



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 01003

(22) Data de depozit: 29/11/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(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, 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

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A LUMINOFORULUI LiYF_4
DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE (Yb, Er) CU PROPRIETĂȚI
LUMINISCENTE SUB ACȚIUNEA RADIAȚIEI INFRAROȘII**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a luminoforului LiYF_4 dopat cu pământuri rare: Yb, Er cu proprietăți luminescente sub acțiunea radiației infraroșii. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că, într-o primă etapă, are loc reacția de precipitare a unui amestec de fluoruri de LiF și YF_3 sub formă de pulbere uscată nanocristalină, urmată de o a doua etapă de

reacție în stare solidă la temperaturi de 400..500°C, în aer, dintre fluorurile cristaline preparate, rezultând o pulbere nanocristalină de LiYF_4 dopat cu 1% Er^{3+} și 4% Yb^{3+} , având caracteristici luminescente de tip conversie superioară.

Revendicări: 7



**PROCEDEU DE OBTINERE A LUMINOFORULUI LiYF₄ DOPAT CU PAMANTURI
RARE (Yb, Er) CU PROPRIETATI LUMINESCENTE
SUB ACTIUNEA RADIATIEI INFRAROSII**

Mihail Secu, Corina-Elisabeta Secu

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRC Cerere de brevet de invenție Nr. <u>9 218 01003</u> Data depozit <u>29-11-2018</u>

Studiul proprietăților materialelor dopate cu pamanaturi rare ce prezinta proprietati luminescente în domeniul spectrului vizibil atunci cand sunt iluminate cu radiatie din doemniul infrarosu (NIR), numita luminescenta de tip conversie superioara (sau Anti-Stokes) este foarte important si util datorită multipolelor aplicatii în domenii variate: fotovoltaica (eficientizarea celulelor fotovoltaice [1]), bio-imagistica [2,3], componente optice pentru fotonica (de ex. ghiduri de unda sau amplificatori optici) [4], surse de lumine alba pe baza de LED-uri [5], termometrie. Mecanismul luminescentei de tip conversie superioara UC se bazează pe un transfer de energie foarte eficient între ionii de Yb³⁺ și Er³⁺ ce sunt separați spațial in rețeaua materialului. Absorbția fotonilor de lumină infraroșie de către ionii de Yb³⁺ este urmată de un proces de transfer de energie secvential către ionii de Er³⁺ vecini, urmat de emisia luminescenta caracteristica a acestora din urma in domeniul vizibil al spectrului. Materialele pe baza de fluoruri ce prezinta luminescenta de tip conversie superioara reprezinta o clasa importanta deoarece in general prezinta eficiente luminoase crescute fata de altele din cauza energie mici a fononilor rețelei.

Dintre fluorurile complexe, ternare LiYF₄ (grupul scheelit tetragonic (CaWO₄)) [6] prezintă caracteristici luminescente de tip conversie superioara foarte bune, stabilitate termica si chimica și grad ridicat de substituire a ionilor de ytriu cu ioni trivalenți RE (datorită dimensiunilor lor similare) fără a afecta puternic structura rețelei. Din acest motiv exista un interes crescut pentru gasirea de noi metode de sinteza a nanocristalelor de LiYF₄ dopate cu RE, mai usoare si mai controlabile. Sinteza luminoforilor pe baza de nanocrystale de LiYF₄ dopati cu pamanturi rare precum Er, Tm, Ho si Yb 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 [6-12].

Multe din metodele enumerate mai sus prezintă o serie de dificultăți și complicații legate mai ales de folosirea compusilor organici (precursori, stabilizatori sau surfactanți): (a) sintezele



au loc în atmosferă controlată inertă (b) producerea de compusi toxici în decursul calcinării ce necesită ventilarea. (c) tratamente termice în autoclave. Nu în ultimul rând folosirea de stabilizatori sau surfactanți organici pentru evitarea agregării și controlul morfologiei poate interfera și influența negativ procesele de luminescență

În prezenta invenție pentru prepararea luminoforului LiYF_4 dopat cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+} (4%) sub formă de pulbere fină nanocristalină se propune folosirea metodei reacției în stare solidă dintre fluorurile nanocristaline rezultate în urma precipitării chimice simultane și locale.

Potrivit invenției de față luminoforul LiYF_4 dopat cu Yb^{3+} și Er^{3+} sub formă de pulbere nanocristalină se prepară folosind reacția în stare solidă la temperaturi relativ scăzute de 400-500 °C dintre fluorurile nanocristaline de LiF și YF_3 obținute în urma metoda precipitării chimice locale și simultane la temperatura camerei, folosind fluorură de amoniu (NH_4F) și în prezența solventului etilen glicol.

