

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 412**

21 Número de solicitud: 201400454

51 Int. Cl.:

**C09K 11/85** (2006.01)

**C03C 10/16** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**28.05.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**10.05.2016**

Fecha de la concesión:

**07.09.2016**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**14.09.2016**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (100.0%)  
OTRI. Edificio Central Universidad. C/ Delgado  
Barreto s/n  
38201 La Laguna (Tenerife) ES**

72 Inventor/es:

**YANES HERNÁNDEZ, Ángel Carlos y  
DEL CASTILLO VARGAS, Francisco Javier**

54 Título: **Material que genera luz blanca a partir de radiación ultravioleta**

57 Resumen:

Material que genera luz blanca a partir de radiación ultravioleta.

La presente invención da cuenta de un material nanovitrocéramico transparente dopado con tres iones de tierras raras ( $Ce^{3+}$ - $Tb^{3+}$ - $Eu^{3+}$ ) basado en nanocristales de  $KYF_4$  dispersos en una matriz de  $SiO_2$ , quedando los iones de tierras raras incorporados en estos nanocristales. Aprovechando las bajas energías fonónicas de los entonos nanocristalinos, que minimizan las pérdidas no radiativas de energía y mediante procesos eficientes de absorción, emisión y transferencia de energía entre los iones de tierras raras, se genera emisión de luz blanca como resultado de la adición de los tres colores primarios.

ES 2 569 412 B2

## DESCRIPCIÓN

Material que genera luz blanca a partir de radiación ultravioleta.

### 5 Sector de la técnica

La invención está incluida en el área de física de materiales, materiales luminiscentes y nanotecnología.

### 10 Introducción

La industria de la iluminación necesita de forma apremiante mejorar significativamente la eficiencia de las actuales tecnologías en iluminación a la vez que reducir sus costes de producción. De las diferentes tecnologías en iluminación utilizadas hoy en día, debido a su baja eficiencia, la bombilla incandescente tradicional dejó de fabricarse en la Unión Europea el 1 de septiembre de 2012 [1]. La alternativa actual de iluminación de interior, debido a su mayor eficiencia energética, es la lámpara fluorescente (lineal y compacta), la cual presenta el inconveniente de contener mercurio. Por todo ello, en la actualidad existe la necesidad de nuevas respuestas a la creciente demanda de luz artificial.

La evolución más reciente es la iluminación en estado sólido, basada en la tecnología de diodos emisores de luz LEDs ya que por su bajo consumo y larga vida proporcionan un ahorro de hasta el 90% [2]. En particular los LEDs blancos comerciales son más brillantes, presentan mayor solidez mecánica, un tamaño más reducido y son más respetuosos con el medio ambiente al estar libres de mercurio.

La tecnología LED se utiliza desde hace varias décadas. Hasta 1990 solo estaban disponibles los LEDs de color rojo, verde y amarillo, presentando además un bajo flujo luminoso, lo cual limitaba su utilidad a unas pocas aplicaciones. Dado que los LEDs, por su naturaleza, solo pueden emitir luz monocromática, la luz blanca no puede ser emitida directamente por un único LED, por lo que para crear luz blanca, tienen que combinarse dos o más colores, por ejemplo LEDs de color rojo, verde y azul con un pequeño espaciado entre ellos y mezclando de manera óptica la radiación emitida.

En la actualidad el uso de LEDs individuales que posean fósforos es la tecnología más generalizada. La invención en 1993 por el investigador Shuji Nakamura de los LEDs azules y ultravioletas (UV) [3] y el incremento de su brillo han permitido recientemente la generación de luz blanca. En este sentido, el modo más conveniente de generar luz blanca, que es ya aplicado en dispositivos comerciales, es utilizar chips de LEDs basados en GaN que emitan luz de color azul y mediante un recubrimiento de fósforo basado en YAG:Ce<sup>3+</sup> (Granate de Ytrio y Aluminio dopado con Ce<sup>3+</sup>) convertir parte de la radiación azul en luz amarilla de banda ancha, que al combinarse, crean luz blanca. Sin embargo, debido a su pobre comportamiento en la parte roja del espectro no puede ser considerada como una iluminación de calidad.

Existen fundamentalmente dos aproximaciones para mejorar la calidad de la iluminación. La primera propone compensar la deficiencia del color rojo de los LEDs basados en YAG:Ce<sup>3+</sup> con un fósforo emisor rojo ( $\lambda > 600$  nm). La segunda aproximación consiste en una combinación de un chip de LED azul con fósforos rojos y verdes. Una tercera alternativa menos investigada, consiste en utilizar un chip de LED emisor en el ultravioleta (300-400 nm) como fuente de luz. La luz blanca puede ser generada con una

mezcla de varios fósforos que emiten en las longitudes de onda roja, verde y azul. Tal fuente de luz debería permitir un mejor control sobre el índice de rendimiento de color y sobre la temperatura de color mediante la combinación de fósforos con diferentes características complementarias de color.

