



① Número de publicación: **2 319 044**

② Número de solicitud: 200701609

⑤ Int. Cl.:  
**C09K 11/85** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **25.05.2007**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2009**

Fecha de la concesión: **27.01.2010**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2010**

⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2010**

⑦ Titular/es: **Universidad de la Laguna**  
**c/ Viana, 50**  
**38201 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, ES**

⑦ Inventor/es: **Castillo Vargas, Francisco J. del;**  
**Méndez Ramos, Jorge;**  
**Yáñez Hernández, Ángel Carlos y**  
**Rodríguez Armas, Vicente Daniel**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Material que emite luz blanca y sintoniza el color.**

⑤ Resumen:

Material que emite luz blanca y sintoniza el color.

La presente invención da cuenta de un vitrocerámico transparente nanoestructurado obtenido a partir de un tratamiento térmico de un vidrio precursor de volumen basado en SiO<sub>2</sub> y LaF<sub>3</sub> dopado con tres iones de tierras raras (Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>) preparado por la técnica sol-gel. El nano-vitrocerámico resultante contiene cristales de tamaño nanométrico de LaF<sub>3</sub> precipitados tras el tratamiento térmico y dispersos en una matriz de SiO<sub>2</sub>, quedando los iones de tierras raras incorporados en éstos.

Empleando excitación infrarroja de 980 nm y mediante un proceso luminiscente de up-conversión (conversión de energía infrarroja a visible) se genera luz blanca a través de la síntesis aditiva de las emisiones roja, verde y azul. Controlando la potencia incidente de excitación se consigue la sintonización del color emitido con aplicaciones en dispositivos fotónicos tridimensionales: generadores de imagen, láseres de estado sólido, nuevas memorias ópticas tridimensionales y elementos integrados en un chip.

ES 2 319 044 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Material que emite luz blanca y sintoniza el color.

### 5 Sector de la técnica

Física de materiales. Espectroscopia.

Dispositivos fotónicos integrados: generadores de imagen, láseres de estado sólido, memorias ópticas tridimensionales.

Materiales luminiscentes transparentes de volumen dopados con iones de tierras raras:

Elaboración y caracterización.

### 15 **Introducción**

Los materiales conocidos como nano-vitrocereámicos surgen del tratamiento térmico de un vidrio en el que se induce la nucleación y crecimiento de fases nanocristalinas dispersas en una matriz vítrea. En particular, los vidrios de oxifluoruros basados en nanocristales de  $\text{LaF}_3$  dopados con iones lantánidos y dispersos en una matriz vítrea de sílice, se muestran como materiales ideales para aplicaciones en dispositivos fotónicos debido a su baja energía fonónica que mejora las propiedades luminiscentes.

El proceso de síntesis Sol-Gel es uno de los métodos de preparación de materiales de volumen más extensamente usados debido a su simplicidad, bajo costo y control de la homogeneidad del material resultante a nivel molecular.

Por otro lado, para una amplia variedad de aplicaciones en dispositivos de iluminación, existe un gran interés en la generación eficiente de luz blanca frente a métodos convencionales de producción de luz como la radiación térmica de filamentos incandescentes. De igual forma, la sintonización del color emitido aparece como herramienta para aplicaciones en dispositivos fotónicos como láseres de estado sólido y memorias ópticas tridimensionales basadas en escritura láser.

El proceso luminiscente de “up-conversion” (conversión de energía infrarroja a visible) convierte fotones del infrarrojo cercano en fotones visibles, vía proceso multifotónico de absorción secuencial y transferencia de energía. Además láseres comerciales de diodo en el infrarrojo cercano pueden ser empleados como fuentes de excitación continua y de bajo costo.

En definitiva, existe la necesidad de desarrollar dispositivos eficientes, estables y de fácil fabricación, generadores de luz blanca y con la capacidad de sintonización del color emitido teniendo en cuenta los siguientes puntos: fuentes de excitación infrarroja económicas y de eficiente absorción como láseres de diodos; control de las intensidades relativas de las emisiones de los colores primarios (rojo, verde y azul) y método sencillo y ventajoso de elaboración del material. La presente invención plantea mejoras en relación a la consecución de estos objetivos.

