



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 01003**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/10/2022** BOPI nr. **10/2022**

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

(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:
**XINYANG HUANG, "SYNTHESIS IN
NH₄NO₃ FLUX AND ABNORMAL
UPCONVERSION OF LiYF₄:Er₃₊/Yb₃₊
MICROCRYSTALS", ISSUE 11, VOL. 4,
PP. 2381-2391, 2014; DAN ZHANG,
GEJIHU DE, LU ZI, YUESHAN XU AND
SONGTAO LIU, "CONTROLLED
SYNTHESIS AND UPCONVERSION
LUMINESCENCE PROPERTIES OF
LiYF₄:Yb_{0.2}Er_{0.02} NANOPARTICLES",
MATER. RES. EXPRESS, VOL. 3, 2016;
CN 103205255 A**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A LUMINOFORULUI LiYF₄
DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE (Yb, Er) SUB FORMĂ
DE PULBERE NANOCRISTALINĂ CU PROPRIETĂȚI
LUMINESCENTE SUB ACȚIUNEA RADIAȚIILOR INFRAROȘII**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a luminoforului LiYF_4 dopat cu
2 pământuri rare Er, Yb sub formă de pulbere nanocristalină cu proprietăți luminescente sub
3 acțiunea radiațiilor infraroșii.

4 Studiul proprietăților materialelor dopate cu pământuri rare ce prezintă proprietăți
5 luminescente în domeniul spectrului vizibil atunci când sunt iluminate cu radiație din
6 domeniul infraroșu (NIR), numită luminescență de tip conversie superioară (sau Anti-Stokes)
7 este foarte important și util datorită multiplelor aplicații în domenii variate: fotovoltaică
8 (eficientizarea celulelor fotovoltaice [J. de Wild, A. Meijerink, J. K. Rath, W.G.J.H.M. van
9 Sark, R.E.I. Schropp, *Upconverter solar cells: materials and applications*, *Energy*
10 *Environ Sci*, 4 (2011), 4835-4848], bio-imagistică [G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, X. Chen,
11 *Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics*,
12 *Chem. Rev.*, 114, (2014), 5161-5214], M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, U.J. Krull,
13 *Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and*
14 *bioimaging: a review*, *Anal Chim Acta*, 832, (2014), 1-33], componente optice pentru
15 fonică (de exemplu: ghiduri de undă sau amplificatori optici) [M.F. Joubert, A. Remillieux,
16 B. Jacquier, J. Mugnier, B. Boulard, O. Perrot, C. Jacoboni, *Infrared to visible*
17 *conversion in rare-earth-doped planar waveguides*, *J. Non-Cryst Solids*, 184, (1995),
18 341-345], surse de lumină albă pe bază de LED-uri [Venkataramanan Mahalingam,
19 Francesca Mangiarini, Fiorenzo Vetrone, Vemula Venkatramu, Marco Bettinelli, Adolfo
20 Speghini and John A. Capobianco *Bright White Upconversion Emission from*
21 *Tm³⁺/Yb³⁺/Er³⁺ - Doped Lu₃Ga₅O₁₂ Nanocrystals* *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (46), pp.
22 17745-17749], termometrie. Mecanismul luminescenței de tip conversie superioară UC se
23 bazează pe un transfer de energie foarte eficient între ionii de Yb^{3+} și Er^{3+} ce sunt separați
24 spațial în rețeaua materialului. Absorbția fotonilor de lumină infraroșie de către ionii de Yb^{3+}
25 este urmată de un proces de transfer de energie secvențial către ionii de Er^{3+} vecini, urmat
26 de emisia luminescența caracteristică a acestora din urmă în domeniul vizibil al spectrului.
27 Materialele pe bază de fluoruri ce prezintă luminescență de tip conversie superioară repre-
28 zintă o clasă importantă deoarece în general prezintă eficiențe luminoase crescute față de
29 altele din cauza energiei mici a fotonilor rețelei.