Metoda prezintă simplitate și controlabilitate mare deoarece reacțiile de precipitare chimică ale fluorurilor au loc în condiții obișnuite de temperatură și atmosferă iar reacția în stare solidă se face în aer la o temperatură de 400-500 °C mult mai mică decât cea necesară în cazul aceleiași reacții folosind pulberi microcristaline, de aprox. 700°C. Reacțiile de precipitare ale compusilor parteneri din reacția în stare solidă au loc simultan și local și astfel se asigură contactul strans între particulele rezultate ce este esențial pentru reacția în stare solidă. Metoda asigură controlul compoziției cât și o bună omogenitate a reactanților la nivel molecular și o bună cristalinitate a compusului final.

În prima etapă se prepară o soluție prin dizolvarea a 0.102g de fluorură de amoniu (NH_4F) în 10ml de etilen glicol. A doua soluție se prepară prin dizolvarea unui amestec de 0.1034g de azotat de litiu, 0.1915 azotat de ytriu, 0.0072 azotat de yterbiu și 0.0022g azotat de erbiu 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 și se obține un gel. Acesta din urmă se spală de mai multe ori cu etanol și apă deionizată, se usucă la 80 °C timp de 6h și în final se obține un amestecul de pulberi nanocristaline (LiF și YF_3). În a doua etapă are loc are loc reacția în stare solidă dintre pulberile nanocristaline prezente în amestec, la temperaturi relativ scăzute de 400-500 °C.



Măsurătorile de difracție de radiații X au confirmat prezența dominantă a fazei nanocristaline de LiYF_4 (Figura 1) cu dimensiuni ale nanoparticulelor de aprox 100 nm.

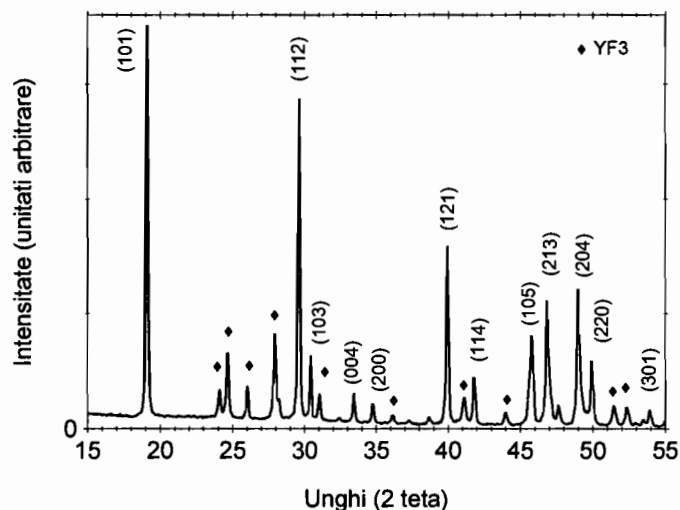


Figura 1. Difractograma înregistrată pe luminoforul LiYF_4 dopat cu Er^{3+} (1%), Yb^{3+} (4%) împreună cu atribuirea maximelor conform fișei JCPDS 081-2254.

Spectrul de luminescență excitat cu radiație laser la 976 nm arată benzile de luminescență în domeniul vizibil tipice ionului Er^{3+} la 525-550 nm și 650-670 nm atribuite tranzițiilor de pe stările excitate (${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$) și ${}^4F_{9/2}$ către starea fundamentală ${}^4I_{15/2}$ (Figura 2).

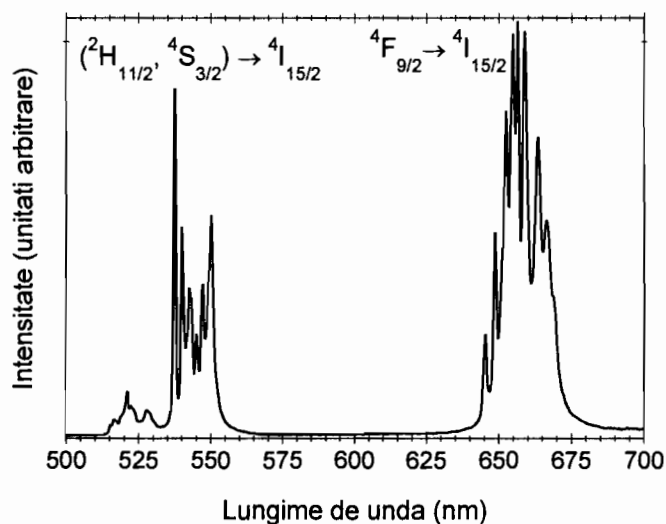


Figura 2. Spectrul de luminescență de tip conversie superioară al luminoforului LiYF_4 dopat cu Er^{3+} (1%), Yb^{3+} (4%) folosind radiație laser cu lungimea de undă de excitație 976 nm împreună cu atribuirea tranzițiilor observate.