5

La solución a esta problemática plantea la incorporación de una capa de un único material luminiscente que emita los tres colores primarios (RGB). En este sentido los materiales nano-estructurados dopados con iones de tierras raras pueden ser útiles debido a su particular estructura de niveles de energía, dando lugar a transiciones en el rango óptico (UV-VIS) [4]. Estos iones exhiben altas eficiencias cuánticas de luminiscencia cuando están en entornos de baja energía fonónica, aunque con la desventaja de presentar bajos coeficientes de absorción. Este problema se podría resolver utilizando un componente que actúe como antena o receptor, con una capacidad de absorción mucho mayor, y además que presente una transferencia de energía muy eficiente hacia los iones de tierras raras emisores.

En este sentido, los nanocristales de fluoruro se muestran como un excelente material matriz para los iones de tierras raras debido a su considerable solubilidad y muy baja energía fonónica, lo cual reduce la inhibición de la luminiscencia. Además, cuando son co-dopados con iones  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  presentan una banda ancha de absorción de energía en un amplio rango UV, además de una emisión ancha en el rango azul y una transferencia de energía eficiente a los iones  $\text{Tb}^{3+}$  dando lugar a emisiones en el rango azul-verde [5]. En este tipo de matrices, se ha observado además una eficiente transferencia de energía desde los iones  $\text{Tb}^{3+}$  a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ .

25

Referencias:

[1] Directiva Ecodesign 2009/125/CE.

30

[2] S. Ye *et al.* Materials Science and Engineering R 71 (2010) 1-34.

[3] G. Fasol, S. Nakamura. The Blue Laser Diode: GaN Based Blue Light Emitters and Lasers, Springer, Berlin, 1997.

35

[4] A. Santana-Alonso, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez. Optical Materials 33, 587 (2011).

[5] Y. Wen, Y. Wang, F. Zhang, B. Liu. Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 1171-1175.

40

### Estado de la técnica

En la actualidad, en el sector de la iluminación una de las formas más convenientes de generar luz blanca en base a criterios energéticos y de sostenibilidad medioambiental, es mediante el uso de LEDs de GaN que emitan luz azul con un recubrimiento de fósforo basado en YAG: $\text{Ce}^{3+}$  (Granate de Ytrio y Aluminio dopado con  $\text{Ce}^{3+}$ ) que permite convertir parte de la radiación azul en luz amarilla de banda ancha, que al combinarse crean luz blanca.

50

Sin embargo, esta combinación presenta como principales inconvenientes un bajo índice de rendimiento de color CRI (es una medida de la capacidad que una fuente luminosa

tiene para reproducir fielmente los colores de varios objetos en comparación con una fuente de luz ideal), debido a su pobre comportamiento en la parte roja del espectro, y una elevada inhibición térmica de la luminiscencia, lo que ha limitado la posible aplicación de estos LEDs en iluminación general por ser considerada de poca calidad.

5

Una aproximación alternativa, ya existente, para elevar el CRI consiste en combinar un chip de LED UV o NUV con distintos fósforos emisores de los colores primarios (RGB). Sin embargo, el sistema triple conversor presenta una débil emisión azul (baja eficiencia) debido a una fuerte reabsorción del azul por los fósforos emisores del rojo y del verde. Como alternativa, la presente invención da cuenta de un único material (nano-vitroceraámico dopado con iones de tierras raras) que bajo excitación UV, da lugar a la generación de luz blanca mediante la combinación de las emisiones roja, verde y azul.

10

### Descripción de la invención

15

La presente invención consiste en un material nano-vitroceraámico de volumen obtenido por la técnica sol-gel, basado en nanocristales de KYF<sub>4</sub> dispersos en una matriz de SiO<sub>2</sub> y co-dopado con los iones Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>. Estos iones proporcionan características luminiscentes que permiten obtener simultáneamente los tres colores primarios (rojo, verde y azul), generando una emisión de luz blanca y mejorando el rendimiento de color de los actuales dispositivos comerciales basados en LEDs azules y fósforos de YAG:Ce<sup>3+</sup>.

20

La obtención del material nano-vitroceraámico se realiza a partir de un vidrio precursor sintetizado por la técnica sol-gel y posteriores tratamientos térmicos, dando lugar a cristales de tamaño nanométrico de KYF<sub>4</sub> que precipitan en su interior permaneciendo dispersos en la matriz de SiO<sub>2</sub> y quedando los iones de tierras raras utilizados incorporados en estos nanocristales.