30 Dintre fluorurile complexe, ternare LiYF_4 (grupul scheelit tetragonic (CaWC_4)) [Ya-
31 Ping Du, Ya-Wen Zhang, Ling-Dong Sun, Chun-Hua Yan, *Optically active uniform*
32 *potassium and lithium rare earth fluoride nanocrystals derived from Dalton Trans.*
33 (2009), 8574-8581] prezintă caracteristici luminescente de tip conversie superioară foarte
34 bune, stabilitate termică și chimică și grad ridicat de substituție a ionilor de ytriu cu ioni
35 trivalenți RE (datorită dimensiunilor lor similare) fără a afecta puternic structura rețelei. Din
36 acest motiv există un interes crescut pentru găsirea de noi metode de sinteză a
37 nanocristalelor de LiYF_4 dopate cu RE, mai ușoare și mai controlabile. Sinteza luminoforilor
38 pe bază de nanocristale de LiYF_4 dopați cu pământuri rare precum Er, Tm, Ho și Yb s-a
39 bazat pe diverse metode ce au avut ca scop obținerea de nanocristale luminescente (cu
40 dimensiuni sub 10 nm), controlul morfologiei, al dimensionalității și dispersibilității (în soluție
41 apoasă) acestora [Ya-Ping Du, Ya-Wen Zhang, Ling-Dong Sun, Chun-Hua Yan, *Optically*
42 *active uniform potassium and lithium rare earth fluoride nanocrystals derived from*
43 *Dalton Trans.* (2009), 8574-8581.-12, Juan Wang, Feng Wang, Jun Xu, Yong Wang,
44 Yongsheng Liu, Xueyuan Chen, Hongyu Chen, Xiaogang Liu, *Lanthanide-doped LiYF₄*
45 *nanoparticles: synthesis and multicolor upconversion tuning*, *C. R. Chim.*, 13, (2010),
46 731-736, Liming Zhang, Zhixin Wang, Zhuoxuan Lu, Kai Xia, Yan Deng, Song Li,
47 Chuanxiang Zhang, Yuanfu Huang, Nongyue He, *Synthesis of LiYF₄:Yb, Er*

upconversion nanoparticles and its fluorescence properties, J. Nanosci. Nanotechnol. 14, (2014), 4710-4713, 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 LiYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystals with oleate ligand adsorbed*, Opt. Mater. Express, 3(7), (2013), 989-999, Dan Zhang, Gejihu De, Lu Zi, Yueshan Xu and Songtao Liu, *Controlled synthesis and upconversion luminescence properties of LiYF₄:Yb_{0,2}Er_{0,02} nanoparticles*, Materials Research Express, Vol. 3, Number 7 (2016), A-RaHong, Su Yeon Kim, So-Hye Cho Kwangyeol Lee, Ho Seong Jang, *Facile synthesis of multicolor tunable ultrasmall LiYF₄:Yb, Tm, Er/LiGdF₄ core/shell upconversion nanophosphors with sub-10 nm size*, Dyes and Pigments, 139, 831-838, (2017), Shu-NanShan, Xiu-Ying Wang and Neng-Qin Jia, *Synthesis of NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ upconversion nanoparticles in normal microemulsions*, Nanoscale Research Letters 2011, 6:539].

Multe din metodele enumerate mai sus prezintă o serie de dificultăți și complicații legate mai ales de folosirea compușilor organici (precursori, stabilizatori sau surfactanți): (a) sintezele au loc în atmosferă controlată inertă (b) producerea de compuși 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.

Se cunoaște din articolul **Xinyang Huang, *Synthesis in NH₄NO₃ flux and abnormal upconversion of LiYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ microcrystals*, Vol. 4, Issue 11, pp. 2381-2391 (2014)** obținerea de nano-micromaterialele cu proprietăți optice. Pulberile LiNO₃, NH₄NO₃, Y(NO₃)₃, Yb(NO₃)₃, Er(NO₃)₃ și NH₄F au fost utilizate pentru a sintetiza cristale LiYF₄ dopate cu Er³⁺, Yb³⁺. Toate pulberile menționate au fost utilizate ca flux pentru prepararea cristalelor Er³⁺:Yb³⁺:LiYF₄. Acestea au fost bine amestecate iar amestecurile au fost puse în creuzete cu capacitate de 15 ml. După ce capacele au fost închise ermetic, creuzetele au fost introduse într-un cuptor. Rezervorul etanș a fost încălzit la temperatura de 160...250°C și ținut pentru diferite perioade într-un cuptor și apoi răcit la temperatura camerei în mod natural. După ce au fost spălate de mai multe ori cu apă deionizată și etanol, precipitatele au fost uscate la 70°C timp de 12 h în vid. Nano-micromaterialele obținute au proprietăți optice caracteristice, și pot fi utilizate ca și componente optice pentru fonică, termometrie sau la eficientizarea celulelor fotovoltaice.

