



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00129

(22) Data de depozit: 16/03/2022

(41) Data publicării cererii:
29/09/2023 BOPI nr. 9/2023

(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) CERAMICI VITROASE SILICATICE TRANSPARENTE
ȘI LUMINESCENTE CU NANOCRISTALE DE $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$
DISPERSATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material luminofor vitroceramic silicatic cu nanocristale de $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$. Procedeu, conform invenției constă în etapele: preparare a unui xerogel prin amestecarea unei prime soluții din tetraetoxisilan, alcool etilic, apă distilată, respectiv, o a doua soluție din acetat de calciu, acetat de europiu hidrat dizolvat în acid trifluoracetic, apă distilată, adăugare acid acetic cu agitare timp de 4 h, gelifiere a solului transparent timp de 2 săptămâni, cu uscare la temperatura de 60°C timp de 24 h,

calcinare a xerogelului uscat la temperatura de 800°C timp de 1h în aer, respectiv, timp de 1h în flux de amestec de gaze 5% H_2 și 95% Ar, rezultând nanocristale luminescente de $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$ cu dimensiuni ale nanocristalitelor de ordinul zecilor de nanometri și proprietăți de transparență și luminescență care asigură performanțele de luminofor de radiații.

Revendicări: 5
Figuri: 3



**CERAMICI VITROASE SILICATICE TRANSPARENTE ȘI LUMINESCENTE
CU NANOCRISTALE DE $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ DISPERSATE**

Mihail Secu, Corina-Elisabeta Secu

Prezenta invenție se referă la prepararea luminoforului vitroceramic transparent cu nanocristale luminescente de $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$ dispersate uniform în volumul materialului sticlos

Fluorura de calciu (CaF_2) are o structură cubică și este un binecunoscut material optic cu un domeniu larg de transparență optică din UV până în IR (0.13 to $10\mu\text{m}$), insolubil, rezistent mecanic, termic, și ne-higroscopic, chimic inert cu solubilitate mare a ionilor dopanți, energia mică a fononilor, indice de refracție nelinear mic, etc. Scintilatorii pe bază de fluorură de calciu (CaF_2) dopată cu Eu^{2+} au fost folosiți în diverse aplicații precum: spectroscopie, detecția particulelor încărcate, detector de radiații de energie joasă, detectori mobili Compton, securizare [1-3]. Până acum s-a obținut fluorură de calciu (CaF_2) dopată cu Eu^{2+} folosind diferite metode de sinteză fizico-chimice și diferite morfologii după cum urmează.

Astfel, s-au crescut cristale de fluorură de calciu CaF_2 dopată cu Eu^{2+} cu dimensiuni de ordinul centimetrilor folosind metoda Bridgman-Stockbarger însă în materialul obținut pe lângă ionii luminescenți Eu^{2+} se observă o fracție de ioni luminescenți Eu^{3+} . În plus, creșterea și prelucrarea unor cristale de dimensiuni mai mari sau la scară largă devine scumpă și limitează domeniul de aplicații [4,5].

S-au obținut ceramici transparente de CaF_2 dopate cu Eu^{2+} folosind metoda sinterizării în diferite trepte de temperatură (până în 1000°C) și de presiune folosind matrițe cu dimensiuni de ordinul cm (metoda SPS, Spark Plasma Sintering) [6,7]. În cazul ceramicilor transparența depinde foarte mult de efectele de împrăștiere pe centri de împrăștiere (policristale) ce au dimensiuni comparabile cu lungimea de undă, adică de aprox. sute de nm. Astfel, în cazul ceramicilor transparența în domeniul vizibil la lungimea de undă de 500nm este de aproximativ 10% [6,7].

