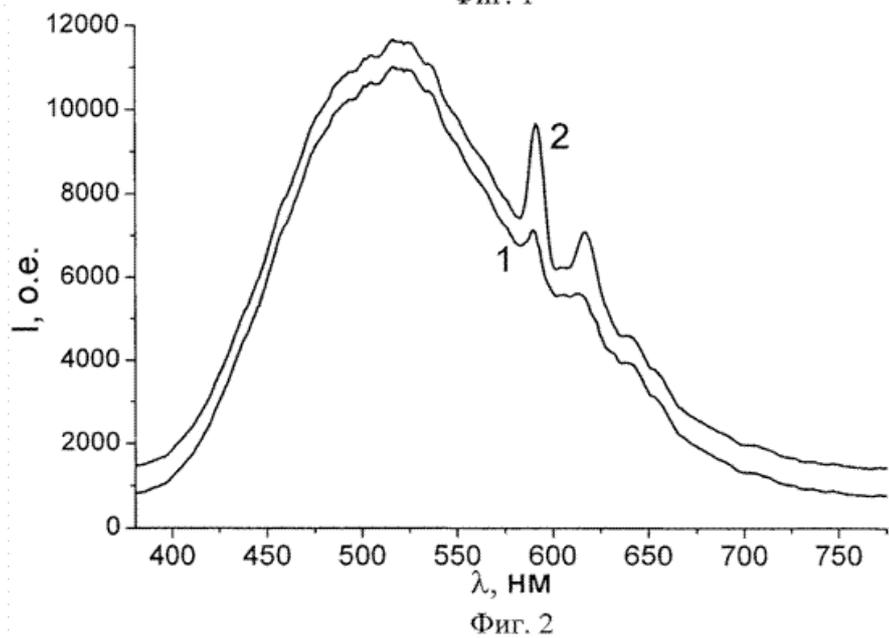
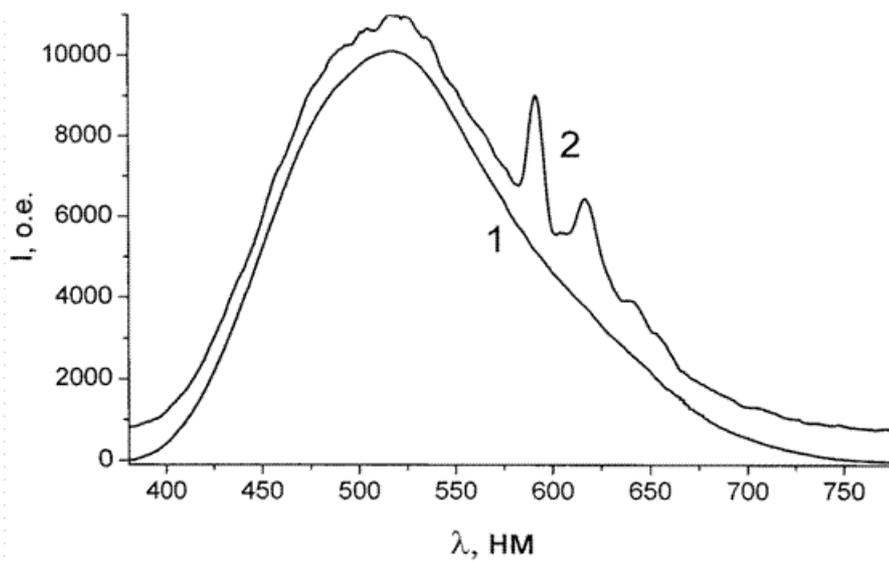
Предложенный люминофор состава  $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (99,95-99,99 мас.%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,05-0,01 мас.%) имеет белый спектр свечения, близкий к спектру чувствительности человеческого глаза. Он менее гигроскопичен, чем известный люминофор  $\text{CsVO}_3$ . Его дополнительное преимущество заключается в том, что он обладает большей термоустойчивостью: его температура плавления, равная 700°C, заметно превышает температуру плавления известного люминофора  $\text{CsVO}_3$ , равную 643°C.

#### Источники информации

1. T.Nakajima, M.Isobe, T.Tsuchiya, Y.Ueda, T.Kumagai // Nature Materials, 2008, vol.7, p.735-740.
2. А.А.Фотиев, Б.В.Слободин, М.Я.Ходос / Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойство / М.: Наука, 1988, 272 с.
3. А.А.Фотиев, Б.В.Шульгин, А.С.Москвин, Ф.Ф.Гаврилов, Ванадиевые кристаллофосфоры. - М.: Наука, 1976.
4. V.G.Zubkov, A.P.Tyutyunnik, N.V.Tarakina et al., Synthesis, crystal structure and luminescence properties of pyrovanadates  $\text{A}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (A=Rb, Ca). Solid State Sciences, 2009, vol.11, p.726-732.
5. Б.В.Слободин, Л.Л.Сурат, Р.Ф.Самигуллина, А.В.Ищенко, Б.В.Шульгин, А.Н.Черепанов / Термохимические и люминесцентные свойства соединений  $\text{K}_2\text{MgV}_2\text{O}_7$  и  $\text{M}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  (M=K, Rb, Cs) // Неорганические материалы, 2010, том 46, №5, с.590-597.

#### Формула изобретения

Люминофор на основе двойного пированадата цезия имеет состав, мас.%:  
 $\text{Cs}_2\text{CaV}_2\text{O}_7$  - 99,95-99,99,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  - 0,01-0,05.



## ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **26.04.2013**

Дата публикации: [20.02.2014](#)