



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00260**

(22) Data de depozit: **13/04/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/10/2019** BOPI nr. **10/2019**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,  
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,  
VOLUNTARI, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **ȚUCUREANU VASILICA,  
STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,  
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,  
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ȚÎNCU BIANCA CĂTĂLINA,  
SAT APĂ ASĂU, COMĂNEȘTI, BC, RO;**  
• **AVRAM MARIOARA, STR.FELEACU  
NR.19, BL.12 C, SC.3, AP.31, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A GRANATULUI DE ITRIU  
ȘI ALUMINIU DOPAT CU CERIU ȘI MODIFICAT  
CU NANOPARTICULE DE AUR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material fluorescent de tip YAG:Ce cu aplicații în optoelectronică și termometrie de înaltă puritate. Procedeu conform invenției constă în prepararea precursorului de fosfor în stare lichidă din azotați de Y:Al:Ce în raport molar de 3-3x:5:3x cu x=1-10%, o etapă de presinterizare la temperatura de 500°C, și două etape de sinterizare la 900°C, respectiv, 1000°C,

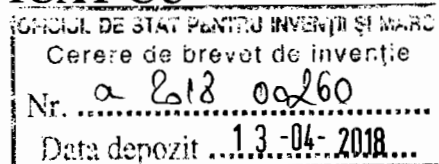
cu etape intermediare de ultrasonare a pulberilor sub un amestec de dimetilsulfoxid-etanol, și ancorarea *in situ* pe suprafața particulelor de YAG:Ce a nanoparticulelor de Au, rezultând un material cu proprietăți morfologice și optice îmbunătățite.

Revendicări: 2  
Figuri: 3



33

# PROCEDEU DE SINTEZĂ A GRANATULUI DE ITRIU ȘI ALUMINIU DOPAT CU CERIU ȘI MODIFICAT CU NANOPARTICULE DE AUR



Autori:

**Țucureanu Vasilica, Matei Alina, Țincu Bianca Cătălina, Avram Marioara**

## Descriere:

Invenția se referă la un procedeu pe cale umedă de obținere a fosforului de granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu ((Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> sau YAG:Ce) și modificarea suprafeței prin folosirea nanoparticulelor de aur. Funcționalizarea suprafeței de YAG:Ce are drept scop îmbunătățirea proprietăților morfologice și optice ale fosforului destinat aplicațiilor din domeniul optoelectronicii emise, ecranelor de protecție etc.

Granatul de itriu și aluminiu a căpătat un interes din ce în ce mai mare în ultimii 20 de ani ca urmare a folosirii fosforului ca matrice pentru realizarea de laseri (prin dopare cu ioni de Nd<sup>3+</sup> și Er<sup>3+</sup>, LED-urilor cu emisie de lumină albă (prin dopare cu ioni de Ce<sup>3+</sup>), ecrane de protecție etc. Se cunosc o largă varietate de metode pentru sinteza granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu în vederea integrării în aplicații din domeniul optoelectronicii emise. Cele mai cunoscute metode sunt: reacția în fază solidă (singura metoda aplicabilă la scară industrială), metodele de tip sol-gel (ex: metoda Pechini, sol-gel prin combustie etc), metode de (co)precipitare (clasică, hidrotermală, glicotermală, solvotermală), dry-spraying etc. În practică, s-a constatat că selecția metodei de obținere este deosebit de importantă, jucând un rol determinant în ceea ce privește proprietățile morfologice, structurale și optice. Tipul de proces utilizat fiind un factor determinant pentru forma, dimensiunea, distribuția, nivelul de aglomerare, omogenitate, puritate, inserția dopantului în matrice etc.

