



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00622**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2022** BOPI nr. **9/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**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 CeF₃,
CeF₃:Tb³⁺, AND CeF₃:Tb³⁺/LaF₃
(CORE/SHELL) NANOPARTICLES", CHEM.
MATER. VOL. 18, PP. 2030-2037, 2006;
SUN Z., LI Y., ZHANG X., YAO M., MA L.,
CHEN W., "LUMINESCENCE AND
ENERGY TRANSFER IN WATER SOLUBLE
CeF₃ AND CeF₃:Tb³⁺ NANOPARTICLES
CeF₃",
J. NANOSCI NANOTECHNOL., VOL. 9(11),
PP. 6283-91, 2009**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A LUMINOFORULUI
NANOCRISTALIN CeF₃:Tb³⁺ CU PROPRIETĂȚI
LUMINESCENTE REMARCABILE SUB ACȚIUNEA
RADIAȚIILOR UV**



1 Inventția se referă la un procedeu de preparare a luminoforului CeF_3 dopat cu Tb^{3+}
sub formă de pulbere fină nanocristalină.

3 Sunt cunoscute din articolul "**A Facile Synthesis and Photoluminescent Properties
of Redispersible CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{LaF}_3$ (Core/Shell) Nanoparticles**"- **Z.
5 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., Chem. Mater. 2006, 18, 2030-2037** nanoparticulele CeF_3 și $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$
7 și $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{LaF}_3$ (miez/înveliș) care au fost preparate prin metoda poliului și au fost
caracterizate prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de transmisie (TEM),
9 spectre de fotoelectroni de raze X (XPS), spectre de absorbție UV-vis, spectre de
fotoluminescență (PL). Rezultatele XRD indică faptul ca nanoparticulele CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ și
11 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{LaF}_3$ obținute au cristalizat bine la 200°C în dietilen glicol (DEG) cu o structură
hexagonală. Imaginile TEM ilustreaza faptul că nanoparticulele CeF_3 și $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ sunt
13 sferice cu un diametru mediu de 7 nm, iar învelișului LaF_3 în jurul nanoparticulelor de miez
 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ a dus la o creștere a dimensiunii medii (11 nm) a nanoparticulelor, precum și la
15 o extindere a distribuției dimensiunilor acestora.

De asemenea, este cunoscută din articolul "**Luminescence and energy transfer in
17 water soluble CeF_3 and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanoparticles CeF_3 ", Sun Z., Li Y., Zhang X., Yao M.,
Ma L., Chen W., - J. Nanosci Nanotechnol., (2009), 9(11):6283-91 obținerea
19 nanoparticulelor CeF_3 și $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ și au fost studiate structura și proprietățile lor de
luminescență ceea ce indică faptul că au o structură hexagonală și o dimensiune medie de
21 aproximativ 10 nm eșantionul de soluție apoasă de CeF_3 NP are un vârf de emisie la 325,5
nm, există un transfer de energie de la Ce^{3+} la Tb^{3+} în nanoparticulele $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, iar rata
23 maximă de transfer de energie este estimată a fi de 93,2% la concentrația de Tb^{3+} de 25%.**

Cristalul de CeF_3 prezintă o structură hexagonală (grup spațial P3hc1 (D3d 4)) și cu
25 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
27 ionilor de pământuri rare. Cristalul nedopat are o importanță tehnologică deosebită din cauza
proprietăților scintilatoare: densitate mare, răspuns rapid, rezistent la radiații [Van Eijk C.W.
29 (2001) *Inorganic-scintillator development*. Nucl Inst. Methods Phys Res A:
Accelerators, Spectrometers, Detectors Assoc Equip 460(1): pag.1-14]. Pe lângă
31 aceasta CeF_3 prezintă o absorbție puternică în domeniul UV ce este datorată tranziției
permise 4f→5d ce asigură o eficiență crescută a transferului de energie de la matricea gazdă
33 (CeF_3) către unul sau mai mulți ioni activatori [Sun Z., Li Y., Zhang X., Yao M., Ma L., Chen
W., Luminescence and energy transfer in water soluble CeF_3 and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$
35 nanoparticles CeF_3 J. Nanosci Nanotechnol. (2009) 9(11):6283-91]. Această
caracteristică și-a găsit aplicații în domeniul luminoforilor surse de lumină bazate pe LED-uri
37 albe [Sayed F.N., Grover V., Dubey K.A., Sudarsan V., Tyagi A.K., (2011) Solid state
white light emitting systems based on $\text{CeF}_3:\text{RE}^{3+}$ nanoparticles and their composites
39 with polymers. J. Colloid Interface Sci 353(2): 445-453]. În particular, s-a observat că
schema de nivele energetice a Tb^{3+} permite un transfer energetic eficient dintre luminescență
41 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
43 energetic de la ionul sensibilizator Ce^{3+} la ionul activator Tb^{3+} intensifică emisia luminescență
specifică a Tb^{3+} . Rata de transfer energetic depinde puternic de nivelul dopajului cu Tb^{3+} și
45 poate atinge 80% (la dopaj 10%) sau chiar 93% (la dopaj de 25%).

