



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00622

(22) Data de depozit: 29/08/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2019 BOPI nr. 7/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR,  
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,  
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 CORINA, STR.NERVA TRAIAN  
NR.23-25, BL.M71, SC.2, AP.61, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI  
NANOCRISTALIN  $CeF_3:Tb^{3+}$

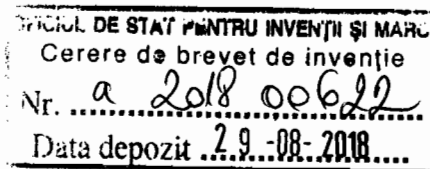
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a luminoforului  $CeF_3$  dopat cu  $Tb^{3+}$  (8%) sub formă de pulbere fină nanocristalină. Procedeu conform invenției constă în precipitarea luminoforului în prezența etilenglicolului. Se dizolvă 0,102 g fluorură de amoniu în 10 ml etilenglicol, în care se toarnă o soluție preparată prin dizolvarea a 0,3261 g azotat de ceriu și 0,0358 g azotat de terbiu în 5 ml etilenglicol, sub agitare la temperatura camerei, amestecul se agită timp de 1 min

și se centrifughează la 3000 rot/min timp de 5 min, rezultând nanoparticule coloidale care se spală cu etanol și apă deionizată, se usucă la 80°C timp de 6 h, pulberea nanocristalină uscată fiind supusă calcinării la 400°C.

Revendicări: 7  
Figuri: 3





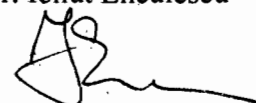
## PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI NANOCRISTALIN $CeF_3:Tb^{3+}$

Mihail Secu, Corina-Elisabeta Secu

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a luminoforului  $CeF_3$  dopat cu  $Tb^{3+}$  sub formă de pulbere fină nanocrystalină.

Cristalul de  $CeF_3$  prezintă o structură hexagonală (grup spațial  $P3hc1 (D3d 4)$ ) și cu proprietăți optice deosebite: luminescență intensă asociată ionului activator luminescent ( $Ce^{3+}$ ), energie mică a fononilor, stabilitate mare termică și chimică și o mare solubilitate a ionilor de pământuri rare. Cristalul nedopat are o importanță tehnologică deosebită din cauza proprietăților scintilatoare: densitate mare, răspuns rapid, rezistent la radiații [1]. Pe lângă aceasta  $CeF_3$  prezintă o absorbție puternică în domeniul UV ce este datorată tranziției permise  $4f \rightarrow 5d$  ce asigură o eficiență crescută a transferului de energie de la matricea gazdă ( $CeF_3$ ) către unul sau mai mulți ioni activatori [2,3]. Această caracteristică și-a găsit aplicații în domeniul luminoforilor surse de lumină bazate pe LED-uri albe [4]. În particular, s-a observat că schema de nivele energetice a  $Tb^{3+}$  permite un transfer energetic eficient dintre luminescența intensă de tip f-d a ionului  $Ce^{3+}$  și nivelele energetice ale ionului activator  $Tb^{3+}$ , transfer ce are loc în urma iluminării materialului cu radiații UV. Astfel, în  $CeF_3$  dopat cu  $Tb^{3+}$  transferul energetic de la ionul sensibilizator  $Ce^{3+}$  la ionul activator  $Tb^{3+}$  intensifică emisia luminescentă specifică a  $Tb^{3+}$  [2]. Rata de transfer energetic depinde puternic de nivelul dopajului cu  $Tb^{3+}$  și poate atinge 80% (la dopaj 10%) sau chiar 93% (la dopaj de 25%) [3].

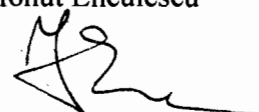
Sinteza luminoforilor de  $CeF_3$  nedopat și dopat cu  $Tb^{3+}$  (sau alți ioni de pământuri rare precum Eu sau Dy) s-a bazat pe diverse metode ce au avut ca scop obținerea de nanocristale luminescente (cu dimensiuni sub 10nm), controlul morfologiei, al dimensionalității și dispersabilității (în soluție apoasă) acestora. Una dintre cele mai folosite este metoda polioliol cu diferite variații experimentale, care conduce la precipitarea nanocristalelor de  $CeF_3$  pornind de la nitrați de ceriu și terbiu cu diferite surse de fluorinare ( $HF$ ,  $NH_4F$ ,  $NaF$ ) [2-6]. Sintezele bazate pe metoda polioliol enumerate mai sus prezintă o serie de dificultăți și complicații printre care (a) folosirea autoclavelor și a tratamentelor în atmosferă controlată de argon [2,5], (b) folosirea de acizi tari precum  $HF$  ca sursă de fluorinare [3,6], (c) folosirea de stabilizatori sau surfactanți organici pentru evitarea agregării și controlul morfologiei care pot interfera și influența negativ procesele de luminescență [2].