### 45 **Estado de la técnica**

Frente a métodos convencionales poco eficaces basados en la incandescencia, la búsqueda de materiales con capacidad de generar luz blanca eficientemente y sintonizar el color se ha intensificado en los últimos años. Entre ellos cabe mencionar la conversión de electricidad usada en diodos emisores de luz (diodos orgánicos y diodos de polímeros: OLEDs Y PLEDs [1-2]) y la conversión de luz infrarroja a visible (up-conversion) en materiales dopados con iones luminiscentes lantánidos o tierras raras como vidrios, cristales de fluoruros [3-4] y nano-vitrocereámicos obtenidos por métodos convencionales de fusión [5-8]. Sin embargo la complejidad en los requerimientos técnicos y el alto coste de preparación suponen una desventaja para estos ejemplos citados.

Como alternativa, surgen materiales nano-vitrocereámicos transparentes obtenidos tras tratamiento térmico de vidrios precursores preparados por el método sol-gel, que se caracterizan por la sencillez y simplificación de la preparación y la economía del proceso. Dentro de ellos, nano-vitrocereámicos basados en nanocristales de  $\text{LaF}_3$  dopados con tierras raras, precipitados tras el tratamiento térmico y dispersos en una matriz vítrea de óxido de silicio, se muestran como excelentes materiales para aplicaciones luminiscentes, debido a la solubilidad de dichas tierras raras en estos entornos nanocristalinos de baja energía fonónica [9-10].

Según la patente WO2006113998 se conoce la generación de luz blanca en películas delgadas derivadas del método sol-gel conteniendo nanopartículas dopadas con diferentes parejas de iones de tierras raras [11]. Sin embargo, el método allí descrito conlleva una excesiva complicación ya que requiere la preparación previa de nanopartículas que posteriormente son incorporadas a la película delgada incrementando el coste adicional del proceso. Además las láminas así obtenidas son demasiado delgadas para aplicaciones en dispositivos ópticos integrados requiriendo la acumulación de las misma en multicapas.

Por lo tanto no existen, hasta donde sabemos, nano-vitrocéramicos de volumen conteniendo nanocristales de  $\text{LaF}_3$  dopados con tres iones de tierras raras obtenidos tras un sencillo tratamiento térmico de vidrios precursores sol gel, para la producción de luz blanca y sintonización del color a partir del control de la potencia incidente.

## 5 Descripción de la invención

La presente invención da cuenta de la generación de luz blanca y sintonización del color en un vitrocéramico transparente nanoestructurado de volumen basado en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{LaF}_3$  dopado con tres iones de tierras raras para aplicaciones en dispositivos fotónicos. El nano-vitrocéramico es obtenido a partir de un tratamiento térmico de un vidrio transparente preparado por la técnica Sol-Gel. Debido al tratamiento térmico, cristales de tamaño nanométrico de  $\text{LaF}_3$  precipitan en su interior permaneciendo dispersos en la matriz de  $\text{SiO}_2$  y quedando los tres iones de tierras raras utilizados,  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ , incorporados en éstos.

Bajo excitación infrarroja a 980 nm, proveniente de un diodo comercial de bajo coste, y mediante un proceso luminescente de up-conversion (conversión de energía infrarroja a visible) se obtienen emisiones roja, verde y azul, correspondientes a las transiciones electrónicas de los tres iones de tierras raras empleados como dopantes. Por lo tanto, a través de la síntesis aditiva de estas emisiones se genera luz blanca permitiendo la sintonización del color mediante el control de la potencia incidente de excitación. La eficiente generación de luz blanca resulta muy intensa y observable a simple vista, incluso a potencias bajas de excitación infrarroja.

El proceso de obtención del material de la presente invención consta de un tratamiento térmico al que se somete a un vidrio precursor de volumen elaborado por la técnica de Sol-Gel. El método Sol-Gel permite preparar de forma sencilla un vidrio oxifluoruro precursor transparente a temperatura ambiente, sin los requerimientos técnicos y las dificultades asociadas a la preparación de cristales y/o vidrios de fluoruros en atmósferas controladas usando técnicas de fundido a altas temperaturas. Por lo tanto, la obtención del nano-vitrocéramico mediante una sola etapa de tratamiento térmico del vidrio sol-gel, permite el control sobre la formación y crecimiento de los nanocristales y la cantidad de iones dopantes, frente a otros métodos de producción previa de nanopartículas (véase patente WO2006113998), simplificando el proceso y reduciendo el coste. El dopaje llevado a cabo con los tres iones de tierras raras utilizados ( $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ ) optimiza la generación de luz blanca al emplear los mínimos iones dopantes necesarios para la generación de las emisiones primarias roja, verde y azul bajo excitación infrarroja. Además la sintonización del color emitido se controla mediante la potencia de excitación infrarroja, para inducir un cambio en la intensidad relativa de las emisiones primarias, sin necesidad de cambio en la composición del material sintetizado (véase patente WO2006113998). Asimismo cabe destacar que la presente invención da cuenta de la obtención de un material transparente de volumen, que frente a otro tipo de materiales como películas delgadas, permiten su aplicación en dispositivos ópticos integrados.