25

El material objeto de nuestra invención convierte la energía del rango UV (~300 nm) al visible mediante procesos de conversión de energía (down-shifting). Debido a la intensa absorción que presentan los iones Ce<sup>3+</sup> en el rango UV y a los eficientes procesos de transferencia de energía, primero entre los iones Ce<sup>3+</sup> → Tb<sup>3+</sup> y posteriormente entre los iones Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup>, es posible obtener emisiones procedentes de estos tres iones en los rangos azul, verde y rojo respectivamente, dando lugar a una emisión blanca, con un CRI que mejoraría las prestaciones de los actuales LEDs comerciales. Además esta emisión blanca se puede modular en función de las concentraciones de los iones dopantes, de la longitud de onda de excitación y del tamaño de los nanocristales de KYF<sub>4</sub> dependientes de los tratamientos térmicos.

30

35

40

### Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X del material objeto de la invención confirmando la precipitación de los nanocristales de KYF<sub>4</sub>. Además se presenta una imagen filtrada de HRTEM de uno de los nanocristales precipitados, indicando una alta cristalinidad y mostrando un valor para la distancia interplanar que está en buen acuerdo con el espaciamiento de los planos (111) de la fase cúbica del KYF<sub>4</sub>.

45

En la Figura 2 se presentan las propiedades luminiscentes del material objeto de nuestra invención: La Figura 2 (superior) muestra la banda ancha de absorción de energía en un amplio rango UV de los iones Ce<sup>3+</sup>, cuando se detecta en el máximo de la emisión de los

50

iones  $Tb^{3+}$  (alrededor de 543 nm, trazo fino) y también al detectar en una emisión de los iones  $Eu^{3+}$  (alrededor de 700 nm, trazo grueso). En ambos espectros también aparecen picos de excitación directa de ambos iones.  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , aunque estos últimos mucho más intensos que en el caso del  $Tb^{3+}$ . En la Figura 2 (inferior) se muestran las emisiones simultáneas de los iones  $Ce^{3+}$ - $Tb^{3+}$ - $Eu^{3+}$  (azul, verde y roja respectivamente) localizados en los nanocristales de  $KYF_4$ , al excitar en el máximo de la banda UV. En el inset de la Figura 2 (inferior) se muestra el diagrama de cromaticidad CIE junto con la coordenada del color resultante (x; y) al excitar el material objeto de la invención con radiación UV (~300 nm).

### Modos de realización de la invención

Es posible obtener un material nano-vitrocerámico transparente, mediante un tratamiento térmico a 700°C de un vidrio precursor sintetizado por la técnica sol-gel, de acuerdo con la composición de la siguiente fórmula en mol%:

95 mol % de  $SiO_2$  y 5 mol %  $KY_{0.76}Ce_{0.06}Tb_{0.06}Eu_{0.12}F_4$ .

La obtención del nano-vitrocerámico mediante una sola etapa de tratamiento térmico del vidrio sol-gel, permite el control sobre la formación y crecimiento de los nanocristales, simplificando el proceso y reduciendo el coste. El dopaje llevado a cabo con los tres iones de tierras raras utilizados ( $Ce^{3+}$ - $Tb^{3+}$ - $Eu^{3+}$ ) permite la obtención de luz en el rango visible, bajo excitación ultravioleta debido a distintos procesos de transferencia de energía.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material de volumen emisor de luz blanca bajo excitación UV (~300 nm) **caracterizado** por una matriz de SiO<sub>2</sub> y KYF<sub>4</sub> dopada con Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>.
2. Material sol-gel nano-vitrocerámico transparente y de volumen emisor de luz blanca bajo excitación UV **caracterizado** por una matriz de 95 mol % de SiO<sub>2</sub> y 5 mol % KY<sub>0.76</sub>Ce<sub>0.06</sub>Tb<sub>0.06</sub>Eu<sub>0.12</sub>F<sub>4</sub>.
- 10 3. Material **caracterizado** según reivindicación 2 para generación de luz blanca.

