

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 121**

51 Int. Cl.:
C09K 11/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08844627 .3**
96 Fecha de presentación: **27.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2215186**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **COMPUESTOS LUMINISCENTES.**

30 Prioridad:
30.10.2007 FR 0758680

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2011

73 Titular/es:
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
18 AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:
**CHEETHAM, Anthony K.;
BIRKEL, Alexander;
HUIGNARD Arnaud y
VERMERSCH, François-Julien**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 121 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Compuestos luminiscentes

5 La presente invención se refiere al ámbito de los materiales luminiscentes, en particular de los materiales llamados de "conversión ascendente" capaces de emitir una radiación de mayor energía (de longitud de onda más corta) que la de la radiación incidente.

La mayor parte de los compuestos fluorescentes tienen la particularidad, cuando se someten a una radiación de una longitud de onda determinada, de reemitir una segunda radiación de mayor longitud de onda, por tanto de energía menor que la de la radiación incidente.

10 Sin embargo, se han descubierto recientemente compuestos llamados compuestos de "conversión ascendente", capaces de emitir una radiación de energía mayor que la de la radiación incidente. Este fenómeno, que se explica por absorciones sucesivas de varios fotones por un mismo ión o por absorciones por diferentes iones seguidas por transferencias de energía entre dichos iones, es extremadamente raro. En efecto, no se produce más que por algunos iones, en particular iones de tierras raras o de metales de transición, cuando estos últimos están en un medio favorable. Además, el rendimiento de luminiscencia asociado es generalmente muy pequeño porque la probabilidad de ocurrir el fenómeno es muy pequeña. Se define el rendimiento de luminiscencia como la relación entre la cantidad de luz emitida y la cantidad de luz necesaria para excitar el material.

15 El fenómeno que permite obtener los rendimientos más elevados se llama "adición de fotones por transferencias de energía" (APTE) o también "conversión ascendente de transferencia de energía" (ETU). Este fenómeno utiliza dos iones (idénticos o diferentes) inicialmente en un nivel de energía excitado y una transferencia no radiante de energía entre esos dos iones.

20 La mayor parte de los compuestos de "conversión ascendente" son sólidos cristalizados de tipo óxido o haluro (en particular fluoruro) dopados con iones lantánidos (llamados también "tierras raras"). Se conoce por ejemplo el compuesto Y_2O_3 dopado con iones Er^{3+} que permite convertir radiaciones en la región espectral del infrarrojo próximo en radiaciones en la región del espectro visible. Entre los compuestos conocidos figura también el fluoruro de itrio YF_3 dopado con iones Yb^{3+} y Er^{3+} (indicado $YF_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$).

25 La invención tiene por objetivo proponer nuevos compuestos de conversión ascendente cuyo rendimiento de luminiscencia es elevado.

30 Con este fin, la invención tiene por objetivo un compuesto elegido entre los compuestos siguientes: $La_2BaZnO_5:Er^{3+}$, $Gd_2BaZnO_5:Er^{3+}$, $Gd_2BaZnO_5:Yb^{3+}/Er^{3+}$, $Gd_2BaZnO_5:Yb^{3+}/Tm^{3+}$, procedimientos de obtención de dichos compuestos así como la utilización de compuestos elegidos entre $Y_2BaZnO_5:Er^{3+}$, $La_2BaZnO_5:Er^{3+}$, $Gd_2BaZnO_5:Er^{3+}$, $Gd_2BaZnO_5:Yb^{3+}/Er^{3+}$, $Gd_2BaZnO_5:Yb^{3+}/Tm^{3+}$.

35 Por convención, el símbolo ":" indica que el ión siguiente a este símbolo está integrado como dopante en la estructura del compuesto que precede a dicho símbolo. El término dopante no se debe interpretar en el sentido de que el contenido del ión insertado en la estructura es necesariamente muy pequeño. El símbolo "/" indica un co-dopaje, es decir, un dopaje con varios iones. Como se indica más adelante en el texto, el contenido de dopantes puede por ejemplo sobrepasar el 20% en porcentajes de moles. En esas estructuras, el ión dopante reemplaza parcialmente al ión Y^{3+} , La^{3+} o Gd^{3+} .

40 Esos compuestos presentan un fenómeno de conversión ascendente en el sentido de que son capaces de convertir una radiación cuya longitud de onda está situada en el infrarrojo (típicamente 975 nm) en una radiación visible, principalmente en las regiones espectrales del verde (alrededor de 550 nm) y del rojo (alrededor de 660 nm). La emisión en el rojo está claramente favorecida por el co-dopaje con el ión Yb^{3+} . También se puede obtener una emisión en el azul por un co-dopaje Yb^{3+}/Tm^{3+} . El rendimiento de luminiscencia es elevado, y puede alcanzar valores superiores a 1%, en particular para los compuestos de Gd_2BaZnO_5 con co-dopaje Yb^{3+}/Er^{3+} .

