



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00295**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2022** BOPI nr. **11/2022**

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

(73) Titular:
• **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, ET.6, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**EP 0415469; SELLING J. ȘI COLAB.
"EUROPIUM-DOPED BARIUM HALIDE
SCINTILLATORS FOR X-RAY AND Y-RAY
DETECTIONS", JOURNAL OF APPLIED
PHYSICS, VOL. 101, 2007; US 6284155 B1**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI BaCl₂:Eu²⁺**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a luminoforului de $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza
2 ortorombică) sub formă de pulbere fină nano și microcristalină cunoscut cu proprietăți foarte
3 bune ca luminofor stocator de radiații X (pentru radiografia digitală) sau scintilator de radiații
4 X. În primul caz, imaginea latentă a radiațiilor X este stocată sub formă de defecte (perechi
5 electron-gaură). Informația este recuperată ulterior prin stimulare optică cu lumină vizibilă
6 (fascicul laser de baleiaj) ce conduce la recombinarea perechilor defecte însoțită de
7 luminescent dopantului (Eu^{2+}), fenomen cunoscut sub numele de luminescență fotostimulată
8 [**S. Schweizer, *Physics and Current Understanding of X-Ray Storage Phosphors Phys. Status Solidi a* 187 335 (2001)**]. Aceasta din urmă este detectată și informația stocată într-
9 un calculator. În ceea ce privește proprietățile de luminofor stocator de radiații X acestea sunt
10 de aproximativ 35-40% comparativ cu cele ale luminoforului comercial $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ și deci
11 relativ comparabile [**L. H. Brixner și A. Ferretti, *Eu²⁺ Fluorescence in BaCl₂, Journal of Solid State Chemistry* 18, 111-116, (1976)**].

12 Până acum compusul $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza ortorombică) s-a obținut prin reacția în stare
13 solidă la temperaturi cu 100°C sub temperatura de topire dintre pulberi anhidre de BaCl_2 și
14 EuCl_2 sau sub formă de monocristale folosind metoda creșterii din topitură (metoda
15 Bridgman) într-o filă de cuarț sau grafit [**L. H. Brixner și A. Ferretti, *Eu²⁺ Fluorescence in BaCl₂, Journal of Solid State Chemistry* 18, 111-116, (1976)**; **M.Secu, R. Kalchgruber, S. Schweizer, J.-M. Spaeth, A. Edgar- *Photostimulated luminescence in BaX₂:Eu²⁺ (X = Br, Cl), X-ray storage phosphors, Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 157, 957-962, (2002)**], în ambele cazuri în atmosferă controlată de argon, azot, HCl. Pentru
16 aplicații legate de radiografia digitală de radiații X compusul (nanocristale) a fost realizat în
17 mod indirect sub formă de nanocristale de $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ în interiorul unor matrici sticloase
18 fluoritice, prin cristalizarea parțială controlată a acestora și denumite sticle ceramice
19 [**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)**].

20 Metodele de mai sus prezintă o serie de dezavantaje printre care (a) necesitatea
21 folosirii de precursori sub formă anhidră BaCl_2 și EuCl_2 (b) necesitatea uscării prealabile a
22 clorurii de bariu dihidrat $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ pentru obținerea BaCl_2 anhidră (c) manipularea cu
23 atenție în timpul sintezei pentru evitarea formării dihidratului de bariu $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (d)
24 folosirea atmosferei controlate în timpul sintezei.

25 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asocierea materiilor prime și
26 a rapoartelor de asociere ale acestora cu etapele unui procedeu sol-gel de obținere a
27 luminoforului $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$.

28 Procedeu de obținere a luminoforului $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ pentru detecția și stocarea radiațiilor
29 X conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că acesta constă în
30 obținerea unui xerogel prin reacția acetatului de bariu cu bromura de europiu în soluție de
31 alcool etilic și izopropilic în prezență de acid tricloracetic și apă într-un raport masic de
32 1:0,75:0,2:0,8, sub amestecare timp de 2 h la temperatura camerei, rezultând un sol care
33 este păstrat la temperatura camerei până la evaporarea alcoolului, după care xerogelul uscat
34 la 60°C timp de 24 h este supus calcinării la 500°C timp de 1 h în aer.

