



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00295

(22) Data de depozit: 17/05/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/08/2018 BOPI nr. 8/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:  
• SECU MIHAIL, STR.NERVA TRAIAN,  
NR.23-25, BL.M71, SC.2, AP.61, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• SECU ELISABETA CORINA,  
STR.NERVA TRAIAN, NR.23-25, BL.M71,  
SC.2, AP.61, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI  $BaCl_2:Eu^{2+}$

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a luminoforului  $BaCl_2:Eu^{2+}$ , utilizat pentru detecția și stocarea radiațiilor X în radiografia digitală. Procedeu, conform invenției, constă în metoda sol-gel, folosind acetat de bariu și bromură de europiu într-o soluție de alcool etilic, alcool izopropilic, acid tricloracetic și apă, într-un raport molar de 1:0,75:0, 2:0, 8; solul transparent rezultat se amestecă la temperatura camerei timp de 2 h, se menține la această temperatură până la

evaporarea alcoolului, după care xerogelul rezultat se usucă la temperatura de 60°C timp de 24 h, urmat de calcinare la temperatura de 500°C timp de 1 h în aer, din care rezultă matricea cristalină de  $BaCl_2:Eu^{2+}$ , faza ortorombică.

Revendicări: 5  
Figuri: 2



18

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 00295
Data depozit 17-05-2017

## PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$

### Descrierea invenției

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a luminoforului de  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (faza ortorombica) sub forma de pulbere fina nano si microcristalina cunoscut cu proprietati foarte bune ca luminofor stocator de radiatii X (pentru radiografia digitala) sau scintilator de radiatii X. In primul caz, imaginea latentă a radiatiilor X este stocată sub forma de defecte (perechi electron-gaura). Informatia este recuperată ulterior prin stimulare optica cu lumina vizibila (fascicul laser de baleiaj) ce conduce la recombinația perechilor defecte insotita de luminescent dopantului ( $\text{Eu}^{2+}$ ), fenomen cunoscut sub numele de luminescenta fotostimulata [1]. Aceasta din urma este detectata si informatia stocata intr-un calculator. In ceea ce priveste proprietatile de ca luminofor stocator de radiatii X acestea sunt de aprox. 35-40% comparative cu cele ale luminoforului comercial  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$  si deci relativ comparabile [2].

Pana acum compusul  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (faza ortorombica) s-a obtinut prin reactie in stare solida la temperaturi cu  $100^\circ\text{C}$  sub temperature de topire dintre pulberi anhidre de  $\text{BaCl}_2$  si  $\text{EuCl}_2$  sau sub forma de monocristale folosind metoda cresterii din topitura (metoda Bridgman) intr-o fila de cuarț sau grafit [2,3], in ambele cazuri in atmosfera controlata de argon, azot, HCl. Pentru aplicatii legate de radiografia digitala de radiatii X compusul (nanocristale) a fost realizat in mod indirect sub forma de nanocristale de  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  in interiorul unor matrici sticloase fluoritice, prin cristalizarea partiala controlata a acestora si denumite ca sticle ceramice [4].

Metodelor de mai sus prezinta o serie de dezavantaje printre care (a) necesitatea folosirii de precursori sub forma anhidra  $\text{BaCl}_2$  si  $\text{EuCl}_2$  (b) necesitatea uscarii prelabile a dihidratului de bariu  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pentru obtinerea  $\text{BaCl}_2$  anhidru (b) manipularea cu atentie in timpul sintezei pentru evitarea formarii dihidratului de bariu  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b) folosirea atmosferei controlate in timpul sintezei.

Problema rezolvată de invenție constă în folosirea metoda sol-gel pentru obtinerea de pulberi  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (faza ortorombica) sub forma de pulbere fina nano si microcristalina. In cazul de fata aceasta metoda prezinta o serie de avantaje: temperatura de sinteza scazuta, sinteza in atmosfera obisnuita, controlul compozitiei, o buna omogenitate a reactantilor la nivel molecular.

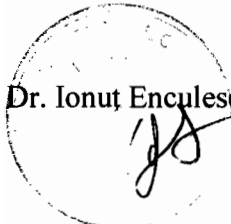
Potrivit invenției de față,  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (faza ortorombica) se obține prin mojarare într-un mojar de agat, folosind un pistil a unuia amestec de 2.275 g acetat de bariu ( $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) și

Dr. Ionut Enculescu

Mihail Secu

0.028g bromura de europiu (II) ( $\text{EuBr}_2$ ). Amestecul a fost dizolvat într-o soluție de alcool etilic, alcool izopropilic, cu adăugare de acid tricloracetic și apă (raport molar 1:0.75:0.2:0.8). După amestecare, la temperatura camerei timp de 2h, se obține un sol transparent care se lasă la uscat până la evaporarea alcoolului.