45 La invención tiene también por objetivo los procedimientos de obtención de los compuestos de acuerdo con la invención.

50 Estos compuestos se pueden obtener por un procedimiento en fase sólida, es decir, un procedimiento que comprende las etapas que consisten en mezclar polvos, típicamente polvos de óxidos o de carbonatos, en moler la mezcla, eventualmente en prensarla para formar una pastilla, después en calentar la mezcla para hacer reaccionar químicamente los polvos entre ellos. Este procedimiento se ha revelado conveniente en particular para los compuestos de matriz Ga_2BaZnO_5 .

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden obtener también por un procedimiento de tipo sol-gel, que comprende las etapas consistentes en disolver precursores (típicamente nitratos, acetatos, o aún carbonatos) en agua o en un disolvente mayoritariamente acuoso, en añadir un agente complejante (típicamente un ácido

- 5 α -hidroxicarboxílico tal como ácido cítrico) y eventualmente un agente reticulante (típicamente un alcohol polihidroxílico tal como etilenglicol) de manera que se obtenga un gel, después en calentar el gel obtenido, normalmente a una temperatura de al menos 1000°C. Con respecto al procedimiento en fase sólida, el procedimiento sol-gel permite generalmente obtener una homogeneidad mejor. El calentamiento a al menos 1000°C permite liberarse de los inconvenientes ligados a este procedimiento, en particular un contenido de impurezas más elevado (CO₂, agua ...) que genera una mayor probabilidad de casos de defectos estructurales.
- 10 La invención tiene también por objetivo la utilización de los compuestos de acuerdo con la invención para convertir una radiación en una radiación de energía mayor que la de la radiación incidente, en particular para convertir una radiación de longitud de onda de aproximadamente 975 nm en una radiación de longitud de onda de aproximadamente 550 nm y/o 660 nm. La radiación puede ser coherente o no.
- La invención se comprenderá mejor con la lectura de los ejemplos que siguen.
- Para todos los ejemplos, el fenómeno de conversión ascendente está caracterizado por la determinación, por medio de un espectrofotómetro, del espectro de emisión del compuesto cuando se somete a una radiación coherente cuya longitud de onda es de 975 nm (obtenida por un láser de Ti:zafiro bombeado por un láser de Ar⁺).
- 15 El fenómeno de luminiscencia de conversión ascendente se caracteriza también por determinación del rendimiento de luminiscencia.
- Para ello, una radiación proveniente de una láser de diodo, de longitud de onda centrada alrededor de 975 nm, se enfoca y se dirige a atravesar la muestra. La intensidad emitida por la muestra se mide entonces por medio de una esfera integradora, y se reduce a la intensidad absorbida por la muestra.
- 20 EJEMPLO 1: Y₂BaZnO₅:Er³⁺
- Un compuesto que comprende 5% en moles de ión Er³⁺ en una estructura Y₂BaZnO₅ ha sido preparado por un procedimiento de tipo sol-gel.
- 25 Los precursores Y(NO₃)₃·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Ba(NO₃)₂ y Er(NO₃)₃·5H₂O se disolvieron en agua desionizada. Tras calentar a 70°C bajo agitación con el fin de disolver las sales metálicas, se añadió ácido cítrico de manera que la relación molar metal:ácido cítrico fuera 1:1, después se añadió una disolución de NH₄OH a la disolución obtenida con el fin de obtener un pH comprendido entre 7 y 9. Después, varias etapas de calentamiento permitieron evaporar el agua (120°C, después 140°C), posteriormente los residuos poliméricos (150°C, después 170°C, 250°C y finalmente 600°C durante 12 h.). El polvo obtenido se molió y después se calentó a 1000°C en un crisol de alúmina durante 24 h.
- 30 El análisis por difracción de rayos X revela que la estructura obtenida pertenece al grupo espacial ortorrómbico Pbnm. Los parámetros de malla son $a = 0,70698$ nm, $b = 1,23368$ nm y $c = 0,57090$ nm.
- 35 Sometida a una radiación incidente y coherente de longitud de onda 975 nm, la muestra presenta una luminiscencia verde bastante intensa, visible a simple vista. La emisión está centrada principalmente sobre la longitud de onda 550 nm, estando centradas emisiones de menor intensidad sobre las longitudes de onda 525 y 660 nm. La emisión a 550 nm es probablemente debida a una transición entre los niveles ⁴S_{3/2} y ⁴I_{15/2} del ión Er³⁺. La emisión en el rojo, mucho más débil, es probablemente debida a una transición entre los niveles ⁴F_{9/2} y ⁴I_{15/2}.
- EJEMPLO 2: La₂BaZnO₅:Er³⁺
- Se han preparado por la vía sol-gel los compuestos 2A y 2B, que comprenden respectivamente 5% y 10% en moles de ión Er³⁺ en una matriz de La₂BaZnO₅.
- 40 Los precursores La(NO₃)₃, Ba(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ y Er(NO₃)₃·5H₂O se disolvieron en agua. Tras calentamiento bajo agitación a 70°C, se añadió ácido cítrico y etilenglicol de manera que las relaciones molares metal:ácido cítrico:etilenglicol sean 1:1:2. Tras evaporación del agua a 125°C, la espuma obtenida se calentó durante varias horas a 400°C con el fin de descomponer las materias orgánicas. Finalmente el polvo obtenido se molió y calentó a 1100°C aproximadamente.
- 45 La estructura obtenida pertenece al grupo espacial tetragonal 14/mcm. Los parámetros de malla de la muestra 2A son $a = 0,68987$ nm y $c = 1,15884$ nm, mientras que los de la muestra 2B son $a = 0,68835$ nm y $c = 1,15760$ nm.
- Las muestras presentan una fuerte emisión en el verde cuando son excitadas por una radiación coherente de longitud de onda 975 nm. La emisión a 550 nm es en particular muy intensa, mientras que la emisión en el rojo (660 nm), muy débil, aumenta con el contenido de iones Er³⁺.
- 50 El rendimiento de luminiscencia es 0,06% para la muestra 2A y 0,10% para la muestra 2B. El rendimiento del compuesto conocido Y₂O₃:Er³⁺ es del orden de 0,08%.