În prezenta invenție pentru prepararea luminoforului  $\text{CeF}_3$  și  $\text{CeF}_3$  dopat cu  $\text{Tb}^{3+}$  (8%) sub formă de pulbere fină nanocristalină se propune folosirea metodei precipitării chimice în condiții obișnuite de temperatură și atmosferă. Pentru atingerea unor performanțe ridicate ca luminofor, și anume luminescență intensă, pulberea nanocristalină este supusă calcinării la 400 °C. Metoda prezintă simplitate mare deoarece sinteza chimică are loc în atmosferă obișnuită și la temperatura camerei iar calcinarea se face în aer la o temperatură de 400 °C. Metoda asigură controlul compoziției cât și o bună omogenitate a reactanților la nivel molecular.

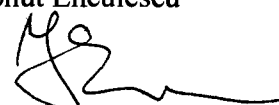
Potrivit invenției de față luminoforul nanocristalin  $\text{CeF}_3$  dopat cu  $\text{Tb}^{3+}$  se prepară folosind metoda precipitării chimice la temperatura camerei în atmosferă obișnuită folosind fluorură de amoniu ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) și în prezența solventului etilen glicol. În primul pas se prepară o soluție prin dizolvarea a 0.102g de fluorură de amoniu ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) în 10ml de etilen glicol. A doua soluție se prepară prin dizolvarea unui amestec de 0.3261g de azotat de ceriu și 0.0358g azotat de terbiu în 5ml de etilen glicol. Cea de a doua soluție se toarnă ușor prin picurare peste prima soluție și se agită în mod continuu la temperatura camerei. Amestecul nou format se agită pentru încă 1 minut și se observă formarea unei soluții coloidale alburii. Aceasta din urmă se centrifughează la 3000 rotații/minut timp de 5 minute iar nanoparticulele obținute se spală de mai multe ori cu etanol și apă deionizată și în final se usucă la 80 °C timp de 6h.

Măsurătorile de difracție de radiații X au confirmat prezența fazei nanocristaline de  $\text{CeF}_3$  (Figura 1) cu dimensiuni de sub 10nm în proba sintetizată și aproximativ 15 nm în urma calcinării. Imaginile de microscopie electronică SEM au confirmat dimensionalitatea redusă a nanocristelilor (de aproximativ 15-20nm) și o distribuție relativ omogenă a acestora (Figura 2) fără vizibile aglomerări. Spectrul de luminescență excitat în ultraviolet la 250nm arată benzile de luminescență în domeniul vizibil tipice ionului  $\text{Tb}^{3+}$  la 488 nm, 541nm și 583nm atribuite tranzițiilor de pe starea excitată  $^5\text{D}_4$  către stările  $^7\text{F}_{6,5,4}$  (Figura 3)



**Referinte**

- [1] Van Eijk CW (2001) Inorganic-scintillator development. Nucl Inst Methods Phys Res A: Accelerators, Spectrometers, Detectors Assoc Equip 460(1):1–14.
- [2] Chunguang Li, Feifei Li, Tao Li, Tianyu Bai, Long Wang, Zhan Shi and Shouhua Feng A facile synthesis and photoluminescence properties of water-dispersible RE<sup>3+</sup> doped CeF<sub>3</sub> nanocrystals and solid nanocomposites with polymers, Dalton Trans., 2012, 41, 4890
- [3] Sun Z, Li Y, Zhang X, Yao M, Ma L, Chen W. Luminescence and energy transfer in water soluble CeF<sub>3</sub> and CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanoparticles CeF<sub>3</sub> J Nanosci Nanotechnol. (2009) 9(11):6283-91.
- [4] Sayed FN, Grover V, Dubey KA, Sudarsan V, Tyagi AK (2011) Solid state white light emitting systems based on CeF<sub>3</sub>: RE<sup>3+</sup> nanoparticles and their composites with polymers. J Colloid Interface Sci 353(2):445–453.
- [5] Z. L. Wang, Z. W. Quan, P. Y. Jia, C. K. Lin, Y. Luo, Y. Chen, J. Fang, W. Zhou, C. J. O'Connor, J. Lin, A Facile Synthesis and Photoluminescent Properties of Redispersible CeF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, and CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>/LaF<sub>3</sub> (Core/Shell) Nanoparticles *Chem. Mater.* 2006, 18, 2030-2037
- [6] A.K. Singh, K.Kumar, S.B. Rai D. Kumar Upconversion studies on Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub> and CeF<sub>3</sub> phosphors: Enhanced near infrared emission, Solid State Communications Volume 169, September 2013, Pages 1-5



## REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a luminoforul  $CeF_3$  dopat cu  $Tb^{3+}$  sub formă de pulbere fină nanocristalină ce se realizează în mai multe etape distincte: obținerea compusului sub formă de pulbere uscată nanocristalină urmată în etapa a doua de calcinarea acestuia la  $400\text{ }^\circ\text{C}$  în aer ce conferă compusului rezultat proprietățile de luminofor.

2. Procedeu conform revendicării 1 caracterizat prin faptul că nanocristale de  $CeF_3$  dopate cu  $Tb^{3+}$  se obțin din amestecul a doua soluții: 0.102g de fluorură de amoniu ( $NH_4F$ ) în 10ml de etilen glicol și 0.3261g de azotat de ceriu cu 0.0358g azotat de terbiu în 5ml de etilen glicol.

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2 caracterizat prin aceea că amestecul de soluții se agită pentru încă 1 minut până la formarea unei soluții coloidale alburii.

4. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3 caracterizat prin aceea că amestecul de soluții se centrifughează până la izolarea nanoparticulelor coloidale.

5. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4 nanoparticulele coloidale obținute se spală cu etanol și apă deionizată; procedura se repetă de mai multe ori.

6. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4 și 5 caracterizat prin aceea că nanoparticulele coloidale obținute se usucă la  $80\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 6h.

7. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 și 6 caracterizat prin aceea pulbere nanocristalină uscată se calcinează la  $400\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 1h în aer.

Figuri:

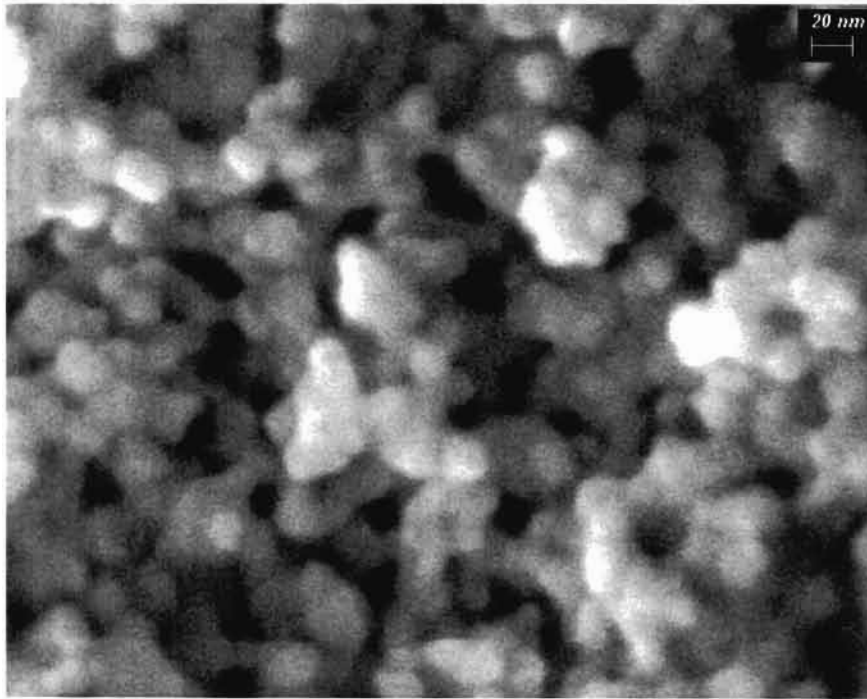


Figura 1. Imagini de microscopie electronica SEM înregistrate pe luminoforul  $\text{CeF}_3$  dopat cu  $\text{Tb}^{3+}$  (8%) uscat după calcinarea la  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

