



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00060**

(22) Data de depozit: **25.01.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2012** BOPI nr. **4/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2009 BOPI nr. **7/2009**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,
STR.EROU IANCU NICOLAE NR. 32B,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ȘCHIOPU VASILICA,
BD. EROII SANITARI NR.7, ET.1, AP.2,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CERNICA ILEANA VIORICA,
STR. ION CÂMPINEANU NR.33, BL.3, SC.C,
ET.4, AP.85, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 101113333 A; WO 2008/051486 A1;
CN 101077974 A**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A GRANATULUI DE ITRIU ȘI
ALUMINIU DOPAT CU CERIU, UTILIZAT CA FOSFOR,
PENTRU APLICAȚII ÎN OPTOELECTRONICĂ EMISIVĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu, utilizat pentru aplicații în optoelectronică, pentru surse de iluminat cu emisie de lumină albă. Procedeu de obținere conform invenției constă în sinterizarea pulberii la 1050°C, în

aer, utilizând, ca materii prime, oxidul de itriu, oxidul de aluminiu și azotatul dublu de ceriu și amoniu.

Revendicări: 1
Figuri: 3

Examinator: ing. MODREANU LUIZA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 123429 B1

RO 123429 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui fosfor de tip granat de itriu și
aluminiu dopat cu ceriu, destinat a fi utilizat pentru aplicații în optoelectronică în vederea
3 realizării unor surse de iluminat cu emisie de lumină albă (LED-uri albe, matrice semi-
conductoare cu emisie de lumină albă).

5 Este cunoscut faptul că un fosfor de tip granat poate converti lumina emisă de o
structură electroluminescentă albastră de GaN în lumină albă. Un astfel de fosfor de tip
7 granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu are o emisie galbenă prin excitare cu o radiație
albastră la 440-470 nm. Prin depunerea pe structura semiconductoră a granatului, se
9 convertește parțial lumina albastră emisă de structură în lumină galbenă, lumina care se
amestecă cu restul emisiei albastre conducând la obținerea luminii albe.

11 Sunt cunoscuți compușii chimici având structura chimică definită prin formula
generală $A_3D_5E_{12}$, în care A poate fi itriu, gadoliniu, lutetiu, samariu, lantan și alte metale rare;
13 D poate fi: aluminiu, galiu, scandiu, indiu; E reprezintă oxigen. Prin introducerea dopantului
de ceriu în structura chimică de tip granat a fosforului, se substituie itriu cu ceriu, conferindu-i
15 acestuia proprietatea de conversie a luminii albastre emisă de structura electroluminescentă.

17 Este cunoscut un procedeu de obținere a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu
printr-o metodă în fază solidă, care presupune o serie de calcinări succesive între oxizii
19 componenți, la temperaturi de 1600...1700°C. Între etapele de calcinare au loc operații de
mojarare a pulberii.

21 Procedeu prezintă dezavantajul unor randamente scăzute de obținere a produsului
final, introducerea de impurități, temperaturi de calcinare foarte mari și un timp de lucru
extrem de lung, și nu în ultimul rând obținerea de pulberi cu un diametru al particulei
23 necorespunzător utilizării acestui material pentru aplicații în optoelectronică.

25 Sunt cunoscute procedee de obținere a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu
prin metoda coprecipitării, folosind ca agenți de coprecipitare acid oxalic sau carbonat acid
de amoniu. Calcinarea se realizează la temperaturi de 1000...1500°C într-un mediu puternic
27 reducător (98% N_2 și 2% H_2) sau folosind un flux de AlF_3 , BaF_2 și H_3BO_3 .

29 Procedeele prezintă dezavantajul unor randamente scăzute de obținere a produsului
final, lucru în condiții de atmosferă reducătoare și posibilitatea apariției oxalațiilor în rețeaua
cristalină, precum și folosirea în unele cazuri a temperaturii de sinterizare destul de ridicată.

31 Sunt cunoscute procedee de obținere a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu
prin metoda sol-gel, pornind de la azotat de itriu, azotat de aluminiu și acid citric, gelul format
33 fiind tratat în vederea obținerii pulberii la 1500°C.

35 Principalul dezavantaj al acestui procedeu este dat de temperatura de sinterizare
foarte ridicată.

37 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui procedeu care
să permită obținerea unui fosfor de tip granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu, cu
randamente ridicate și temperaturi scăzute de sinterizare, care poate fi utilizat în
39 optoelectronică.