Se cunosc diferite procedee în fază solidă de obținere a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu, care în general presupun etape de tratamente termice îndelungate la temperaturi de peste 1600°C, în aer sau atmosferă controlată, și etape de mojarări succesive între principalii constituenți cu folosirea de diferite adaosuri (organice sau anorganice, ex: poliacrilat de amoniu, carboximetil celuloză, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> etc ) sau diferite



tipuri de tratamente suplimentare (ex: RF plasmă) în vederea scăderii temperaturii de sinterizare. Dezavantajele unor astfel de procedee sunt reprezentate de temperatura de proces prea mare, de prezența etapelor intermediare de mojarare și nu în ultimul rând de costul de producție ridicat. S-a găsit că anumite tipuri de adaosuri pot induce o deplasare spectrală către lungimi de undă mai mici conducând la o calitate inferioară a fosforului.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul unor randamente de reacție ridicate la temperaturi mai mici de sinterizare (de 1050°C în aer) și eliminarea posibilelor defecte de suprafață, datorate folosirii mojarări în mori de măcinare, prin introducerea ultrasonării în prezența solvenților organici DMSO și alcool etilic.

Se cunosc procedee pe cale umedă pentru obținerea precursorului de fosfor folosind precursori de tipul oxizilor, azotaților, alcoxizilor etc, împreună cu un agent de precipitare/chelare de tip acid oxalic, uree, acetil acetonă etc urmat de tratamente termice la temperaturi de peste 1000°C, în aer sau într-un mediu reducător (N<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>) sau folosind un flux de AlF<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> etc. Procedeele prezintă dezavantajul unor materiale fluorescente cu o tendință accentuată de aglomerare.

Procedeul conform invenției înlătură problema aglomerării prin modificarea suprafeței particulelor de YAG:Ce.

Se cunosc procedee de modificare a proprietăților optice prin substituția cationilor de itriu, aluminiu sau a oxigenului din YAG astfel (Y,A)<sub>3</sub>(Al,B)<sub>5</sub>(O,X)<sub>12</sub>:Ce, unde A sunt cationii de tipul Tb, Gd, Sm, La, Sr., Ba, Ca, Mg, care pot substitui ionii de Y, B sunt cationii de tipul Si, Ge, B, P, Ga, ce pot substitui ionii de aluminiu, iar X cationii de tipul F, Cl, N, S ce pot substitui oxigenul. De asemenea, se cunosc procedee de modificare a suprafeței în vederea ancorării de biomolecule sau a altor compuși, procedee care presupun introducerea de grupări Si-O la suprafața particulelor de YAG. În acest sens putându-se folosi 3-aminopropiltrimetoxisilan sau 3-mercaptopropil trimetoxisilan. Indiferent de procedeul de modificare a suprafeței s-a constatat menținerea tendinței de aglomerare a particulelelor de fosfor. Unii substituienți conduc la deplasări spectrale către lungimi de undă mai mici decât ale fosforului nemodificat, afectând proprietățile optice ale fosforului.



Aurul în stare naturală este considerat un metal inert pentru multe reacții chimice, dar prin nanostructurare devine un metal cu proprietăți unice, dintre care rezonanța plasmonică de suprafață localizată în domeniul vizibil și o mare capacitate de reflectare a radiației electromagnetice cu diferite lungimi de undă sunt caracteristici care stau la baza procedurii de modificare a proprietăților morfologice și optice ale fosforului. Conform invenției etapa de modificare a suprafeței fosforului cu nanoparticule de aur are la bază interacții de tip electrostatic între nanoparticulele de aur și particulele de fosfor. Procedul conform invenției are ca principal avantaj scăderea tendinței de aglomerare a particulelor de fosfor concomitent cu o deplasare spectrală către lungimi de undă mai mari decât ale fosforului îmbunătățind proprietățile optice ale YAG:Ce.

Procedul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Obținerea unor materiale fluorescente de tip YAG:Ce pentru aplicații în optoelectronică și termometrie de înaltă puritate în condiții avantajoase economic în principal datorită scăderii temperaturii de proces;
- Modificarea suprafeței YAG:Ce a condus la scăderea tendinței de aglomerare;
- Modificarea suprafeței YAG:Ce a condus la îmbunătățirea proprietăților luminescente prin deplasarea maximului de emisie către lungimi de undă mai mari.