Referinte

- [1] J. de Wild, A. Meijerink, J.K. Rath, W.G.J.H.M. van Sark, R.E.I. Schropp, Upconverter solar cells: materials and applications, *Energy Environ Sci* 4 (2011) 4835–4848.
- [2] G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen, Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics, *Chem Rev* 114 (2014) 5161–5214.
- [3] M.V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, U.J. Krull, Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: a review, *Anal Chim Acta* 832 (2014) 1–33
- [4] M.F. Joubert, A. Remillieux, B. Jacquier, J. Mugnier, B. Boulard, O. Perrot, C. Jacoboni, Infrared to visible conversion in rare-earth-doped planar waveguides, *J Non-Cryst Solids* 184 (1995) 341–345
- [5] Venkataramanan Mahalingam, Francesca Mangiarini, Fiorenzo Vetrone, Vemula Venkatramu, Marco Bettinelli, Adolfo Speghini and John A. Capobianco Bright White Upconversion Emission from $Tm^{3+}/Yb^{3+}/Er^{3+}$ -Doped $Lu_3Ga_5O_{12}$ Nanocrystals *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (46), pp 17745–17749
- [6] Ya-Ping Du, Ya-Wen Zhang, Ling-Dong Sun, Chun-Hua Yan, Optically active uniform potassium and lithium rare earth fluoride nanocrystals derived from Dalton Trans. (2009) 8574–8581.
- [7] Juan Wang, Feng Wang, Jun Xu, Yong Wang, Yongsheng Liu, Xueyuan Chen, Hongyu Chen, Xiaogang Liu, Lanthanide-doped $LiYF_4$ nanoparticles: synthesis and multicolor upconversion tuning, *C. R. Chim.* 13 (2010) 731–736.
- [8] Liming Zhang, Zhixin Wang, Zhuoxuan Lu, Kai Xia, Yan Deng, Song Li, Chuanxiang Zhang, Yuanfu Huang, Nongyue He, Synthesis of $LiYF_4:Yb, Er$ upconversion nanoparticles and its fluorescence properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 4710–4713.
- [9] Xiaojie Xue, Shinya Uechi, Rajanish N. Tiwari, Zhongchao Duan, Meisong Liao, Masamichi Yoshimura, Takenobu Suzuki, Yasutake Ohishi, Size-dependent upconversion luminescence and quenching mechanism of $LiYF_4: Er^{3+}/Yb^{3+}$ nanocrystals with oleate ligand adsorbed, *Opt. Mater. Express* 3 (7) (2013) 989–999.
- [10] Dan Zhang, Gejihu De, Lu Zi, Yueshan Xu and Songtao Liu Controlled synthesis and upconversion luminescence properties of $LiYF_4:Yb_{0.2}Er_{0.02}$ nanoparticles *Materials Research Express*, Volume 3, Number 7 (2016)



[11] A-RaHong, Su Yeon Kim, So-Hye Cho Kwangyeol Lee, Ho Seong Jang Facile synthesis of multicolor tunable ultrasmall $\text{LiYF}_4:\text{Yb,Tm,Er}/\text{LiGdF}_4$ core/shell upconversion nanophosphors with sub-10 nm size, *Dyes and Pigments*, 139, 831-838, (2017)

[12] Shu-Nan Shan, Xiu-Ying Wang and Neng-Qin Jia Synthesis of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion nanoparticles in normal microemulsions *Nanoscale Research Letters* 2011 **6**:539



REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a luminoforului LiYF_4 dopat cu pamanturi rare (Er^{3+} (1%), Yb^{3+} (4%)) sub forma pulbere nanocristalină ce se realizează în mai multe etape distincte: obținerea unui amestec de fluoruri de LiF și YF_3 sub formă de pulbere uscată nanocristalină urmată în etapa a doua de reacția în stare solidă la 450°C în aer ce conduce la formarea luminoforului cu proprietăți de luminescență.

2. Procedeu conform revendicării 1 caracterizat prin faptul că nanoparticule de YF_3 și LiF se obțin din amestecul a doua soluții: 0.102g de fluorură de amoniu (NH_4F) în 10ml de etilen glicol și 0.1034g de azotat de litiu, 0.1915 azotat de ytriu, 0.0072 azotat de yterbiu și 0.0022g azotat de erbiu 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 amestecul de 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 amestecul de nanoparticule coloidale obținute se usucă la 80°C timp de 6h.

7. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 și 6 caracterizat prin aceea amestecul de amestecul de nanoparticule de YF_3 și LiF se calcinează la 450°C timp de 1h în aer.

