

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14453**

(13) **С1**

(46) **2011.06.30**

(51) МПК

**C 09K 11/80** (2006.01)

(54)

**ЛЮМИНОФОР**

(21) Номер заявки: а 20091331

(22) 2009.09.15

(43) 2011.04.30

(71) Заявитель: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(72) Авторы: Малашкевич Георгий Ефимович; Хотченкова Татьяна Георгиевна; Подденежный Евгений Николаевич; Добродей Александр Олегович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(56) WO 2008/051486 A1.

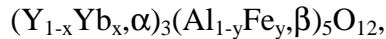
US 7063807 B2, 2006.

RU 2236432 C2, 2004.

US 6531074 B2, 2003.

(57)

Люминофор, содержащий алюминий, иттрий, лантан, кремний, бор и кислород, отличающийся тем, что дополнительно содержит железо и иттербий в соотношении, соответствующем формуле

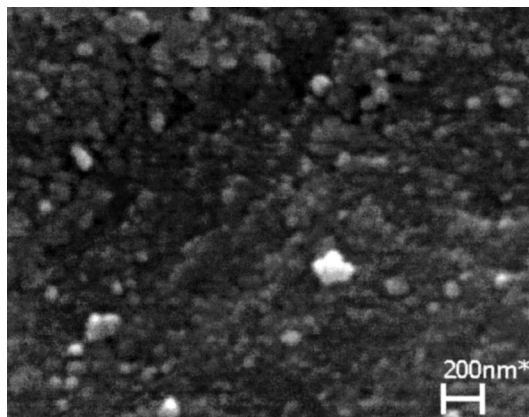


где x составляет 0,1-0,9;

y составляет 0,005-0,200;

$\alpha$  означает La - заместитель для Y в количестве 1-10 %;

$\beta$  означает Si, B - заместители для Al в количестве 1-10 %.



Фиг. 1

**ВУ 14453 С1 2011.06.30**

# BY 14453 C1 2011.06.30

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

Известен приготовленный золь-гель методом люминофор состава  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , где  $x = 0,003-0,015$  [Li H.-L., Liu X.-J., Huang L.-P. 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, а также в качестве прекурсора для получения активированной оптической керамики.

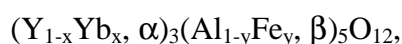
Известна "люминесцентная нанофазовая связующая система для УФ и ВУФ применений", излучающая видимый свет при УФ- и ВУФ-возбуждении [патент США 6531074 В2, МПК Н 01J 1/62; С 09К 11/08; С 03С 3/06; С 03С 3/095, 2003], которая включает наночастицы  $\text{SiO}_2$  размером менее 50 нм, легированные тербием или тербием и иттрием с концентрацией (мол. %)  $4\text{Tb}_2\text{O}_3$  и  $(6-8)\text{Y}_2\text{O}_3$ . Недостатком известной люминесцентной системы является отсутствие люминесценции в ИК-области спектра, что не позволяет использовать ее для увеличения степени защиты ценных бумаг, а также в качестве прекурсора для получения активированной оптической керамики.

Известен люминофор для световых источников состава  $(\text{Tb}_{1-x-y}\text{RE}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ , где  $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$  и/или  $\text{Lu}$ ;  $0 \leq x \leq 0,5-y$ ;  $0 < y < 0,1$  [патент США 7063807 В2, МПК Н 05В 33/14, 33/00, 2006]. Недостатком известного люминофора является отсутствие люминесценции в ИК-области спектра, что не позволяет использовать его для увеличения степени защиты ценных бумаг, а также в качестве прекурсора для получения активированной оптической керамики.

Наиболее близким к заявляемому люминофору по технической сущности является люминофор, имеющий общую формулу  $(\text{Y}, \text{A})_3(\text{Al}, \text{B})_5(\text{O}, \text{C})_{12}:\text{Ce}^{3+}$ . Здесь  $\text{A} = \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{La}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$  и/или  $\text{Mg}$  - заместители для  $\text{Y}$ ;  $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{V}, \text{P}$  и/или  $\text{Ga}$  - заместители для  $\text{Al}$ ;  $\text{C} = \text{F}, \text{Cl}, \text{N}$  и/или  $\text{S}$  - заместители для  $\text{O}$  [патент WO 2008051486, МПК Н 01L 29/22; Н 01L 33/00; Н 01L 29/02; Н 01L 33/00, 2008]. Недостатками прототипа являются малая доля квантов ( $< 3\%$ ), испускаемых при  $\lambda \geq 750$  нм, и интенсивная люминесценция в видимой области спектра, что не позволяет использовать его для увеличения степени защиты ценных бумаг, а также в качестве прекурсора для получения активированной оптической керамики.

Задачей предлагаемого изобретения является создание высокодисперсного люминофора, который при ультрафиолетовом ( $\lambda \leq 350$  нм) возбуждении характеризуется интенсивной люминесценцией в ближней ИК-области спектра 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, а использование в качестве прекурсора при получении оптической керамики позволит создать новые активные лазерные элементы для ближней ИК-области спектра.