En resumen, la presente invención describe, por primera vez hasta donde sabemos, la obtención de un nano-vitrocéramico Sol-Gel de volumen transparente basado en nanocristales de  $\text{LaF}_3$  dopados con tres iones de tierras raras en una matriz de  $\text{SiO}_2$  para la generación de luz blanca y sintonización del color con aplicaciones en dispositivos fotónicos tridimensionales: generadores de imagen, nuevas memorias ópticas tridimensionales, láseres de estado sólido y dispositivos ópticos integrados.

## Referencias

- [1] Sheets J.R., *Science* 277, 191 (1997).
- [2] Bernius M.T., Inbasekaran M., O'Brien J., Wu W., *Adv. Mater* 12, 1737 (2000).
- [3] Da Silva J.E.C., de Sá G.F. Santa-Cruz P. A., *J. Alloys and Comp.* 344 260 (2002).
- [4] Suyver J.F., Grimm J., Kramer K.W. and Güdel H. U., *J. Lumin.* 114 53 (2005).
- [5] Y. Wang and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* 63, 3268 (1993).
- [6] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, J. A. González-Almeida, V. D. Rodríguez, A. D. Lozano-Gorrin and P. Núñez, *J. Alloys. and Compounds* 323-324, 753 (2001).
- [7] J. Méndez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. D. Rodríguez and D. Furniss, *J. Alloys and Comp. In press* (2006).
- [8] J. Méndez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. D. Rodríguez, A. C. Yanes, J. Del-Castillo, D. Furniss and A. B. Seddon. Oral communication presented at Eurodim 2006 Conference, Milan, Italy (2006).
- [9] Biswas A, Maciel G. S, Friend C. S. and Prasad P. N, *J. Non-Cryst Solids* 316, 393 (2003).
- [10] Fujihara S., Mochizuki C. and Kimura T, *J. Non-Cryst. Solids* 244, 267 (1999).
- [11] Patente WO2006113998.

**Descripción de las figuras**

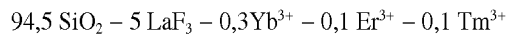
Figura 1. Espectro de emisión de conversión de energía infrarroja a visible en vitrocerámicos 94.5 SiO<sub>2</sub>-5 LaF<sub>3</sub>: 0.1 Er<sup>3+</sup>-0.3 Yb<sup>3+</sup>-0.1 Tm<sup>3+</sup> (en mol%) bajo excitación infrarroja de 980 nm mostrando las bandas de emisión roja, verde y azul asignadas a las correspondientes transiciones de los iones dopantes de tierras raras.

Figura 2. Espectros de emisión de conversión de energía infrarroja a visible para diferentes potencias de excitación infrarroja de 980 nm (5, 100 y 200 mW) en vitrocerámicos 94.5 SiO<sub>2</sub>-5 LaF<sub>3</sub>: 0.1 Er<sup>3+</sup>-0.3 Yb<sup>3+</sup>-0.1 Tm<sup>3+</sup> (en mol%).

Figura 3. Superficie cubierta en el diagrama de cromaticidad CIE por la emisión de vitrocerámicos 94.5 SiO<sub>2</sub>-5 LaF<sub>3</sub>: 0.1 Er<sup>3+</sup>-0.3 Yb<sup>3+</sup>-0.1 Tm<sup>3+</sup> (en mol %) descrita por el triángulo en línea de puntos que representa la gama de colores obtenida. Las diferentes coordenadas del color resultante (círculos sin relleno), desde el blanco hasta el rojo, representan la sintonización del color emitido mediante la potencia incidente de excitación. Se incluye comparación con la gama de colores (triángulo línea discontinua) cubierta por material comercial utilizado en monitores Dell (P22 phosphor).