35 Produsul obținut prin metoda sol-gel se prezintă sub formă de pulbere fină de
36 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza ortorombică) nano și microcristalină. În cazul de față acest procedeu
37 prezintă o serie de avantaje față de procedeele cunoscute: temperatura de sinteză scăzută,
38 sinteza în atmosferă obișnuită, controlul compoziției, o bună omogenitate a reactanților la
39 nivel molecular.

RO 132769 B1

Semnificația figurilor	1
Fig. 1, difractogramele înregistrate pentru $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza ortorombică) obținut conform procedurii invenției comparativ cu fișa PDF 24-0094.	3
Fig. 2, spectrul de luminescență al $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza ortorombică) obținut.	
În continuare se prezintă un exemplu nelimitativ de realizare a invenției în legătură cu desenele.	5
Exemplu. Potrivit invenției de față, $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza ortorombică) se obține prin mojarare într-un mojar de agat, folosind un pistil a unui amestec de 2,275 g acetat de bariu ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) și 0,028 g bromura de europiu (II) (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 2 h, se obține un sol transparent care se lasă la uscat până la evaporarea alcoolului.	7
	9
	11
Xerogelul pulbere obținut se usucă în continuare la 60°C pentru 24 h. Pentru obținerea compusului $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza ortorombică) xerogelul uscat obținut se calcinează la 500°C timp de 1 h. Măsurătorile de difracție de radiații X obținute în urma calcinării xerogelului obținut conform invenției au confirmat prezența fazei cristaline $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (faza ortorombică) (fig. 1), iar spectrul de luminescență arată luminescența dopantului Eu^{2+} de la 396 nm (fig. 2).	13
	15
	17

RO 132769 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a luminoforului $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ pentru detecția și stocarea radiațiilor X, **caracterizat prin aceea că**, acesta constă în obținerea unui xerogel prin reacția acetatului de bariu cu bromura de europiu în soluție de alcool etilic și izopropilic în prezență de acid tricloracetic și apă într-un raport masic de 1:0,75:0,2:0,8, sub amestecare timp de 2 h la temperatura camerei, rezultând un sol care este păstrat la temperatura camerei până la evaporarea alcoolului, după care xerogelul uscat la 60°C timp de 24 h este supus calcinării la 500°C timp de 1 h în aer.

5

7

9

(51) Int.Cl.

C09K 11/77 (2006.01);

C09K 11/55 (2006.01);

C09K 11/61 (2006.01)

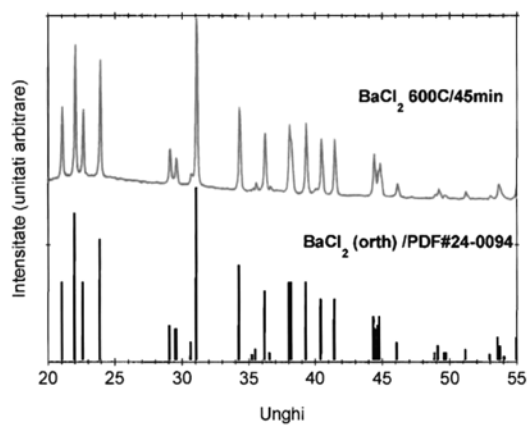


Fig. 1

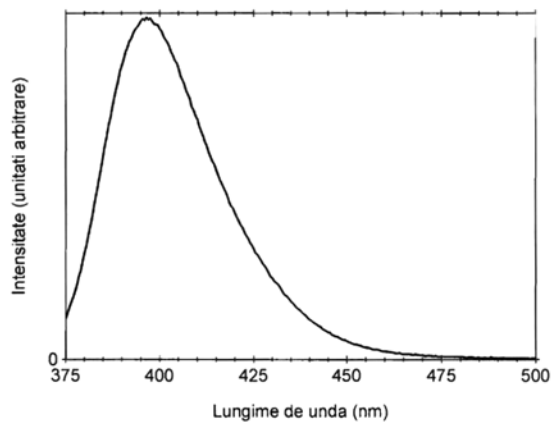


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 484/2022