S-au preparat nanocristale de CaF_2 dopate cu Eu^{2+} sub formă de pulberi cristaline folosind diverse metode fizico-chimice [8-10]. Pe lângă ionii luminescenți de Eu^{2+} s-au observat și ioni Eu^{3+} iar raportul $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ depinde de condițiile de preparare (temp calcinare până la 1000°C), de natura precursorilor (surfactanți, lichide ionice) iar dimensiunile pot varia între 50 nm și $1\mu\text{m}$. În cazul pulberilor cristaline de CaF_2 dopate cu Eu^{2+} folosirea acestora ca scintilatori sub formă de



compozite, și anume particule dispersate în diverse medii inerte polimerice sau sticloase, este puternic influențată de mărimea cristalitelor și dispersarea omogenă fiindcă ambele afectează transparența optică.

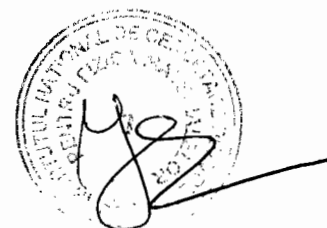
Ceramici vitroase silicaticice cu nanocristale luminescente de CaF_2 dispersate în sticle silicaticice au fost preparate folosind metoda răcirii rapide a topiturii precursorilor [11,12] sau metoda sol-gel [13-15], urmate de calcinare în aer. În cazul metodei răcirii rapide s-a observat prezența ambelor specii luminescente Eu^{2+} și Eu^{3+} iar în cazul metodei sol-gel s-a reușit doparea numai cu Eu^{3+} sau alți ioni luminescenți trivalenți ai pământurilor rare (de ex. Dy^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} ...).

Metodele de mai sus prezintă o serie de dezavantaje printre care (a) dificultatea producerii și prelucrării la dimensiuni mai mari sau la scară largă pentru (b) transparența relativ scăzută datorită (c) aglomerarea particulelor la dispersarea în diverse medii (d) prezența ambelor specii luminescente Eu^{2+} și Eu^{3+} sau numai Eu^{3+} (e) topirea precursorilor la temperaturi mari.

Problema rezolvată de invenție constă în obținerea unui material luminozor vitroceramic silicatic cu nanocristale de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ dispersate uniform într-o sticlă silicatică și cu proprietăți de transparență și luminescență remarcabile.

Metoda de sinteză a luminozorului vitroceramic prezintă o serie de caracteristici cunoscute și folosite anterior precum: (i) prepararea xerogelului dintr-o unei soluție, urmată de gelifiere, uscare și calcinarea acestuia la temperaturi moderate cu formarea vitroceramicii [13-15] și (ii) calcinare în atmosferă controlată reducătoare (amestec de gaze 5% (H_2) și 95% (Ar)) similar cu ref [16] cu formarea speciilor luminescente de Eu^{2+} . În cazul prezent combinația de caracteristici enumerate mai sus este realizată și aplicată aceluiași material în așa fel încât își potențează reciproc efectele și în final este asigurată formarea luminozorului vitroceramic cu nanocristele de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ dispersate ce prezintă proprietățile luminescente remarcabile.

Metoda de sinteză a luminozorului vitroceramic se bazează pe prepararea unui xerogel conform metodei sol-gel din [13-15] însă parametrii tehnici legați de calcinarea xerogelului și anume temperatura de calcinare și atmosfera în care se efectuează aceasta, sunt diferiți față de studiile anterioare. Astfel, materialul vitroceramic prezintă efecte neașteptate față de cele existente în stadiul actual cunoscut [13-15] și anume o luminescență largă în domeniul albastru al spectrului optic, datorată ionilor luminescenți Eu^{2+} comparativ cu luminescențele ascuțite datorate ionilor trivalenți raportate în studiile anterioare.



Materialul luminofor vitroceramic silicatic obținut prezintă o serie de avantaje cunoscute ale metodei sol-gel: transparență ridicată datorată dimensiunilor nanometrice ale cristalitelor și dispersarea bună în masa sticloasă. În plus și diferit față de alte materiale vitroceramice preparate prin aceeași metodă, acesta prezintă proprietăți luminescente remarcabile datorate ionilor Eu^{2+} .