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 10 nm), controlul morfologiei, al dimensionalității și dispersibilității (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). 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 [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_3 , $CeF_3:Tb^{3+}$, and $CeF_3:Tb^{3+}/LaF_3$ (Core/Shell) Nanoparticles Chem. Mater. 2006, 18, 2030-2037**], (b) folosirea de acizi tari precum HF ca sursă de fluorinare [A. K. Singh, K. Kumar, S. B. Rai, D. Kumar **Upconversion studies on Yb^{3+}/Er^{3+} doped CeO_2 and CeF_3 phosphors: Enhanced near infrared emission, Solid State Communications Volume 169, September 2013, Pages 1-5**] (c) folosirea de stabilizatori sau surfactanți organici pentru evitarea agregării și controlul morfologiei care pot interfera și influența negativ procesele de luminescență.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea luminoforului nanocristalin dopat cu terbiu (Tb^{3+}) prin metoda precipitării chimice în condiții obișnuite de temperatură și atmosferă.

Pentru prepararea luminoforului CeF_3 și CeF_3 dopat cu Tb^{3+} conform invenției sub formă de pulbere fină nanocristalină se utilizează metoda 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 $400^\circ C$. 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 $400^\circ C$. Metoda asigură controlul compoziției cât și o bună omogenitate a reactanților la nivel molecular.

Luminoforul nanocristalin CeF_3 dopat cu Tb^{3+} conform invenției se obține folosind metoda precipitării chimice la temperatura camerei în atmosferă obișnuită folosind fluorură de amoniu (NH_4F) și în prezența solventului etilen glicol. În primul pas se prepară o soluție prin dizolvarea a 0,102 g de fluorură de amoniu (NH_4F) în 10 ml de etilen glicol. A doua soluție se prepară prin dizolvarea unui amestec de 0,3261 g de azotat de ceriu și 0,0358 g azotat de terbiu în 5 ml 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 min și se observă formarea unei soluții coloidale alburii. Aceasta din urmă se centrifughează la 3000 rot/min timp de 5 min iar nanoparticulele obținute se spală de mai multe ori cu etanol și apă deionizată și în final se usucă la $80^\circ C$ timp de 6 h.

Măsurătorile de difracție de radiații X au confirmat prezența fazei nanocristaline de CeF_3 (fig. 1) cu dimensiuni de sub 10 nm în proba sintetizată și aproximativ 15 nm în urma calcinării. Imaginile de microscopie electronică SEM au confirmat dimensionalitatea redusă a nanocristelilor (de aproximativ 15-20 nm) și o distribuție relativ omogenă a acestora (fig. 2) fără vizibile aglomerări. Spectrul de luminescență excitat în ultraviolet la 250 nm arată benzile de luminescență în domeniul vizibil tipice ionului Tb^{3+} la 488 nm, 541 nm și 583 nm atribuite tranzițiilor de pe starea excitată 5D_4 către stările $^7F_{6,5,4}$ (fig. 3).