EJEMPLO 3: Gd₂BaZnO₅:Er³⁺ por vía sólida

Por procedimiento en fase sólida se prepararon los compuestos 3A, 3B y 3C que comprenden respectivamente 3%, 5% y 10% en moles de iones Er³⁺ en una estructura de Gd₂BaZnO₅.

- 5 Los productos de partida (Gd₂O₃, ZnO, BaCO₃, Er₂O₃) se mezclaron y después se molieron finamente y conjuntamente en un mortero de ágata. La mezcla obtenida se calentó después al aire en un crisol de alúmina durante 5 horas a 1200°C. Tras una nueva molienda, se aplicó de nuevo el mismo tratamiento térmico.

- 10 La estructura pertenece al grupo espacial ortorrómbico Pbnm. Los parámetros de malla para la muestra 3A son $a = 0,71568$ nm, $b = 1,24913$ nm, $c = 0,57724$ nm. Para la muestra 3B, $a = 0,71561$ nm, $b = 1,24903$ nm, $c = 0,57721$ nm. Para la muestra 3C, $a = 0,71540$ nm, $b = 1,24871$ nm, $c = 0,57705$ nm. Por tanto, se observa una ligera contracción de la malla cuando el ión Er³⁺ reemplaza al ión Gd³⁺.

Se observa una emisión verde cuando las muestras se exponen a una radiación coherente de 975 nm de longitud de onda. Las intensidades de emisión a 550 nm y 525 nm varían poco en función del contenido de dopantes Er³⁺; en cambio, la emisión a 660 nm aumenta fuertemente con este contenido.

15 EJEMPLO 4: Gd₂BaZnO₅:Yb³⁺/Er³⁺ por vía sólida

Los compuestos 4A, 4B y 4C, que comprenden 1% en moles de iones Er³⁺ y respectivamente 5%, 10% y 20% en moles de ión Yb³⁺, se han obtenido por procedimiento en fase sólida de manera idéntica al ejemplo 3, siendo Yb₂O₃ el precursor del ión Yb³⁺.

- 20 La estructura pertenece al grupo espacial ortorrómbico Pbnm. Los parámetros de malla para el compuesto 4A son $a = 0,71501$ nm, $b = 1,24831$ nm, $c = 0,5695$ nm. Para la muestra 4B, $a = 71420$ nm, $b = 1,24696$ nm, $c = 0,57636$ nm. Para la muestra 4C, $a = 71248$ nm, $b = 1,24411$ nm, $c = 0,57509$ nm.