Potrivit invenției de față, se prepară un xerogel care ulterior este supus calcinării în condiții deosebite de temperatură și atmosferă. Astfel, se obține o primă soluție din amestecul a 21.2ml TEOS (tetraetoxisilan) și 21.2ml alcool etilic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) la care se adaugă 6.84ml apă distilată. A doua soluție se obține din 0.791g acetat de calciu ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) și 0.329g acetat de europiu hidrat ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) care se dizolvă în 1.2ml acid trifluoracetic (TFA) ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) la care se adaugă 1.26 ml apă distilată. Se amestecă cele două soluții și se adaugă 0.9ml acid acetic ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) iar apoi se agită timp de 4h. Se obține un sol transparent care se gelifică timp de 2 săptămâni într-un vas Petri acoperit și se usucă ulterior la 60°C pentru 24h în etuvă ventilată. Pentru obținerea luminoforului vitroceramic silicatic cu nanocristale de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ încorporate și proprietățile de transparență și luminescență dorite, xerogelul uscat obținut se calcinează la 800°C timp de 1h în aer și apoi la 800°C timp de 1h în flux de amestec de gaze 5% (H_2) și 95% (Ar).

Măsurătorile de difracție de radiații X obținute în urma calcinării xerogelului sintetizat conform invenției au confirmat prezența fazei cristaline de CaF_2 (Figura 1) cu dimensiuni ale nanocristalitelor de ordinul zecilor de nanometri.

Valorile transitanței calculate din spectrul de reflectanță înregistrate pe pulberi (Figura 2) sunt apropiate de 70% în domeniul albastru-vizibil al spectrului iar spectrele de fotoluminescență prezintă banda de luminescență în domeniul albastru al spectrului optic la aproximativ 425nm, datorată ionului dopant Eu^{2+} (Figura 3).



REFERINTE:

- [1] Christos Michail, Nektarios Kalyvas, Athanasios Bakas, Konstantinos Ninou, Ioannis Sianoudis, George Fountos, Ioannis Kandarakis, George Panayiotakis, Ioannis Valais, Absolute Luminescence Efficiency of Europium-Doped Calcium Fluoride (CaF₂:Eu) Single Crystals under X-ray Excitation Crystals 2019, 9, 234
- [2] P. Belli, R. Bernabei, V. Landoni, I. Modena, Response of a "large" CaF₂(Eu) scintillator at low temperature, Nucl. Instrum. Methods A 357 (1995) 329–332
- [3] C Plettner, G Pausch, F Scherwinski, C M Herbach, R Lentering, Y Kong, K Römer, M Grodzicka, T Szcześniak, J Iwanowska CaF₂(Eu): an "old" scintillator revisited, J. Instrum. 8 P06010 (2013)
- [4] Hao Yu, Bo Zhang, Xueyuan Chen, X. Qian, D. Jiang, Qinghui Wu, Jingya Wang, Jun Xu, L. Su Color-tunable visible photoluminescence of Eu:CaF₂ single crystals: variations of valence state and local lattice environment of Eu ions Vol. 27, No. 2 | 21 Jan 2019 | OPTICS EXPRESS 523
- [5] https://www.advatech-uk.co.uk/caf2_eu.html
- [6] F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida Scintillation and dosimeter properties of CaF₂ transparent ceramic doped with Eu²⁺, Ceram. Int. 43 (2017) 604
- [7] Yuangang Lan, Bingchu Mei, Weiwei Li, Feng Xiong, Jinghong Song Preparation and scintillation properties of Eu²⁺:CaF₂ scintillation ceramics J. Lumin. 208 (2019) 183–187
- [8] M. I. Danilkin, A. P. Belousov, S. O. Klimonskii, V. D. Kuznetsov, A. L. Lust, V. N. Nikiforov, L. N. Paama, I. Kh. Pammo, V. O. Seeman Formation of Eu²⁺ and Eu³⁺ centers in synthesis of CaF₂:Eu luminophores Journal of Applied Spectroscopy, 74, p.858 (2007)
- [9] Weihao Ye, Xiaotang Liu, Qiyang Huang, Zhiping Zhou, Guangqi Hu, Co-precipitation synthesis and self-reduction of CaF₂:Eu²⁺ nanoparticles using different surfactants, Mater. Res. Bull. 83, p.428-433 (2016)
- [10] Sergiu Anghel, Sebastian Golbert, Andries Meijerink, Anja-Verena Mudring Divalent Europium doped CaF₂ and BaF₂ nanocrystals from ionic liquids J. Lumin., vol.189, p. 2-8 (2017)
- [11] M. Itoh, T. Sakurai, T. Yamakami, J. Fu Time-resolved luminescence study of CaF₂:Eu²⁺ nanocrystals in glass-ceramics Journal of Luminescence 112 (2005) 161–165
- [12] M. Rahimi, M. Zahedifar, R. Azimira, A. Faeghini Luminescence and scintillation properties of Eu²⁺ doped CaF₂ glass ceramics for radiation spectroscopy, J. Lumin. 221, 117040 (2020)