Для решения поставленной задачи люминофор, содержащий алюминий, иттрий, лантан, кремний, бор и кислород, дополнительно содержит железо и иттербий в соотношении, соответствующем формуле



где  $x$  составляет 0,1-0,9;

$y$  составляет 0,005-0,200;

$\alpha$  означает La - заместитель для Y в количестве 1-10 %;

# BY 14453 C1 2011.06.30

$\beta$  означает Si, В - заместители для Al в количестве 1-10 %;

Предлагаемый люминофор получали следующим образом.

Водные 0,1 М растворы азотнокислых солей иттрия, иттербия, 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  $T \approx 1000$  °С в течение 2 ч.

Использование в предлагаемом люминофоре Fe и Yb в концентрации ниже заявляемой ведет к существенному снижению интенсивности инфракрасной люминесценции. При концентрации Fe выше заявляемой также имеет место существенное снижение интенсивности ИК-люминесценции. Изменение концентраций заместителей иттрия и алюминия в заявляемом диапазоне слабо влияет на интенсивность инфракрасной люминесценции.

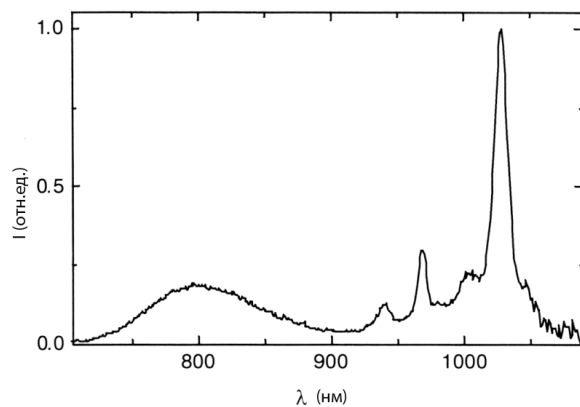
Составы предлагаемого люминофора и интегральная интенсивность инфракрасной люминесценции (I) при длине волны возбуждения 310 нм сведены в таблицу.

№ образца	Состав	I, отн. ед.
1	$(Y_{0,9}Yb_{0,1}La_{0,1})_3(Al_{0,995}Fe_{0,005}Si_{0,005}B_{0,005})O_{12}$	0,3
2	$(Y_{0,4}Yb_{0,6}La_{0,05})_3(Al_{0,96}Fe_{0,04}Si_{0,02}B_{0,03})O_{12}$	1,0
3	$(Y_{0,1}Yb_{0,9}La_{0,01})_3(Al_{0,8}Fe_{0,2}Si_{0,06}B_{0,04})O_{12}$	0,4

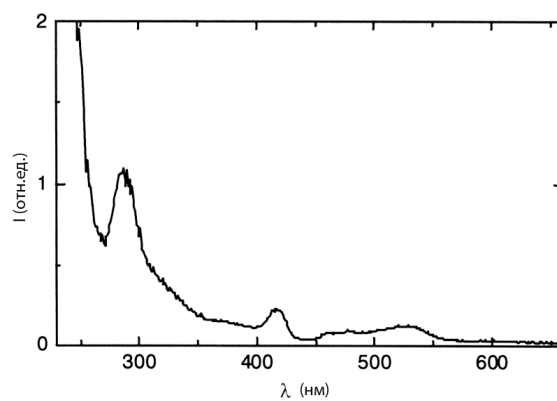
На фиг. 1 изображена микрофотография порошка заявляемого люминофора. На фиг. 2 и 3 изображены для образца 2 соответственно нормированный к максимальной интенсивности "квантовый" спектр люминесценции и ее спектр возбуждения; длины волн возбуждения и регистрации составляли соответственно 290 и 1020 нм.

Видно, что предлагаемый люминофор представляет собой ультрадисперсный порошок с диаметром зерна 70-100 нм и характеризуется полосами люминесценции, лежащими в спектральной области 700-1100 нм, из которых наиболее интенсивная полоса расположена при  $\lambda \approx 1020$  нм. Спектр возбуждения этой люминесценции характеризуется интенсивными полосами в УФ-области (при  $\lambda \leq 300$  нм) и гораздо более слабыми полосами в видимой области.

Малый размер зерна заявляемого люминофора при использовании его в качестве люминесцентной присадки к типографским краскам позволяет снизить износ печатных станков, а его излучение практически невидимо невооруженным глазом, но может быть протестировано с помощью электронно-оптического преобразователя либо спектрофлуориметра. Эти преимущества предлагаемого люминофора при использовании его в указанном качестве позволяют существенно повысить степень защиты ценных бумаг на нелюминесцентной основе. Кроме того, близкая к сферической форма зерна заявляемого люминофора существенно облегчает компактирование, позволяя использовать его в качестве прекурсора для получения активированной оптической керамики. Судя по спектру люминесценции, такая керамика будет характеризоваться высоким коэффициентом ветвления люминесценции на высокорасположенные ( $\Delta\nu \approx 600$  см<sup>-1</sup>) штарковские подуровни основного состояния ионов Yb<sup>3+</sup>, что обеспечит ей существенные конкурентные преимущества.



Фиг. 2



Фиг. 3