41 Procedeu descris înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se amestecă
materiile prime într-o soluție amoniacală, se agită la o temperatură de 40...60°C, se
adaugă acid azotic, etanol și soluție de amoniac, se sinterizează pulberea timp de 2 h
43 la 100°C, în prezența unui amestec format din 50 ml etilenglicol, 50 ml etanol și 10 ml
glicerină, se presinterizează amestecul, încălzind treptat cuptorul, timp de 7,5 h, din
45 care 1 h se menține la 1000°C, se sinterizează amestecul, încălzind treptat cuptorul,
timp de 26 h, din care 18 h se menține la 1050°C, se răcește, se adaugă din nou 10 ml
47 etanol și se încălzește din nou treptat cuptorul, timp de 10,5 h, menținându-se 2 h la 1050°C.

RO 123429 B1

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	1
- se obțin nanomateriale de înaltă puritate (minimizarea prezenței compușilor secundari de reacție);	3
- se realizează un consum energetic redus, în special scade temperatura de sinterizare;	5
- se obțin nanomateriale cu aplicabilitate în optoelectronică emisivă, stabile din punct de vedere chimic și termic.	7
Procedeul conform invenției prezintă avantajul unor randamente de reacție ridicate la temperaturi mai mici de sinterizare (de 1050°C în aer) și obținerea de nanomateriale cu puritate ridicată, utilizate pentru aplicații în optoelectronică.	9
Procedeul conform invenției prezintă avantajul unor randamente de reacție ridicate, lucrând în condiții blânde de sinterizare (temperaturi de sinterizare mai mici, 1050°C în aer) și minimizarea prezenței compușilor secundari de reacție din nanopulberile de fosfor.	11
Procedeul conform invenției prezintă avantajul scăderii temperaturii de sinterizare la 1050°C.	13
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	15
Se utilizează ca materii prime următoarele substanțe chimice (reactivi Merck de puritate analitică):	17
- 5,37 g oxid de itriu 99,9% puritate (Y_2O_3);	19
- 4,17 g γ -oxid de aluminiu 99,99% puritate ($Y-Al_2O_3$);	
- 0,17 g azotat dublu de ceriu și amoniu 99,99% puritate ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$);	21
- soluție de amoniac 25% (NH_3 25%);	
- soluție amoniacală cu pH 8, obținută din soluție de amoniac 25% (NH_3 25%);	23
- acid azotic de concentrație 70% (HNO_3 70%);	
- alcool etilic;	25
- soluție EGAG obținută din 50 ml etilenglicol, 50 ml etanol și 10 ml glicerină. Oxizii de itriu și aluminiu se introduc într-un pahar Berzelius și se adaugă 100 ml soluție amoniacală cu pH 8.	27
Se așază paharul pe un agitator magnetic cu plita termostată și se pornește agitarea și încălzirea, având grijă ca temperatura soluției să fie menținută la o temperatură cuprinsă în intervalul 40...60°C (ideal 55°C).	29
Dupa 20 min de agitare, se adaugă încă 30 ml de soluție amoniacală cu pH 8 și se continuă agitarea, în aceleași condiții de temperatură, pentru încă 20 de min.	31
Se oprește agitarea și se lasă soluția în repaus, pentru alte 20 de min.	33
Se repornește agitarea și se reglează pH-ul soluției până la 8, cu soluție amoniacală.	35
După 20 min, se adaugă în pahar azotatul dublu de ceriu și amoniu, și se continuă agitarea pentru încă 5 min.	37
Se face o reglare a pH-ului la 8, cu amoniac 25%.	
Se continuă agitarea și încălzirea soluției până aproape de sec (până rămâne circa 1 cm soluție în pahar).	39
Se oprește agitarea și se introduce paharul în hota chimică și se adaugă în pahar 30 ml acid azotic 70% și 40 ml alcool etilic.	41
Se introduce paharul în baie de ultrasonare, pentru 15 min.	43
Se scoate paharul din baie de ultrasonare și se adaugă 30 ml soluție amoniacală de pH 8 și 30 ml alcool etilic, apoi se reintroduce paharul în baie, pentru încă 5 min.	45
Se scoate paharul din baie și se așază pe plită, încălzindu-se până la 70°C, apoi se reintroduce paharul în baie, pentru 5 min, adăugându-se 13 ml amoniac 25% și 25 ml etanol, și se continuă ultrasonarea pentru încă 20 min.	47