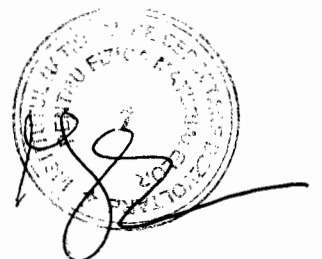


- [13] Lihua Zhou, Daqin Chen, Wenqin Luo, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, Feng Liu, Transparent glass ceramic containing $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ nano-crystals prepared by sol-gel method Mater. Lett. 61 (2007) 3988.
- [14] C.E. Secu, D. Predoi, M. Secu, M. Cernea, G. Aldica, Structural investigations of sol-gel derived silicate gels using Eu^{3+} ion-probe luminescence Opt. Mater. 31 (11) 1745 (2009).
- [15] Natalia Pawlik, Barbara Szpikowska-Sroka, Tomasz Goryczka, Wojciech A. Pisarski Sol-Gel Glass-Ceramic Materials Containing $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ Fluoride Nanocrystals for Reddish-Orange Photoluminescence Applications Appl. Sci. 2019, 9(24), 5490
- [16] Masayuki Nogami and Yoshihiro Abe Enhanced emission from Eu^{2+} ions in sol-gel derived $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses Appl. Phys. Lett. 69, 3776 (1996)



REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a luminoforului vitroceramic transparent cu nanocristale luminescente de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ dispersate uniform în volumul materialului sticlos ce se realizează în două etape distincte: obținerea xerogelului urmată în etapa a doua de calcinarea acestuia, ce conduce la formarea nanocristalelor luminescente de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$.
2. Procedeu conform revendicării 1 caracterizat prin faptul că se obține o soluție de 21.2ml TEOS (tetraetoxisilan), 21.2ml alcool etilic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) în 6.84ml apă distilată și o a doua soluție de 0.791g acetat de calciu ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) și 0.329g acetat de europiu hidrat ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) care se în 1.2ml acid trifluoracetic (TFA) ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) și 1.26 ml apă distilată.
3. Procedeu conform revendicării 1 și 2 caracterizat prin aceea se amestecă cele două soluții la care se adaugă 0.9ml acid acetic ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) și se obține un sol transparent care apoi se agită 4h la temperatura camerei.
4. Procedeu conform revendicării 1, 2 și 3 caracterizat prin aceea că solul lichid obținut se gelificază timp de 2 săptămâni într-un vas Petri acoperit și se usucă ulterior la 60°C pentru 24h în etuvă ventilată.
5. Procedeu conform revendicării 1, 2, 3 și 4 caracterizat prin faptul că xerogelul uscat obținut se calcinează la 800°C timp de 1h în aer urmat de calcinare la 800°C timp de 1h în atmosferă formată dintr-un amestec de gaze $\text{H}_2(5\%)$ și $\text{Ar}(95\%)$.