Din articolul **Dan Zhang, Gejihu De, Lu Zi, Yueshan Xu and Songtao Liu, *Controlled synthesis and upconversion luminescence properties of LiYF₄:Yb_{0,2}Er_{0,02} nanoparticles*, Mater. Res. Express, 3, (2016), 075005** se cunoaște un procedeu de obținere de nanoparticule de YF₄:Yb_{0,2}Er_{0,02} care au fost obținute în urma unei metode de sinteză. O anumită cantitate de Y₂O₃ (78%), Yb₂O₃ (20%) și Er₂O₃ (2%) a fost adăugată conținând o cantitate de CF₃COOH și apă deionizată suficientă. Această soluție a fost agitată la 80°C și ținută în izolare timp de 12 h. Apoi precursorii solizi Re(CF₃COO)₃ (Re = Y, Yb, Er) au fost obținuți prin încălzire uscată la 60°C. Acești Re(CF₃COO)₃ și LiF au fost adăugați într-un sistem solvent (15 ml OA/15 ml ODE sau 7,5 ml OA/7,5 ml OM/15 ml ODE) și mixați corespunzător pentru a forma o soluție de culoare galbenă transparentă. Soluția a fost încălzită la 110°C pentru a îndepărta apa și oxigenul prin degazare sub vid timp de 1 h. Apoi, temperatura soluției a fost crescută la 310°C și menținută timp de 1 h, 1,5 h sau 2 h sub flux de argon. Când temperatura s-a răcit la 180°C, se adaugă 15 ml ODE în amestec. Apoi a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei. Amestecul rezultat a fost purificat și centrifugat cu ciclohexan/etanol de mai multe ori. Nanoparticulele solide au fost uscate 12 h la 60°C, rezultând un produs cu proprietăți luminescente.

RO 133837 B1

1 Din documentul de brevet **CN 103205255 A** se cunoaște o metodă pentru prepararea
2 unei pelicule de luminescență cu conversie ascendentă care conține LiYF_4 dopat cu
3 pământuri rare cu utilizarea unei soluții de trifluoracetat. Metoda cuprinde un proces de
4 preparare a soluției, un proces de preparare și uscare a filmului din gel și un proces de
5 tratare termică a filmului obținut. Metoda cuprinde următoarele etape: utilizarea unei anumite
6 cantități de acid trifluoracetic (TFA) ca reactant pentru dizolvarea acetatului de litiu, acetatului
7 de ytriu, acetatului de yterbiu și acetatului de erbiu în metanol pentru a forma o soluție de
8 TFA cu performanțe stabile și o bună formare de peliculă-film; folosind soluția preparată în
9 etapa 1 ca soluție precursor se prepară un film-gel pe un anumit substrat care se usucă în
10 aer; efectuarea unui tratament termic la o anumită temperatură pentru a se obține filmul alb
11 LiYF_4 având proprietăți ridicate de luminescență.

12 În prezenta invenție pentru prepararea luminoforului LiYF_4 dopat cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+}
13 (4%) sub formă de pulbere fină nanocristalină se propune folosirea metodei reacției în stare
14 solidă dintre fluorurile nanocristaline rezultate în urma precipitării chimice simultane și locale.

15 Potrivit invenției de față luminoforul LiYF_4 dopat cu Yb^{3+} și Er^{3+} sub formă de pulbere
16 nanocristalină se prepară folosind reacția în stare solidă la temperaturi relativ scăzute de
17 $400\text{...}500^\circ\text{C}$ dintre fluorurile nanocristaline de LiF și YF_3 obținute în urma metodei precipitării
18 chimice locale și simultane la temperatura camerei, folosind fluorură de amoniu (NH_4F) și în
19 prezența solventului etilen glicol.