Procedul conform invenției presupune parcurgerea etapelor: (i) obținerea precursorului de fosfor, (ii) tratamente termice și (iii) funcționalizarea cu nanoparticule de aur. Pentru obținerea granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu și modificarea suprafeței cu nanoparticule de aur, care face obiectul invenției, prezentăm rețeta tehnologică. Se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice (reactivi de puritate analitică): azotat de itriu ( $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ ), azotat de aluminiu ( $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ ), azotat de ceriu ( $Ce(NO_3)_3 \times 6H_2O$ ), uree ( $CO(NH_2)_2$ ), soluție de amoniac ( $NH_4OH$ ), bromură de cetil-trimetil-amoniu ( $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ , CTAB), dimetilsulfoxid (DMSO), etanol ( $C_2H_5OH$ ), apa deionizată (ADI).

#### (i) obținerea precursorului de fosfor

Procedul conform invenției presupune obținerea fosforului folosind ca surse de cationi ( $M^{3+}$ ) azotați într-un raport molar de Y:Al:Ce de  $3-3x:5:3x$  ( $x=1-10\%$ ). Parametrii de proces conform invenției sunt utilizați pentru obținerea a 1g fosfor de YAG:Ce.



Procedeul conform invenției presupune solubilizarea azotaților în ADI și formarea unei soluții de azotați de concentrație 50mM. Din uree se prepară o soluție de concentrație 0,2 M. Într-un pahar Berzelius se prepară 50 ml soluție de 10% DMSO în ADI (soluția este adusă la 60-70°C și agitată continuu) și se adaugă soluție amoniacală de 1M până la pH de 10-11. La această soluție se adaugă simultan soluția de azotați (30 ml) și soluția de uree (20 ml) cu o viteză de circa 3 ml/min. Procedeul conform invenției presupune adăugarea în etapa următoare a unei soluții de CTAB 1mM (10 ml) și continuarea agitării pentru încă 10 min. Având în vedere natura materiilor prime pentru favorizarea coprecipitării, procedeul conform invenției presupune aducerea pH-ului la 8-9 cu soluția amoniacală de 1M, soluție adăugată cu o viteză de 0,2 ml/min. Procedeul conform invenției presupune continuarea agitării, la 60-70°C în condiții de reflux timp de 3 ore, urmată de o etapă de maturare de minim 12 ore.

Precursorul astfel obținut este filtrat sub vid și spălat cu 50 ml soluție 1% DMSO în ADI.

**(ii) tratamente termice:**

Procedeul conform invenției presupune realizarea etapelor termice fără introducerea de gaze în cuptorul de calcinare, toate etapele termice se realizează în aer.

*Etapă de presinterizare*, conform invenției, presupune descompunerea azotaților și a compușilor organici prin încălzire foarte lentă de la 25°C și până la 500°C după cum urmează: (i) 25-250°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 5°C/min și menținerea timp de ore, urmată de (ii) creșterea temperaturii până la 500°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 7°C/min și menținerea timp de ore. Se oprește încălzirea cuptorului și se lasă să se răcească proba treptat, odată cu răcirea cuptorului. Procedeul conform invenției presupune adăugarea peste pulberea de fosfor astfel obținută a unui amestec de DMSO:Etanol=5:2, se agită amestecul prin ultrasonare timp de 2 ore. Raportul dintre pulberea de fosfor și amestecul de DMSO este de 1:5.

*Etapă de sinterizare 1* presupune încălzirea lentă a probei după cum urmează: (i) 25-250°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 7°C/min și menținerea timp de o oră, (ii) 250- 500°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 7°C/min și menținerea timp de o oră, urmată de (iii) creșterea temperaturii până la 900°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 5°C/min și menținerea timp de 6 ore. Se oprește încălzirea cuptorului și se lasă să se



răcească proba treptat, odată cu răcirea cuptorului. Procedul conform invenției presupune adăugarea peste pulberea de fosfor astfel obținută a unui amestec de DMSO:Etanol=5:2, se agită amestecul prin ultrasonare timp de 2 ore. Raportul dintre pulberea de fosfor și amestecul de DMSO este de 1:5.