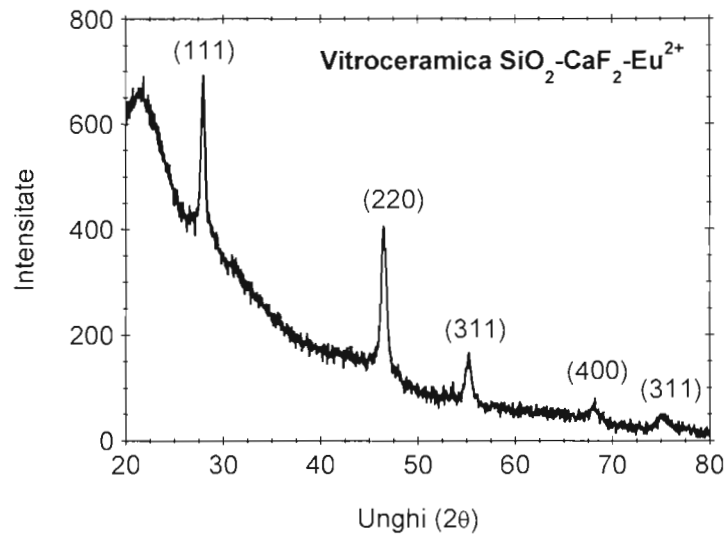


Figura 1. Difractograma ceramicii vitroase silicatiche cu nanocristale de CaF₂:Eu²⁺ și atribuirea maximelor de difracție conform fișei PDF 04-005-4266 corespunzătoare CaF₂, structura cubică.

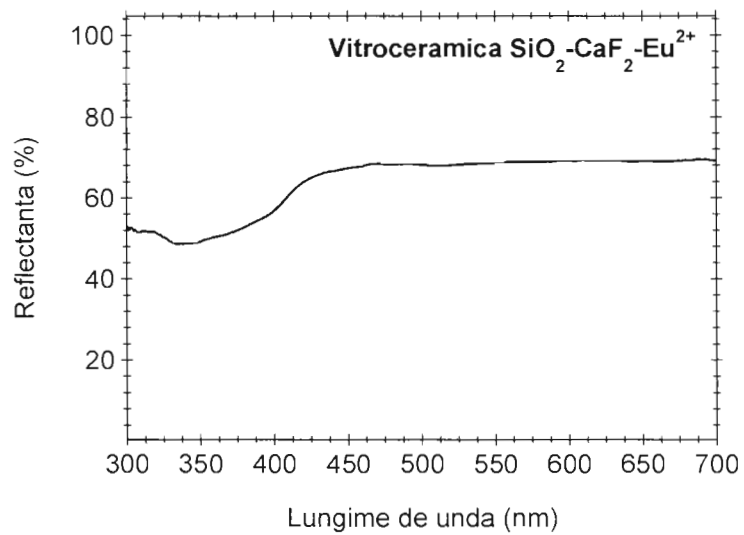


Figura 2. Spectrul de reflectanță al ceramicii vitroase silicatiche cu nanocristale de CaF₂-Eu²⁺



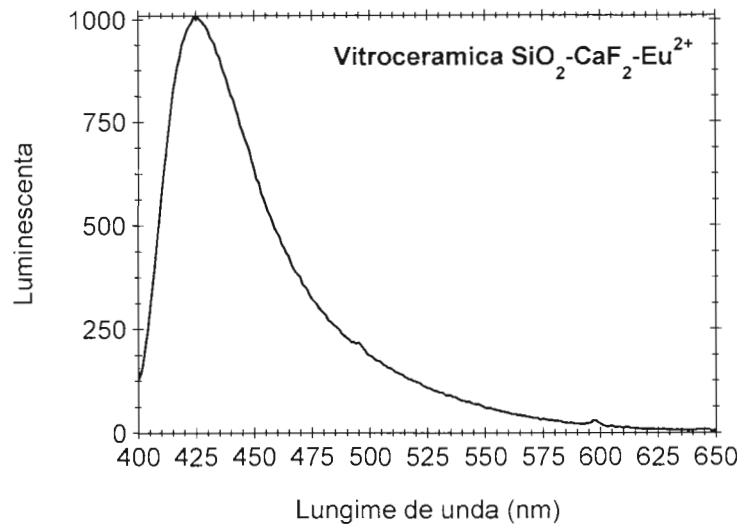


Figura 3. Spectrul de luminescență al ceramicii vitroase silicatică cu nanocristale de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$