RO 133505 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a luminoforului CeF_3 dopat cu Tb^{3+} sub formă de pulbere fină nanocristalină, **caracterizat prin aceea că**, utilizează metoda precipitării chimice la temperatura camerei și cuprinde următoarele etape: se dizolvă fluorură de amoniu în etilen glicol, în care se toarnă o soluție preparată prin dizolvarea azotatului de ceriu cu azotat de terbiu în etilen glicol, sub agitare până la formarea unei soluții coloidale, se centrifughează la 3000 rot/min timp de 5 min rezultând nanoparticule coloidale care se spală cu etanol și apă deionizată, se usucă la $80^\circ C$ timp de 6 h și se calcinează la $400^\circ C$ ceea ce conferă compusului rezultat proprietățile de luminofor.

5

7

9

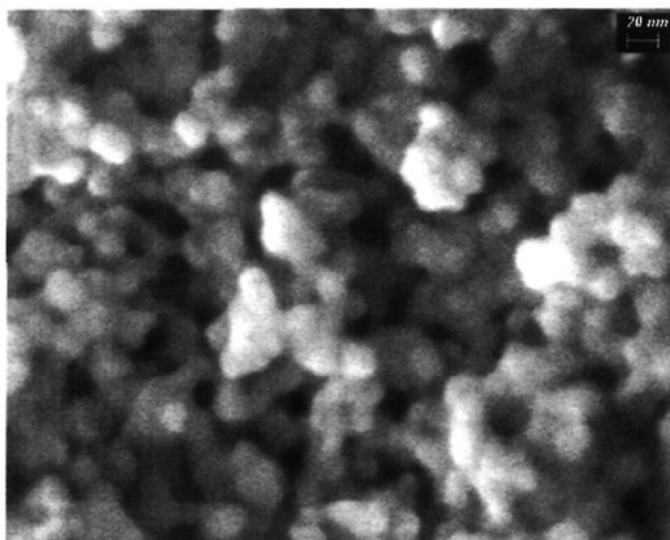


Fig. 1

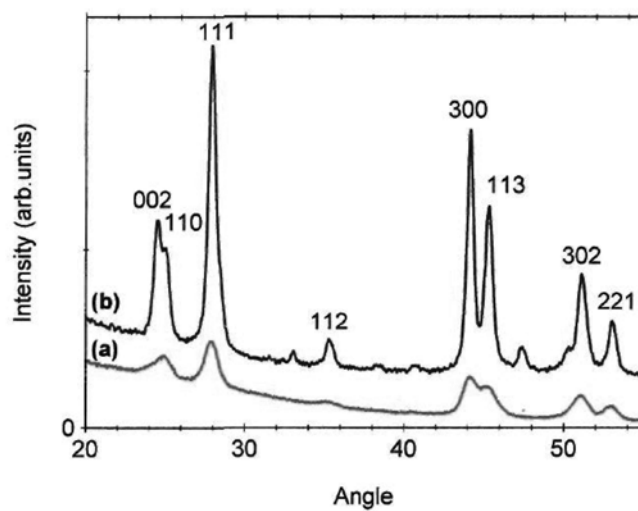


Fig. 2

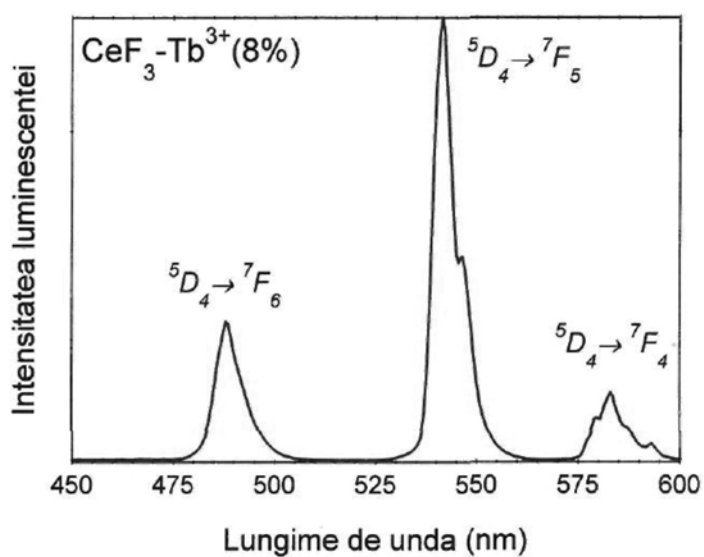


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 429/2022