

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 13651

(13) С1

(46) 2010.10.30

(51) МПК (2009)
С 09К 11/77

(54)

ЛЮМИНОФОР

(21) Номер заявки: а 20090644

(22) 2009.05.05

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

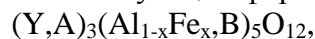
(72) Авторы: Малашкевич Георгий Ефимович; Подденежный Евгений Николаевич; Бойко Андрей Андреевич; Добродей Александр Олегович (ВУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) WO 2008/051486 A1.
US 7063807 B2, 2006.
RU 2236432 C2, 2004.
US 6531074 B2, 2003.
SU 1838371 A3, 1993.

(57)

Люминофор, содержащий алюминий, иттрий, лантан или лютеций, кремний, бор, железо и кислород в соотношении, соответствующем формуле



где x составляет 0,005-0,100,

A означает La, Lu - заместители для иттрия в количестве 1-10 %,

B означает Si, В - заместители для алюминия в количестве 1-10 %.

Изобретение относится к фотолюминофорам, служащим для преобразования ультрафиолетового излучения в ближнюю инфракрасную область спектра, в частности к легированному железом ультрадисперсному порошку иттрий-алюминиевого граната, и может использоваться, например, в качестве люминесцентной добавки в типографские краски для увеличения степени защиты ценных бумаг.

Известен приготовленный золь-гель методом люминофор состава $(Lu_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$, где $x = 0,003-0,015$ (Н.-L.Li, X.-J.Liu, L.-P.Huang. "Luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol-gel combustion method". Optical Materials (2007), vol. 29, p. 1138-1142). Недостатком известного люминофора является отсутствие люминесценции в ИК-области спектра, что не позволяет использовать его для увеличения степени защиты ценных бумаг.

Известна "люминесцентная нанофазовая связующая система для УФ и ВУФ применений", излучающая видимый свет при УФ- и ВУФ-возбуждении (патент США 6531074В2 от 2003.03.11, МПК Н 01J 1/62; С 09К 11/08; С 03С 3/06; С 03С 3/095), которая включает

BY 13651 C1 2010.10.30

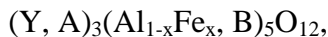
наночастицы SiO₂ размером менее 50 нм, легированные тербием или тербием и иттрием с концентрацией (мол %) 4Tb₂O₃ и (6-8)Y₂O₃. Недостатком известной люминесцентной системы является отсутствие люминесценции в ИК-области спектра, что не позволяет использовать его для увеличения степени защиты ценных бумаг.

Известен люминофор для световых источников состава (Tb_{1-x-y}RE_xCe_y)₃(Al, Ga)₅O₁₂, где RE = Y, Gd, La и/или Lu; 0 ≤ x ≤ 0,5-y; 0 < y < 0,1 ("Phosphor for Light Sources and Associated Light Source". US Patent 7063807 B2, 20.06.2006. МПК: H 05B 33/14, 33/00). Недостатком известного люминофора является отсутствие люминесценции в ИК-области спектра, что не позволяет использовать его для увеличения степени защиты ценных бумаг.

Наиболее близким к заявляемому люминофору по технической сущности является люминофор, имеющий общую формулу (Y, A)₃(Al, B)₅(O, C)₁₂:Ce³⁺. Здесь A = Tb, Gd, Sm, La, Sr, Ba, Ca и/или Mg - заместители для Y; B = Si, Ge, B, P и/или Ga - заместители для Al; C = F, Cl, N и/или S - заместители для O ("Nano-YAG:Ce Phosphor Compositions and their Methods of Preparation". Европейский патент WO2008051486 от 02.05.2008. МПК: H 01L 29/22; H 01L 33/00; H 01L 29/02; H 01L 33/00). Недостатком прототипа является малая доля квантов (< 3 %), испускаемых при λ ≥ 750 нм, и интенсивная люминесценция в видимой области спектра, что не позволяет использовать его для увеличения степени защиты ценных бумаг.

Задачей предлагаемого изобретения является создание высокодисперсного люминофора, который при ультрафиолетовом (λ ≤ 300 нм) возбуждении характеризуется интенсивной инфракрасной люминесценцией при λ ≈ 800 нм и отсутствием люминесценции в видимой области спектра. Использование такого люминофора в качестве добавки к типографской краске позволит увеличить степень защиты от подделки ценных бумаг на нелюминесцентной основе.