**Modos de realización de la invención**

La presente invención corresponde a un material nano-vitrocerámico de volumen transparente, obtenido por un tratamiento térmico de un vidrio precursor sintetizado por la técnica sol-gel, de acuerdo con la composición de la siguiente fórmula en mol %:



Bajo excitación infrarroja a 980 nm, proveniente de un diodo comercial de bajo coste, y mediante proceso de conversión de energía infrarroja a visible se obtienen emisiones roja, verde y azul, correspondientes a las transiciones electrónicas de los tres iones de tierras raras empleados como dopantes (véase Figura 1). La sintonización del color viene caracterizada por el control de la potencia incidente de excitación infrarroja para inducir un cambio en la intensidad relativa de las emisiones primarias (véase Figura 2).

La generación eficiente de luz blanca resulta muy intensa y observable a simple vista, incluso a potencias bajas de excitación infrarroja. La gama de colores obtenida por la emisión de nuestras muestras cubre una superficie en el diagrama de cromaticidad CIE mayor que dispositivos comerciales (P22 phosphor) utilizados en monitores Dell (véase Figura 3). Las diferentes coordenadas del color resultante desde el blanco hasta el rojo representan la sintonización del color emitido mediante la potencia incidente de excitación (véase Figura 3).

# ES 2 319 044 B1

## REIVINDICACIONES

5 1. Material que emite luz blanca bajo excitación infrarroja de 980 nm y sintoniza el color mediante control de la potencia incidente, **caracterizado** por una matriz volumétrica de 0-99 mol % SiO<sub>2</sub> y 0-99 mol % de LaF<sub>3</sub> dopada con 0-10 mol % de Yb<sup>3+</sup>, 0-10 mol % de Er<sup>3+</sup> y 0-10 mol % de Tm<sup>3+</sup> obtenido mediante la técnica sol-gel empleando tratamiento térmico posterior para la formación de nanocristales.

10 2. Material que emite luz blanca bajo excitación infrarroja de 980 nm y sintoniza el color mediante control de la potencia incidente, **caracterizado** por una matriz volumétrica de 94.5 mol % de SiO<sub>2</sub> y 5 mol % LaF<sub>3</sub> dopada con 0.3 mol % de Yb<sup>3+</sup>, 0.1 mol % de Er<sup>3+</sup> y 0.1 mol % Tm<sup>3+</sup> obtenido mediante la técnica sol-gel empleando tratamiento térmico posterior para la formación de nanocristales.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