Etapa de *sinterizare 2* presupune încălzirea lentă a probei după cum urmează: (i) 25-500°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 7°C/min și menținerea timp de o oră, (ii) creșterea temperaturii până la 900°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 5°C/min și menținerea timp de o oră, (iii) creșterea temperaturii până la 1000°C cu o viteză de încălzire a cuptorului de 5°C/min și menținerea timp de 8 ore. Se oprește încălzirea cuptorului și se lasă să se răcească proba treptat, odată cu răcirea cuptorului.

**(iii) funcționalizarea cu aur:**

Procedul conform invenției presupune ancorarea in situ a nanoparticulelor de aur la suprafața particulelor de fosfor. Funcționalizarea cu nanopartiule de aur conform invenției presupune folosirea unei soluții de acid cloroauric ( $\text{HAuCl}_4$ ) de concentrație 50mM, a unei soluții de citrat de sodiu ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ) de concentrație 50mM și a pulberii de fosfor de granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce) preparat anterior.

Conform invenției, *etapa de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafața YAG:Ce* presupune introducerea într-un pahar Berzelius a soluției de acid cloroauric și a pulberii de fosfor, într-un raport de 11:1. Se așează pe o plită preîncălzită și se aduce soluția la fierbere, se acoperă paharul și se lasă la fierbere 5 min.. Peste această soluție se adaugă citratul de sodiu în raport molar  $\text{HAuCl}_4$ :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$  de 1:8 și se lasă să fiarbă până soluția devine roșu rubiniu ca urmare a formării nanoparticulelor de aur. Procedul conține o etapă de *maturare*, care presupune oprirea încălzirii și lăsarea soluției să se răcească la temperatura camerei și menținerea agitarii la temperatura camerei pentru circa 24 ore. Îndepărtarea aurului neatașat la suprafața fosforului și a produșilor secundari de reacție se face prin diluare cu apă, centrifugare la 4500 rpm timp de 15 min., îndepărtarea prin decantare a unei părți din supernatant și redispersarea în apă (nu trebuie îndepărtată complet componenta lichidă). Se repetă de minim 5 ori succesiunea proceselor de diluare, centrifugare, decantare, redispersare. Nanoparticulele de YAG:Ce-Au rămân suspendate în apa în care s-a adăugat o soluția diluată de citrat de sodiu (1%) pentru stabilizarea



nanoparticulelor și evitarea aglomerării. Soluția astfel obținută se depozitează în frigider la 4°C.

Calitatea și compoziția granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu și funcționalizat cu nanoparticule de aur a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj (figura 1), difracție de raze X (figura 2) și spectrometrie de fotoluminescență (figura 3), unde s-a observat formarea unor nanoparticule cu diametru mai mic de 40 nm, cu tendință de aglomerare scăzută, lipsa impurităților și îmbunătățirea proprietăților luminescente ale granatului prin modificarea suprafeței.



## Revendicări:

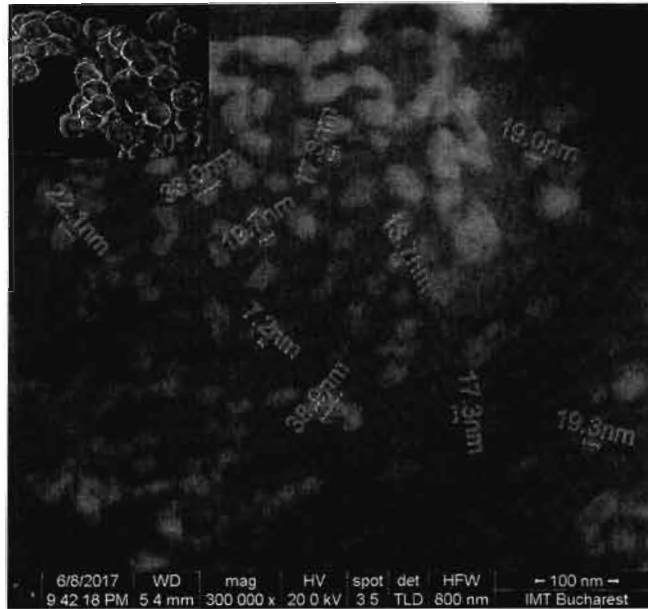
[1] Procedeul de sinteză a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce) și de modificare a suprafeței cu nanoparticule de aur, caracterizat prin aceea că procesul folosește ca materii prime de bază azotat de itriu, azotat de ceriu, azotat de aluminiu, uree, soluție amoniacală, dimetilsulfoxid, bromura de cetil-trimetil-amoniu care permit obținerea precursorului de fosfor în urma coprecipitării cationilor cu uree în prezență de DMSO și CTAB la pH bazic, maturării, filtrării, spălării cu soluție de dimetilsulfoxid în apă deionizată, urmat de etapa de presinterizare la 500°C și două etape de sinterizare la 900°C și respectiv 1000°C, cu etape intermediare de ultrasonare a pulberilor sub un amestec de dimetilsulfoxid:etanol și finalizat prin de ancorarea in-situ la suprafața fosforului a nanoparticulelor de aur folosind ca materii prime acid cloroauric, citrat de sodiu și YAG:Ce obținut după tratamentul termic la 1000°C;

