



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01210

(22) Data de depozit: 24.11.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE
ȘI MATERIE CONDENSATĂ,
STR. P.A. PODEANU NR.144, TIMIȘOARA,
TM, RO

(72) Inventatori:
• BĂNICĂ RADU NICOLAE, STR.HOREA
NR.180, DEVA, HD, RO;
• NYARI TEREZIA, STR.AȘTRILOR NR.24,
AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;
• NOVACONI ȘTEFAN DĂNICĂ,
STR. EUGEN POP NR. 13, TIMIȘOARA, TM,
RO

(54) PROCEDU ȘI INSTALAȚIE PENTRU SINTEZA ÎN CÂMP DE
MICROUNDE A SEMICONDUCTORILOR CALCOGENICI
MULTINARI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație și la un procedeu pentru sinteza în câmp de microunde a semiconductorilor calcogenici multinari, de tip $(Ag, In)_{1-x}Zn_xS_2$, cu x cuprins între 0 și 1. Instalația conform invenției este alcătuită dintr-un cuptor cu microunde comercial, modificat, sau dintr-un ghid de undă (1), dintr-un generator (2) de microunde comandat cu ajutorul unui bloc (11) de comandă, dintr-o antenă de microunde formată dintr-un disc (3) metalic și o bară (4) metalică, aflată în contact intim cu discul (3), pe care este așezat un creuzet (5) de alumina sau cuarț, care este amplasat în interiorul unui tub (7) realizat din cuarț sau alt material dielectric rezistent la temperatură înaltă, prevăzut cu un dop (8) cu furtun prin care se poate introduce gaz inert, și dintr-o instalație (9) dedicată, în care se poate face vacuum, în cazul în care are loc o etanșare între tubul (7) de cuarț și bara (4) metalică, utilizând o linie de vacuum (10) care poate fi accesată utilizând o valvă (12) cu trei căi. Procedeu conform invenției constă din folosirea unui amestec pulverulent intim, omogenizat, de metale și sulf, vrac sau sub formă de pastilă, ce reacționează spontan în mediu de gaz

inert, după amorsarea reacției cu ajutorul plamei, și care apoi absoarbe o radiație de microunde, menținând amestecul reactiv la o temperatură de peste 1000°C, ceea ce produce un intens proces de difuziune a ionilor, cu obținerea unui produs de reacție omogen din punct de vedere compozițional.

Revendicări: 2
Figuri: 2

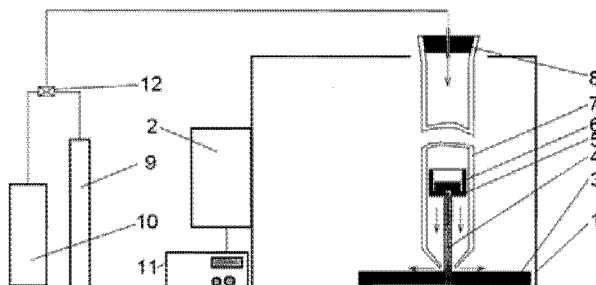
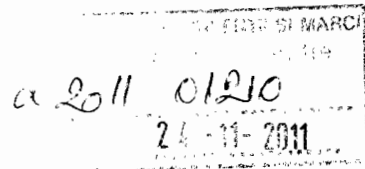


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



TITLUL INVENȚIEI:



Procedeu și instalație pentru sinteza în câmp de microunde a semiconductorilor calcogenici multinari

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a materialelor semiconductoare calcogenice multinare de tip $(Ag,In)_{1-x}Zn_{2x}S_2$ (x cuprins între 0 și 1) la temperaturi înalte în câmp de microunde și la o instalație dedicată acestui scop.

Descrierea detaliată a instalației

Instalația conform invenției constă (Figura 1) dintr-un cuptor de microunde comercial modificat sau un ghid de undă (1), un generator de microunde (2) comandat cu ajutorul unui bloc de comandă (11), o antenă de microunde formată dintr-un disc metalic (3) și o bară metalică (4), în intim contact electric cu discul (3), pe care este așezat un creuzet de alumina sau cuarț (5) care conține amestecul de precursori (6). Cuptorul cu microunde este modificat pentru a permite accesul prin partea superioară a unui tub dintr-un material dielectric care prezintă rezistență chimică la temperaturi înalte (peste 1000°C) având lungime mai mare decât înălțimea camerei cuptorului. Bara metalică, creuzetul de alumina și amestecul de precursori se află plasate în interiorul unui tub de cuarț sau alt material dielectric (7) prevăzut cu un dop cu furtun (8) prin care se poate introduce un flux de gaz inert, dintr-o instalație dedicată (9) sau în care se poate face vacuum (în cazul în care are loc o etanșare între tubul de cuarț (7) și bara metalică (4)) utilizând o linie de vacuum (10). Modificarea regimului de lucru din vacuum în lucrul în mediu de gaz inert se face utilizând valva cu trei cai (12).