RO 123429 B1

- 1 Se scoate paharul din baia de ultrasonare și se așază pe plită, încălzindu-se (fără
limită de temperatură) până la evaporarea totală a soluției și formarea pulberii.
- 3 Pulberea obținută este trecută într-un creuzet de platină, iar stropii rămași pe pahar
sunt antrenați cu 3 ml soluție de EGAG și sunt trecuți în creuzet.
- 5 Se așază creuzetul pe plită și se lasă până se evaporă lichidul.
Se introduce creuzetul în cuptorul preîncălzit la 100°C și se menține timp de 2 h, după
7 care se oprește încălzirea și se lasă proba să se răcească odată cu cuptorul.
În cazul tuturor operațiilor de sinterizare, în cuptor nu se introduce niciun alt gaz,
9 condițiile sunt cele normale pentru aer.
Se introduce creuzetul în cuptorul de calcinare neîncălzit și se încălzește conform
11 palierului prezentat din fig. 1, menținându-se la 1000°C, timp de 1 h.
Dupa 7,5 h de presinterizare, se oprește încălzirea cuptorului de calcinare și se lasă
13 proba să se răcească treptat, odată cu cuptorul.
Se scoate pulberea obținută și se mojarează cu o baghetă de teflon și apoi se
15 reintroduce proba în creuzet adăugând 10 ml etanol și 1 ml EGAG.
Se introduce creuzetul în cuptorul de calcinare și se încălzește conform palierului
17 prezentat în fig. 2.
După menținerea timp de 18 h la 1050°C, se oprește încălzirea și se lasă proba să se
19 răcească odată cu cuptorul (viteza de răcire este de circa 7°C/min).
Se scoate pulberea din creuzet și se mojarează cu o baghetă de teflon, se reintroduce
21 proba în creuzet și se adaugă 10 ml etanol, apoi se repetă procesul de sinterizare conform
palierului prezentat în fig. 3.
23 După trecerea celor 10 h, se oprește încălzirea și se lasă proba să se răcească odată
cu cuptorul (viteza de răcire este de circa 7°C/min).
25 Se scoate pulberea, se mojarează pentru desfacerea conglomeratelor și se
depozitează în fiole de sticlă ermetic închise.

RO 123429 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a unui granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu, utilizat ca fosfor, din materii prime de bază, oxid de itriu, oxid de aluminiu, azotat dublu de ceriu și amoniu, **caracterizat prin aceea că** se amestecă materiile prime într-o soluție amoniacală, se agită la o temperatură de 40...60°C, se adaugă acid azotic, etanol și soluție de amoniac, se sinterizează pulberea timp de 2 h la 100°C, în prezența unui amestec format din 50 ml etilenglicol, 50 ml etanol și 10 ml glicerină, se presinterizează amestecul, încălzind treptat cuptorul, timp de 7,5 h, din care 1 h se menține la 1000°C, se sinterizează amestecul, încălzind treptat cuptorul, timp de 26 h, din care 18 h se menține la 1050°C, se răcește, se adaugă din nou 10 ml etanol și se încălzește din nou treptat cuptorul, timp de 10,5 h, menținându-se 2 h la 1050°C.