20 Metoda prezintă simplitate și controlabilitate mare deoarece reacțiile de precipitare
21 chimică ale fluorurilor au loc în condiții obișnuite de temperatură și atmosferă iar reacția în
22 stare solidă se face în aer la o temperatură de $400\text{...}500^\circ\text{C}$ mult mai mică decât cea nece-
23 sară în cazul aceleiași reacții folosind pulberi microcristaline, de aproximativ 700°C . Reacțiile
24 de precipitare ale compușilor parteneri din reacția în stare solidă au loc simultan și local și
25 astfel se asigură contactul strâns între particulele rezultate ce este esențial pentru reacția
26 în stare solidă. Metoda asigură controlul compoziției cât și o bună omogenitate a reactanților
27 la nivel molecular și o bună cristalinitate a compusului final.

28 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui luminofor cu
29 caracteristici luminescente de tip conversie superioară.

30 Procedeu de preparare a luminoforului LiYF_4 dopat cu pământuri rare Er, Yb sub
31 formă de pulbere nanocristalină cu proprietăți luminescente sub acțiunea radiațiilor infraroșii
32 înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că se realizează în mai multe etape: obținerea
33 unui amestec de fluoruri de LiF și YF_3 din amestecul a două soluții de 0,102 g de fluorură de
34 amoniu NH_4F în 10 ml de etilen glicol și 0,1034 g de azotat de litiu, 0,1915 azotat de ytriu,
35 0,0072 azotat de yterbiu și 0,0022 g azotat de erbiu în 5ml de etilen glicol, agitarea soluțiilor
36 pentru încă 1 min până la formarea unei soluții coloidale alburii, centrifugarea acestora până
37 la izolarea nanoparticulelor coloidale, spălarea amestecului de nanoparticule coloidale cu
38 etanol și apă deionizată de mai multe ori, uscarea amestecului la 80°C timp de 6 h,
39 calcinarea la 450°C timp de 1h în aer, rezultând un luminofor cu proprietăți de luminescență.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

40 În prima etapă se prepară o soluție prin dizolvarea a 0,102 g de fluorură de amoniu
41 (NH_4F) în 10 ml de etilen glicol. A doua soluție se prepară prin dizolvarea unui amestec de
42 0,1034 g de azotat de litiu, 0,1915 azotat de ytriu, 0,0072 azotat de yterbiu și 0,0022 g azotat
43 de erbiu în 5 ml de etilen glicol. Cea de a doua soluție se toarnă ușor prin picurare peste
44 prima soluție și se agită în mod continuu la temperatura camerei. Amestecul nou format se
45 agită pentru încă 1 min și se observă formarea unei soluții coloidale alburii. Aceasta din urmă
46 se centrifughează la 3000 rot/min timp de 5 min și se obține un gel. Acesta din urmă se spală
47

RO 133837 B1

- de mai multe ori cu etanol și apă deionizată, se usucă la 80°C timp de 6 h și în final se obține un amestec de pulberi nanocristaline (LiF și YF₃). În a doua etapă are loc reacția în stare solidă dintre pulberile nanocristaline prezente în amestec, la temperaturi relativ scăzute de 400...500°C. 1 3
- Măsurătorile de difracție de radiații X au confirmat prezența dominantă a fazei nanocristaline de UYF₄ (fig. 1) cu dimensiuni ale nanoparticulelor de aproximativ 100 nm. 5
- Spectrul de luminescență excitat cu radiație laser la 976 nm arată benzile de luminescență în domeniul vizibil tipice ionului Er³⁺ 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} (fig. 2). 7 9

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a luminoforului LiYF_4 dopat cu pământuri rare Er, Yb sub formă de pulbere nanocristalină cu proprietăți luminescente sub acțiunea radiațiilor infraroșii

5

caracterizat prin aceea că se realizează în mai multe etape: obținerea unui amestec de fluoruri de LiF și YF_3 din amestecul a două soluții de 0,102 g de fluorură de amoniu NH_4F în

7

10 ml de etilen glicol și 0,1034 g de azotat de litiu, 0,1915 azotat de ytriu, 0,0072 azotat de yterbiu și 0,0022 g azotat de erbiu în 5 ml de etilen glicol, agitarea soluțiilor pentru încă 1 min

9

până la formarea unei soluții coloidale alburii, centrifugarea acestora până la izolarea nanoparticulelor coloidale, spălarea amestecului de nanoparticule coloidale cu etanol și apă

11

deionizată de mai multe ori, uscarea amestecului la 80°C timp de 6 h, calcinarea la 450°C timp de 1 h în aer, rezultând un luminofor cu proprietăți de luminescență.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 476/2022