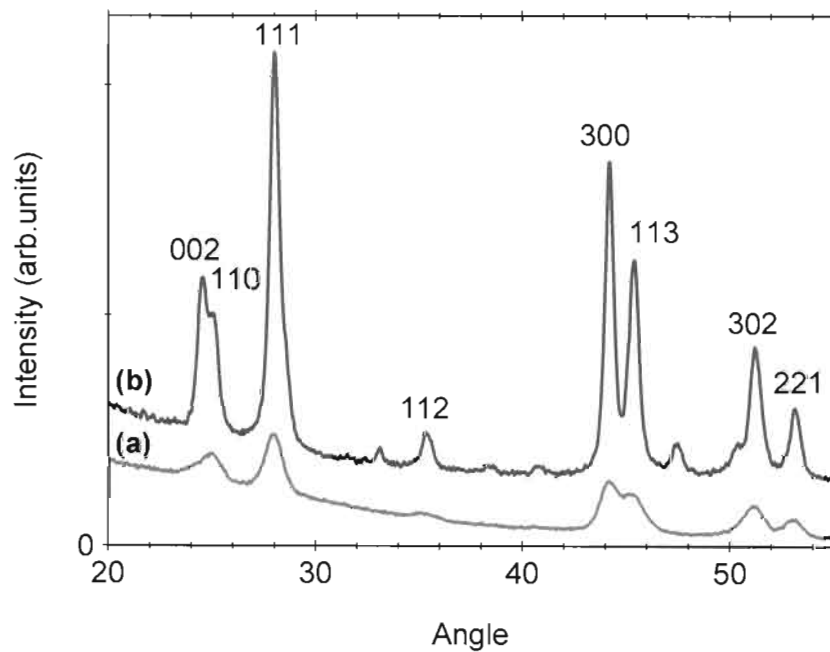


Figura 2. Difractogramele înregistrate pe luminoforul  $\text{CeF}_3$  dopat cu  $\text{Tb}^{3+}$ (8%) uscat, înainte de calcinare (curba a) și după calcinarea la 400 °C (curba b), împreună cu atribuirea maximelor conform fișei JCPDS 08-0045

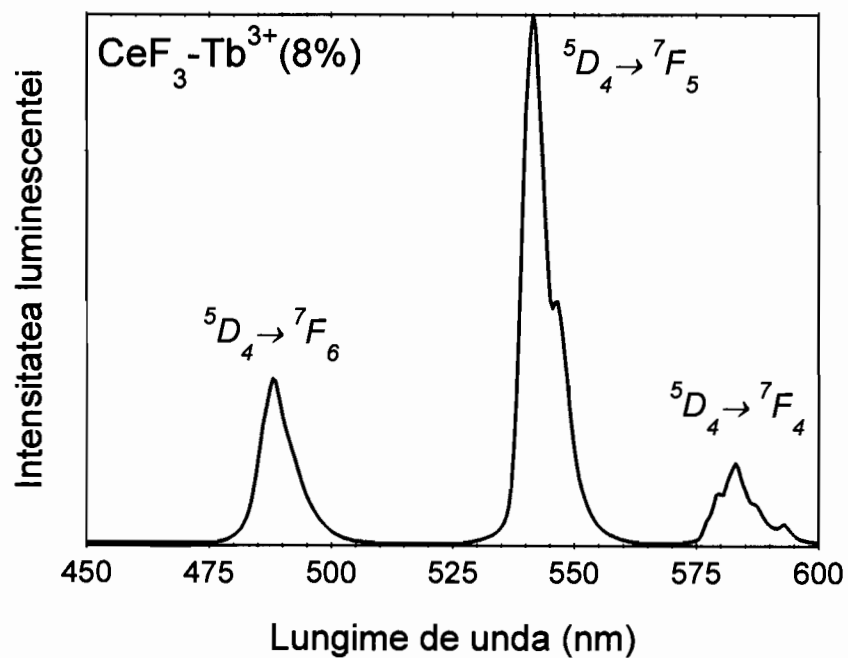


Figura 3. Spectrul de luminescență al luminoforului  $\text{CeF}_3$  dopat cu  $\text{Tb}^{3+}$ (8%) folosind lungimea de undă de excitare 250nm.