- 25 Bajo radiación coherente a 975 nm de longitud de onda, el ión Yb³⁺ es excitado desde su estado inicial ²F_{7/2} hasta el nivel ²F_{5/2}, después transfiere su energía al ión Er³⁺. El aumento del contenido de ión Yb³⁺ tiene como consecuencia un aumento muy significativo de la emisión a 660 nm, que es muy superior a la emisión a 525-550 nm, y la aparición de una emisión muy débil en el azul alrededor de 410 nm, debida a un fenómeno que implica 3 fotones y que genera una transición del nivel ²H_{9/2} hacia el nivel ⁴I_{15/2}. Mientras que la muestra 4A presenta una luminiscencia verde a simple vista, la muestra 4B emite globalmente en el naranja, y la muestra 4C en el rojo. Por tanto, la presencia del ión Yb³⁺ tiene por efecto promover mucho la emisión en el rojo, en detrimento de la emisión en el verde, probablemente gracias a las transferencias de energía que permiten poblar el nivel ⁴F_{9/2}. La relación entre la intensidad de emisión en el rojo y la intensidad de emisión en el verde varía de hecho en más de 2 a casi 14 entre la muestra 4A y la muestra 4C. Como la sensibilidad del ojo humano es mucho más fuerte en el verde, la luz emitida por la muestra 4A parece, sin embargo, globalmente verde a simple vista.

El rendimiento de luminiscencia es particularmente elevado, puesto que es aproximadamente 0,6-0,7% para las muestras 4A y 4C y 1,35% para la muestra 4B.

35 EJEMPLO 5: Gd₂BaZnO₅:Er³⁺ por vía sol-gel

Los compuestos 5A, 5B y 5C, que comprenden respectivamente 1%, 5% y 10% en moles de iones Er³⁺ en una matriz de Gd₂BaZnO₅ se han preparado por vía sol-gel.

El método utilizado es similar al descrito para el ejemplo 2, siendo Gd(NO₃)₃.6H₂O el precursor de Gd.

- 40 La estructura pertenece al grupo espacial ortorrómbico Pbnm. Los parámetros de malla para la muestra 5A son $a = 0,71555$ nm, $b = 1,24919$ nm, $c = 0,57732$ nm. Para la muestra 5B, $a = 0,71520$ nm, $b = 1,24855$ nm, $c = 0,57702$ nm. Para la muestra 5C, $a = 0,71457$ nm, $b = 1,24772$ nm, $c = 0,57661$ nm.

La luminiscencia de "conversión ascendente" de esas muestras es aún más elevada a simple vista que la obtenida en el caso de las muestras obtenidas por vía sólida (ejemplo 3).

El rendimiento de luminiscencia es del orden de 0,02% a 0,03% para las tres muestras.

45 EJEMPLO 6: Gd₂BaZnO₅:Yb³⁺/Er³⁺ por vía sol-gel

Se han preparado por vía sol-gel los compuestos 6A, 6B y 6C, que comprenden 1% en moles de ión Er³⁺ y respectivamente 5%, 10% y 20% en moles de iones Er³⁺ en una matriz de Gd₂BaZnO₅.

El método utilizado es similar al descrito para el ejemplo 2, siendo Gd(NO₃)₃.6H₂O el precursor de Gd.

ES 2 369 121 T3

La estructura pertenece al grupo espacial ortorrómbico Pbnm. Los parámetros de malla para la muestra 6A son: $a = 0,71504$ nm, $b = 1,24813$ nm, $c = 0,57684$ nm. Para la muestra 6B, $a = 0,71406$ nm, $b = 1,24667$ nm, $c = 0,57619$ nm. Para la muestra 6C, $a = 0,71287$ nm, $b = 1,24485$ nm, $c = 0,57539$ nm

5 El rendimiento de luminiscencia varía de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 0,5% en función de la muestra, presentando la muestra 6B la mayor eficacia.

Como para el ejemplo 4, la presencia de iones Yb^{3+} tiene por efecto favorecer mucho la intensidad de emisión en el rojo (660 nm) en detrimento de la del verde (525-550 nm). La relación entre la intensidad de emisión en el rojo y la intensidad de emisión en el verde varía de 2 a 9 entre la muestra 4A y la muestra 4C.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto elegido entre los compuestos de fórmula $\text{La}_2\text{BaZnO}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.
2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, de fórmula $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$ dopado con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.
- 5 3. Procedimiento de obtención de los compuestos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas consistentes en mezclar polvos, en moler la mezcla, después en calentar la mezcla para hacer reaccionar químicamente los polvos entre ellos.
- 10 4. Procedimiento de obtención de los compuestos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 y 2, que comprende las etapas consistentes en disolver precursores, en particular nitratos, acetatos, o aún carbonatos, en agua o en un disolvente mayoritariamente acuoso, en añadir un agente complejante, en particular un ácido α -hidroxicarboxílico tal como ácido cítrico y eventualmente un agente reticulante, en particular un alcohol polihidroxílico tal como etilenglicol para obtener un gel, después en calentar el gel obtenido a una temperatura de al menos 1000°C .
- 15 5. Utilización de compuestos elegidos entre $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{La}_2\text{BaZnO}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para convertir una radiación en una radiación de energía mayor que la de la radiación incidente, en particular para convertir una radiación de longitud de onda de aproximadamente 975 nm en una radiación de longitud de onda de aproximadamente 550 nm y/o 660 nm.