Для решения поставленной задачи люминофор, содержащий алюминий, иттрий, лантан или лутеций, кремний, бор, железо в соотношении, соответствующем формуле



где x = 0,005-0,1;

A означает La, Lu - заместители для иттрия в количестве 1-10 %;

B означает Si, B - заместители для алюминия в количестве 1-10 %.

Предлагаемый люминофор получали следующим образом.

Водные 0,1 М растворы азотнокислых солей иттрия, алюминия и железа, а также борной кислоты и тетраэтилортосиликата смешивали в соответствии со стехиометрией и медленно осаждали аммиаком до pH = 7,5-8 при постоянном перемешивании. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до pH = 7,0, высушивали и термообработывали на воздухе при T ≈ 1000 °C в течение 2 часов.

Использование в предлагаемом люминофоре концентрации железа (Fe) ниже либо выше заявляемой ведет к существенному снижению интенсивности инфракрасной люминесценции. Изменение концентраций заместителей иттрия и алюминия в заявляемом диапазоне слабо влияет на интенсивность инфракрасной люминесценции.

Составы предлагаемого люминофора и интегральная интенсивность инфракрасной люминесценции (I) сведены в таблицу.

Таблица

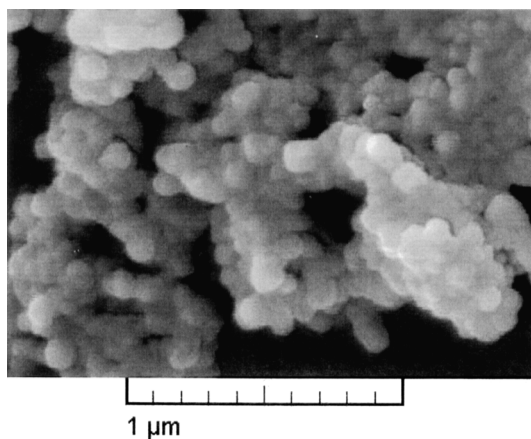
№ образца	Состав	I, отн. ед.
1	(Y _{0,99} La _{0,01}) ₃ (Al _{0,975} Fe _{0,005} Si _{0,01} B _{0,01})O ₁₂	0,4
2	(Y _{0,9} La _{0,1}) ₃ (Al _{0,9} Fe _{0,01} Si _{0,05} B _{0,04})O ₁₂	0,7
3	(Y _{0,95} Lu _{0,05}) ₃ (Al _{0,7} Fe _{0,1} Si _{0,1} B _{0,1})O ₁₂	0,4
4	(Y _{0,95} La _{0,05}) ₃ (Al _{0,88} Fe _{0,03} Si _{0,07} B _{0,02})O ₁₂	1,0

ВУ 13651 С1 2010.10.30

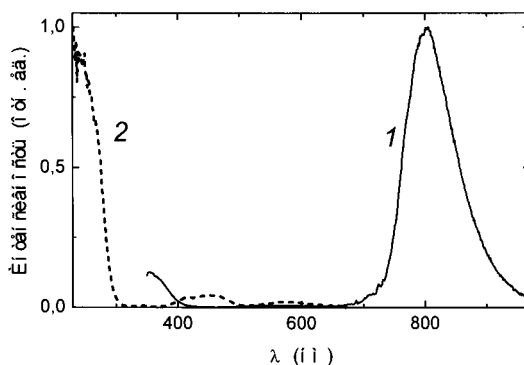
На фиг. 1 изображена микрофотография порошка заявляемого люминофора. На фиг. 2 изображены нормированные к максимальной интенсивности "квантовые" спектры люминесценции (кривая 1) и ее возбуждения (кривая 2) образца 2; длины волн возбуждения и регистрации составляли соответственно 270 и 800 нм.

Видно, что предлагаемый люминофор представляет собой ультрадисперсный порошок с "диаметром" зерна 70-100 нм, характеризуется широкой (полуширина ≈ 100 нм) полосой люминесценции с максимумом при $\lambda \approx 800$ нм, эффективно возбуждаемой при ($\lambda \leq 300$ нм), и отсутствием люминесценции в видимой области спектра.

Малый размер зерна предлагаемого люминофора при использовании его в качестве люминесцентной присадки к типографским краскам позволяет снизить износ печатных станков, а его излучение невидимо невооруженным глазом, но может быть легко тестировано с помощью электронно-оптического преобразователя. Эти преимущества предлагаемого люминофора при использовании его в указанном качестве позволяют существенно повысить степень защиты ценных бумаг на нелюминесцентной основе.



Фиг. 1



Фиг. 2