Figura 1

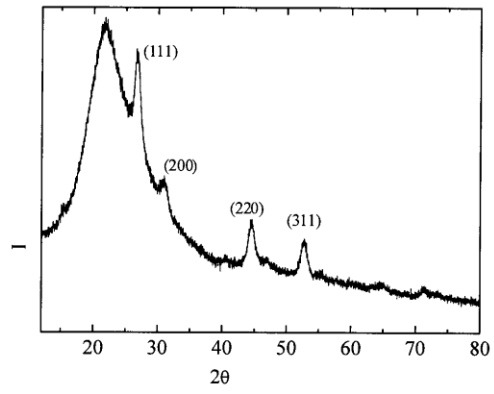
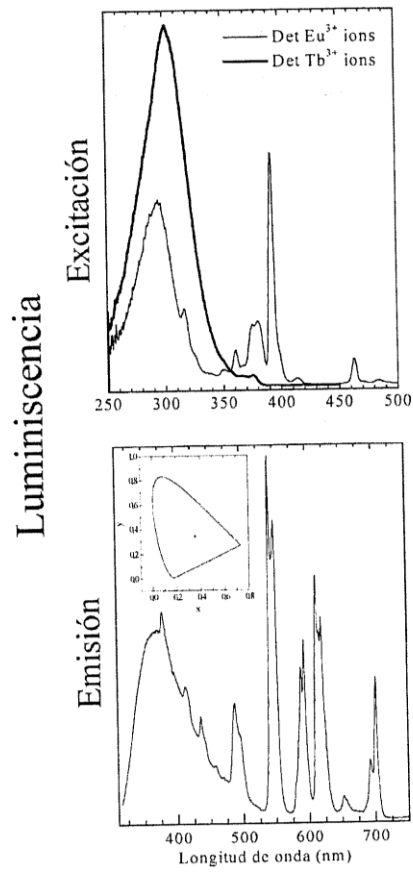


Figura 2







- ②① N.º solicitud: 201400454  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.05.2014  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09K11/85** (2006.01)  
**C03C10/16** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	YANES, A.C., et al., Structure and intense UV up-conversion emission in RE3+ -doped sol-gel glass-ceramic containing KYF4 nanocrystals, Applied Physics B, 2013, Vol. 113, págs. 589-596.	1-3
A	SECU, C.E., et al., Eu3+ probe ion for rare-earth dopant site structure in sol-gel derived LiYF4 oxyfluoride glass-ceramic, Optical Materials, 2013, Vol. 35, págs. 2456-2460.	1-3
A	MENDEZ-RAMOS, J., et al., Highly efficient up-conversion and bright white light in RE co-doped KYF4 nanocrystals in sol-gel silica matrix, Chemical Physics Letters, 2013, Vol. 555, Págs. 196-201.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
18.02.2015

Examinador  
M. M. García Poza

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09K, C03C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, INSPEC, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.02.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-3	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-3	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	YANES, A.C., et al., Structure and intense UV up-conversion emission in RE <sup>3+</sup> -doped sol-gel glass-ceramic containing KYF <sub>4</sub> nanocrystals, Applied Physics B, 2013, Vol. 113, págs. 589-596.	
D02	SECU, C.E., et al., Eu <sup>3+</sup> probe ion for rare-earth dopant site structure in sol-gel derived LiYF <sub>4</sub> oxyfluoride glass-ceramic, Optical Materials, 2013, Vol. 35, págs. 2456-2460.	
D03	MENDEZ-RAMOS, J., et al., Highly efficient up-conversion and bright white light in RE co-doped KYF <sub>4</sub> nanocrystals in sol-gel silica matrix, Chemical Physics Letters, 2013, Vol. 555, Págs. 196-201.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un material de volumen emisor de luz blanca bajo excitación UV.

El documento D01 divulga nanocristales de KYF<sub>4</sub> dopados con Tm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> en una matriz de sílice. La diferencia entre el material divulgado y el objeto de la invención es que los dopantes (iones de tierras raras) no son los mismos. En el primer caso hay Yb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup>, mientras que en el objeto de la invención hay Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>.

El documento D02 divulga nanocristales de LiYF<sub>4</sub> dopados con Eu<sup>3+</sup> en una matriz cerámica. Pero este material no tiene además Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> como en el material de la invención.

El documento D03 divulga nanocristales de KYF<sub>4</sub> dopados con Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> en una matriz de sílice. La diferencia entre el material divulgado y el objeto de la invención es que los iones de tierras raras no son los mismos. En el primer caso hay Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup>, mientras que en el objeto de la invención hay Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>.

Ninguno de los documentos citados divulga un material de volumen emisor de luz blanca bajo excitación UV que comprenda una matriz de SiO<sub>2</sub> y KF<sub>4</sub> dopada con Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar al objeto de la invención a partir de la información divulgada en dichos documentos, ya que el cambio en los dopantes produce resultados diferentes, en cuanto a la emisión producida por el material al ser excitado por luz ultravioleta, en función de cuales sean los otros dopantes.

Por lo tanto, se considera, a la vista del estado de la técnica, que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 3 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).