[2] Compoziția soluției de modificare in situ a particulelor de YAG:Ce ce folosește ca materii prime o soluție de acid cloroauric de concentrație 50mM, o soluție de citrat de sodiu de concentrație 50mM și pulbere de fosfor de tip granat. Compoziția soluției de sinteză într-un raport molar de  $\text{HAuCl}_4$ : YAGCe = 11:1 și  $\text{HAuCl}_4$ :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$  de 1:8.

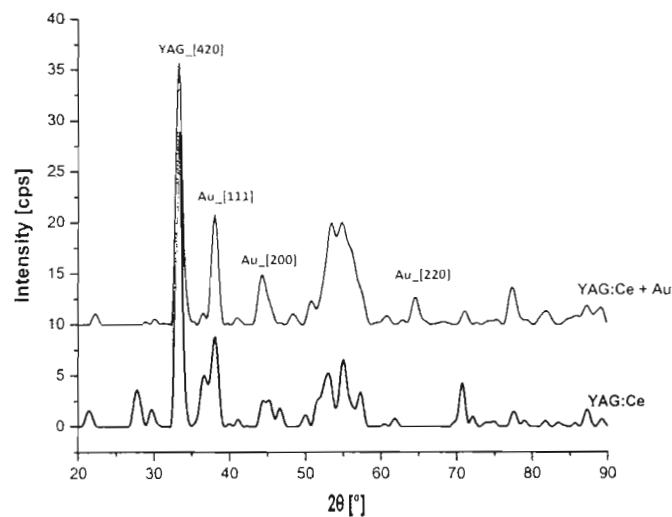




## Desene:

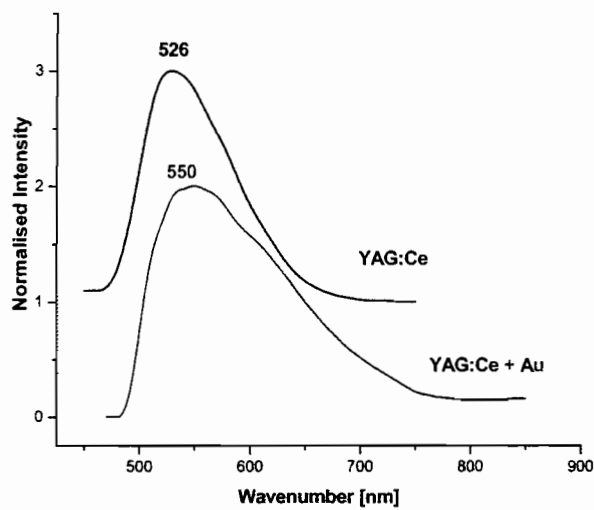


*Figura 1: Micrograficul SEM pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce cu suprafața modificată cu nanoparticule de aur (în medalion proba de YAG:Ce)*



*Figura 2: Micrograficele XRD pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce și una de YAG:Ce cu suprafața modificată cu nanoparticule de aur*





*Figura 3: Spectrele de fotoluminescență de emisie pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce și una de YAG:Ce cu suprafață modificată cu nanoparticule de aur*