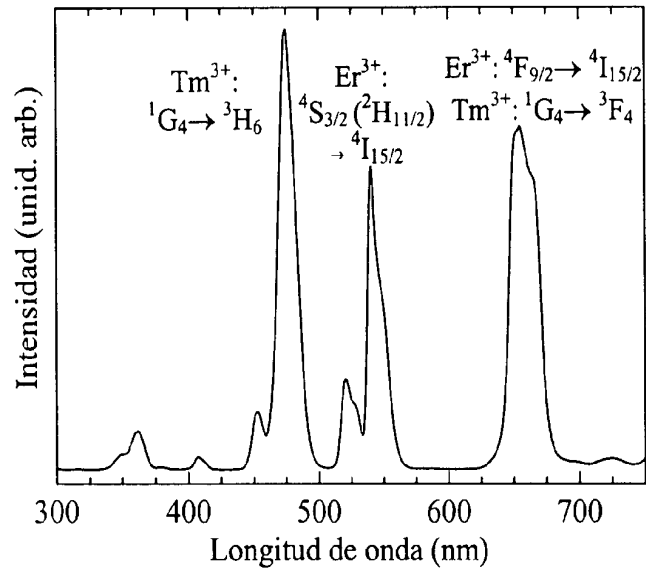


Figura 1

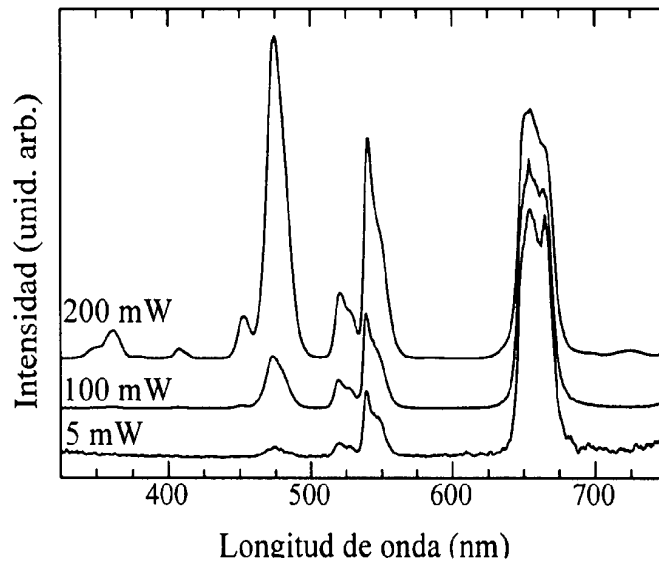


Figura 2

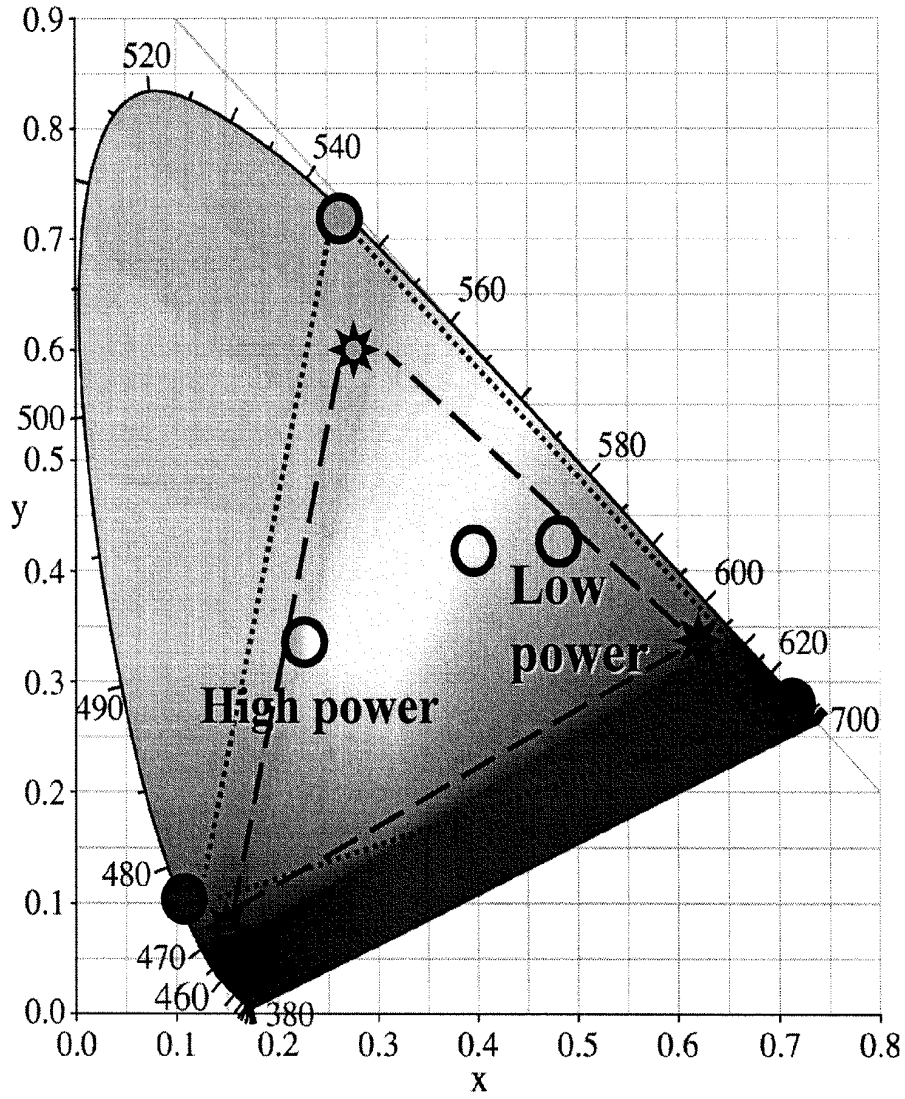


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 319 044

⑫ Nº de solicitud: 200701609

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 25.05.2007

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C09K 11/85 (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BISWAS,A. et al., Upconversion-properties of a transparent Er <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> co-doped LaF <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass-ceramics prepared by sol-gel method, Journal of Non-crystalline Solids, 2003, Vol. 316, páginas 393-397.	1
Y		2
Y	LIAO, M. et al., Upconversion properties of Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> and Tm <sup>3+</sup> codoped fluorophosphate glasses, Spectrochimica Acta Part A, 22.12.2006, Vol. 68, páginas 531-535.	2
X	RODRIGUEZ, V.D. et al., Luminiscence of Er <sup>3+</sup> -doped nanostructural SiO <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> glass-ceramics prepared by the sol-gel method, Optical Materials, 19.10.2006, Vol. 29, páginas 1557-1561.	1
A	YANES, A.C. et al., Luminiscence and structural characterization of transparent nanostructured Eu <sup>3+</sup> -doped LaF <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass-ceramic prepared by sol-gel method, Optical Materials, 12.05.2007, Vol. 29, páginas 999-1003.	1,2
A	VELAZQUEZ, J.J. et al., Optical properties of Ho <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> co-doped nanostructured SiO <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> glass-ceramic prepared by sol-gel method, Phys. stat. sol.(a), 23.05.2007, Vol. 204, páginas 1762-1768.	1,2

#### 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

06.04.2009

Examinador

M. García Poza

Página

1/4



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

C09K

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

INVENES, EPODOC, XPESP, ISI-WEB

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.04.2009

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 2	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1,2	<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 ha sido publicada.

**Consideraciones:**

Los documentos de la solicitud de patente sobre los que se basa esta Opinión Escrita son el resultado de las modificaciones efectuadas durante el proceso de examen formal y técnico de la solicitud de patente.