Xerogelul pulbere obținut se usucă în continuare la  $60^\circ\text{C}$  pentru 24h. Pentru obținerea compusului  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (faza ortorombică) xerogelul uscat obținut se calcinează la  $500^\circ\text{C}$  timp de 1h. Măsurătorile de difracție de radiații X obținute pe în urma calcinării xerogelului sintetizat conform invenției au confirmat prezența fazei cristaline  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (faza ortorombică) (Figura 1) iar spectrul de luminescență ce arată luminescența dopantului  $\text{Eu}^{2+}$  de la 396nm (Figura 2)

Dr. Ionuț Enculescu  


Mihail Săcu  


**Referinte**

- [1] S Schweizer, Physics and Current Understanding of X-Ray Storage Phosphors Phys. Status Solidi a 187 335 (2001)
- [2] L. H. Brixner and A. Ferretti,  $\text{Eu}^{2+}$  Fluorescence in  $\text{BaCl}_2$ , Journal of Solid State Chemistry 18, 111-116 (1976)
- [3] M.Secu, R. Kalchgruber, S. Schweizer, J.-M. Spaeth, A. Edgar Photostimulated luminescence in  $\text{BaX}_2:\text{Eu}^{2+}$  (X=Br, Cl) X-ray storage phosphors, Radiation Effects and Defects in Solids, vol. 157, 957-962 (2002)
- [4] S. Schweizer, L. Hobbs, M.Secu, J.-M. Spaeth, A. Edgar, G.W.M. Williams Photostimulated luminescence in Eu-doped fluorochlorozirconate glass ceramics. Appl. Phys. Lett. 83, 449-451 (2003)



Dr. Ionut Enculescu

Mihail Secu



## REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a luminoforului ce se realizeaza in doua etape distincte: obtinerea xerogelului uscat urmata in etapa a doua de calcinarea acestuia ce conduce la formarea matricii cristaline de  $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (faza ortorombica) ce confera compusului rezultat proprietatile de luminofor pentru detectia si stocarea radiatiilor X.

2. Procedeu conform revendicarii 1 caracterizat prin faptul ca  $\text{BaCl}_2$  se obtine printr-o reactie sol-gel dintre acetat de bariu ( $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) și bromura de europiu (II) ( $\text{EuBr}_2$ ) intr-o solutie de alcool etilic, alcool izopropilic, cu adaugare de acid tricloracetic și apa (raport molar 1:0.75:0.2:0.8).

3. Procedeu conform revendicarii 1 si 2 caracterizat prin aceea ca solul transparent obtinut se amesteca la temperatura camerei, timp de 2h.

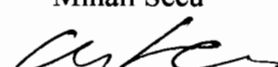
4. Procedeu conform revendicarii 1, 2 si 3 caracterizat prin aceea ca solul lichid obtinut se lasa la temperatura camerei pana la evaporarea alcoolului iar xerogelul pulbere obtinut se usuca la  $60^\circ\text{C}$  pentru 24h.

5. Procedeu conform revendicarii 1, 2, 3 si 4 caracterizat prin aceea ca xerogelul uscat obtinut se calcineaza la  $500^\circ\text{C}$  timp de 1h in aer

Dr. Ionut Enculescu



Mihail Secu



## Figuri

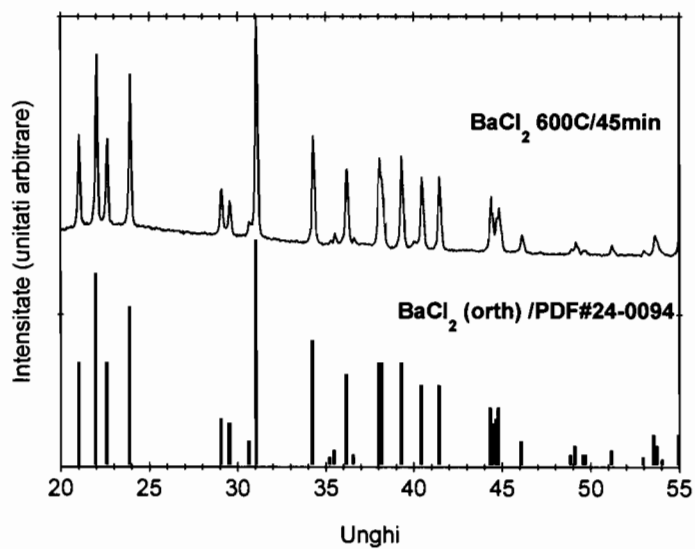


Figura 1. Difractogramele inregistrate pe BaCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (faza ortorombica) sintetizat conform inventiei comparativ cu fisa PDF 24-0094

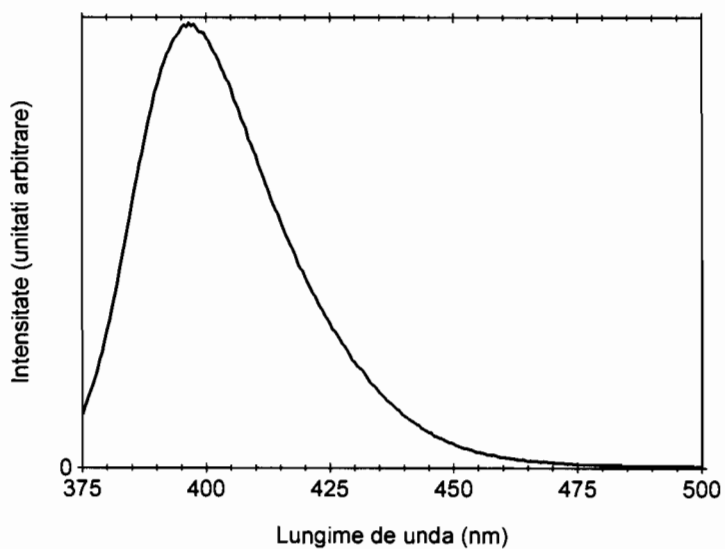
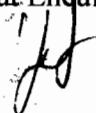


Figura 2. Spectrul de luminescenta al BaCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (faza ortorombica) sintetizat

Dr. Ionuț Enăulescu  


Mihail Secu  