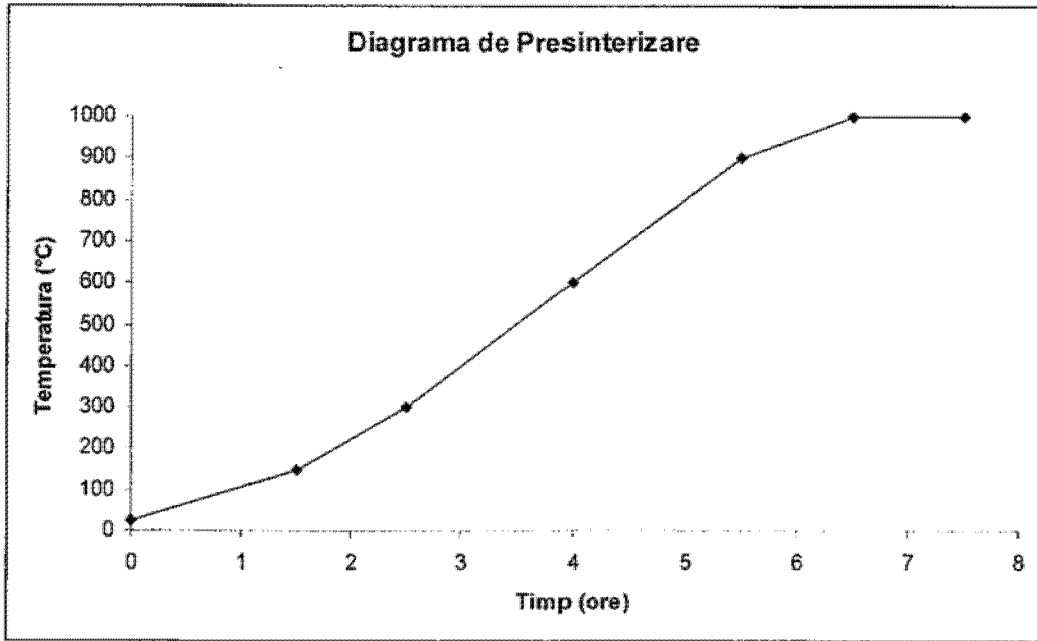


Fig. 1

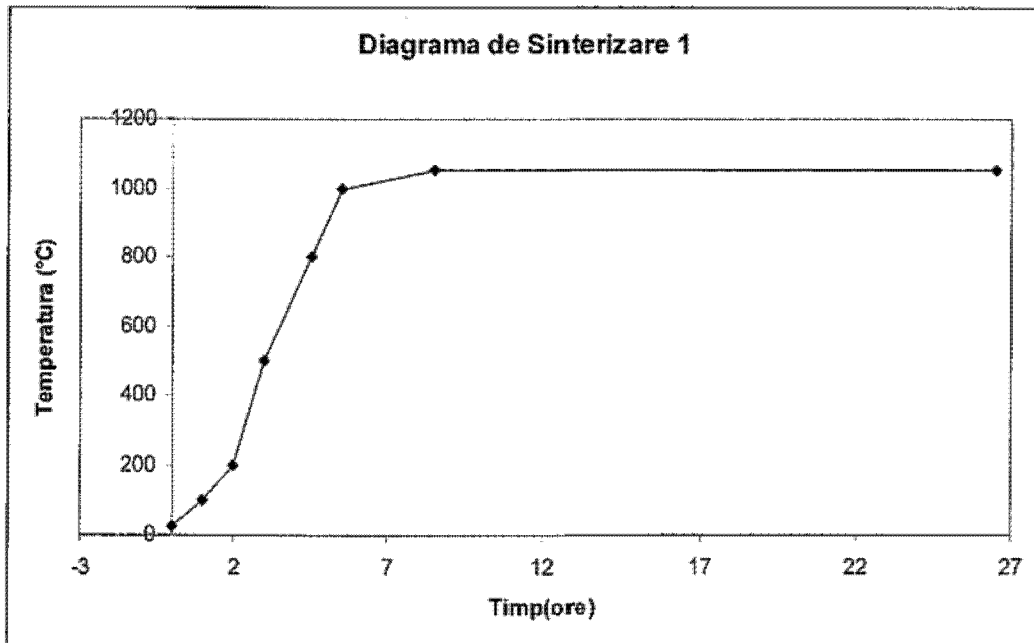


Fig. 2

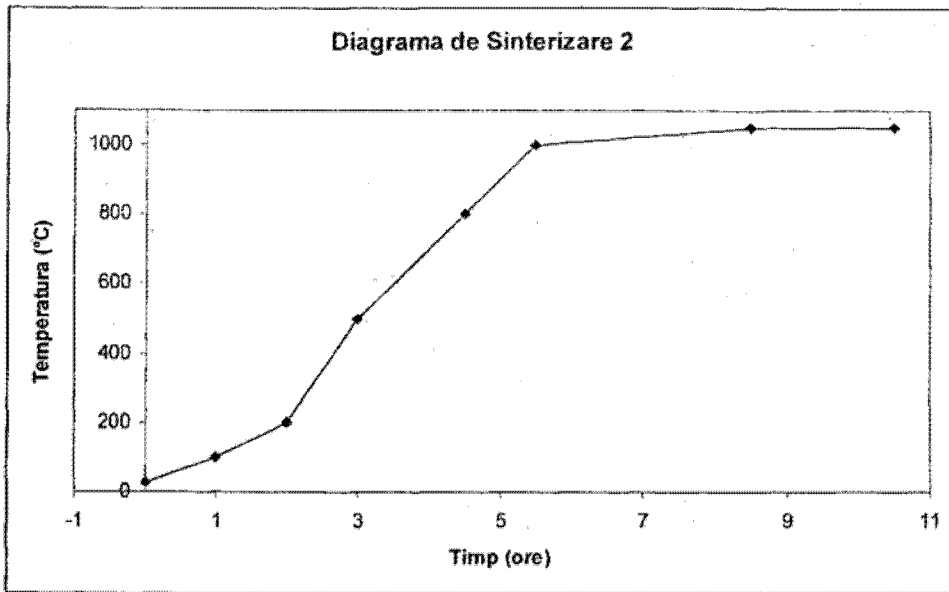


Fig. 3