**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	BISWAS, J. Non-Crystalline Solids	01.02.2003
D02	LIAO, Spectrochimica Acta	22.12.2006
D03	RODRIGUEZ, Optical Materials	19.10.2006

**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 nano-vitrocéramico transparente compuesto por una matriz de SiO<sub>2</sub> y nanocristales de LaF<sub>3</sub> dopados con iones de iterbio, erbio y tulio, en distintas concentraciones. El material ha sido preparado por la técnica de sol-gel, con un tratamiento térmico posterior.

Novedad (Artículo 6.1 LP): El documento D01 define un material nano-vitrocéramico, preparado por sol-gel, compuesto por una matriz de SiO<sub>2</sub> con nanocristales de LaF<sub>3</sub> dopados con iones de iterbio y erbio. Este material es idéntico al recogido en la reivindicación 1 cuando la concentración de iones de tulio es 0.

El documento D03 define un material nano-vitrocéramico, preparado por sol-gel, compuesto por una matriz de SiO<sub>2</sub> con nanocristales de LaF<sub>3</sub> dopados con iones de erbio. Este material es idéntico al recogido en la reivindicación 1 cuando la concentración de iones de tulio y la concentración de iones de iterbio es 0. Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en los documentos D01 y D03 el objeto de la invención recogido en la reivindicación 1 carece de novedad.

Actividad inventiva (Artículo 8.1 LP): El material nano-vitrocéramico, objeto de la invención tal y como se define en la reivindicación 2, difiere del estado de la técnica más próximo, definido por el documento D01, por presentar iones de tulio además de iones de iterbio y de erbio. Es conocido en el estado de la técnica, ver documento D02, que cuando se dopan matrices de vidrio con iones de iterbio, erbio y tulio, simultáneamente, se puede obtener un material que emite en el azul, el verde y el rojo cuando dicho material se excita con luz infrarroja. Además, la intensidad de las emisiones en el azul, el verde y el rojo se puede cambiar ajustando las concentraciones de las tres clases de iones de tierras raras. De este modo es posible simular luz blanca cuando el vidrio dopado con estos tres iones se excita con luz infrarroja. Dicho documento también divulga que los iones de tulio son los responsables de la emisión en el azul. Así, resultaría obvio para el experto en la materia utilizar las enseñanzas divulgadas en el documento D02, para así dopar los nanocristales de LaF<sub>3</sub> en la matriz de SiO<sub>2</sub>, además de con iones de iterbio y erbio, con iones de tulio, obteniendo el material reivindicado. Por lo tanto, el objeto de la reivindicación 2 no implica actividad inventiva.