Tubul (7) prezintă o îngustare la capătul care vine poziționat în cuptorul de microunde. La celălalt capăt tubul (7) este închis cu un dop prevăzut cu furtun prin care circulă un gaz sau un amestec de gaze ce vor străbate tubul din material dielectric, ieșind în atmosferă pe la capătul îngustat al acestuia. Antena de microunde este constituită dintr-un disc metalic (3) având diametrul egal cu semi-lungimea de undă a radiației electromagnetice emise de magnetron și grosimea de cel puțin 10 ori mai mică decât diametrul, care este prevăzut în

centru cu un orificiu în care este introdusă o bară metalică (4) de secțiune circulară, ascuțită în vârf, având lungimea (măsurată de la suprafața discului) egală cu un sfert din lungimea de undă a radiației de microunde emisă de magnetron și diametrul de cel puțin 10 ori mai mic decât lungimea. Metalele utilizate pentru construcția discului (3) și a barei metalice (4) trebuie să aibă o conductivitate electrică și un coeficient de conductivitate termică cât mai bune pentru a disipa căldura generată în cursul reacției chimice. Ca materiale pentru construcția discului (3) se preferă aluminiul, cuprul sau argintul, iar pentru bara metalică (4) se preferă cuprul, argintul, platina, grafitul, molibdenul sau oțelurile înalt aliate inoxidabile. În special materialul din care este constituita bara metalică (4) trebuie să prezinte rezistență chimică în mediu de sulf realizată fie prin scăderea bruscă a temperaturii în aceasta datorită coeficientului mare de transfer termic al metalului, fie datorită apariției unui strat oxidic sau calcogenic ce pasivează suprafața.

Procedura de lucru implică introducerea barei metalice (4) în îngustătura tubului (7) astfel încât între peretele tubului și antenă să existe un spațiu prin care gazele să poată ieși. Într-o a doua variantă constructivă, o parte din bara metalică (4) este sigilată în interiorul tubului (7) fie prin topirea acestuia în regiunea de contact cu bara metalică, fie prin adaosul unui material rezistent la temperatura ridicată care să permită etanșarea tubului (7) în zona îngustării astfel încât să poată avea loc vidarea acestuia.

În interiorul tubului (7) se introduce un creuzet (5) cilindric sau conic având diametrul exterior mai mic decât diametrul interior al tubului (7), prevăzut sau nu în fundul acestuia cu un orificiu având diametrul mai mic decât diametrul barei (4). La introducerea în tub, fundul acestui creuzet se sprijină pe bară. În acest creuzet se introduc precursorii de reacție sub formă pulverulentă sau sub formă pastilată.

Descrierea procedurii de sinteză a semiconductorilor calcogenici multinari

Procedura de sinteză a semiconductorilor calcogenici multinari conform invenției constă în mai multe etape, după cum urmează.

Pentru sinteza soluțiilor solide de tip $(Ag,In)_{1-x}Zn_{2x}S_2$, precursorii de reacție sunt reprezentați de un amestec pulverulent de metale și sulf calculat astfel încât raportul atomic al elementelor să fie cel necesar. Amestecul pulverulent poate fi pastilat cu formarea unor pastile cilindrice într-o matriță dedicată prin aplicarea unei presiuni cuprinse între 1 și 500 kgf/cm². În cazul amestecului de metale și sulf trebuie avut în vedere că aplicarea unei presiuni excesive poate duce la explozie, reacția chimică fiind exotermă. Dacă în loc de precursorii în stare metalică este folosit un amestec de sulfuri metalice, acest pericol nu mai există.

Prima etapă a procedurii de sinteză constă în prepararea amestecului de precursori prin amestecarea intimă a pulberilor metalice și a pulberii de sulf, masele necesare din fiecare reactant fiind calculate conform stoechiometriei reacției chimice.

În cea de-a doua etapă, amestecul de pulberi metalice se plasează într-o primă variantă într-un creuzet de alumină sau cuarț ce prezintă un orificiu în partea inferioară a cărui diametru este mai redus decât diametrul barei metalice. Acest creuzet este așezat în interiorul tubului de cuarț, astfel încât vârful ascuțit al barei metalice să intre în orificiul creuzetului. Într-o a doua variantă, amestecul de precursori se pastilează la presiuni cuprinse între 1 și 1000 kgf/cm², apoi pastila obținută se plasează într-un creuzet de alumină similar cu cel amintit.

În cea de-a treia etapă, se etanșează capătul tubului de cuarț cu ajutorul unui dop prevăzut cu furtun (8). Prin acest furtun se introduce în tubul de cuarț un gaz inert, de preferință argon, timp de câteva minute. Acest gaz va elimina oxigenul din vecinătatea creuzetului care conține amestecul de reactanți.

Ultima etapă constă în iradierea amestecului de reactanți cu un câmp de microunde de putere și timp variabil sub flux de gaz inert. Reacția chimică exotermă este inițiată de plasma formată în vârful barei metalice a antenei de microunde. Datorită conductivității electrice mari a produsului de reacție incandescent, acesta va absorbi microundele menținându-se incandescent până la definitivarea reacției chimice. Timpul efectiv de reacție este funcție de puterea radiației de microunde aplicate și de compoziția probei, putând varia de la secunde la 5-10 minute. Temperatura de reacție de la nivelul amestecului reactiv în cazul amintit este de peste 1000 °C, ceea ce permite apariția fazelor lichide în sistem cu creșterea puternică a transferului de masă între diversele faze cristaline formate în faza inițială conducând la obținerea unui produs de reacție omogen din punct de vedere compozițional și structural (Figura 2).

Răcirea produsului de reacție are loc sub un flux de argon prin oprirea iradierii cu microunde.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de sinteză a materialelor semiconductoare calcogenice multinare de tip $(\text{Ag,In})_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{S}_2$ (x cuprins între 0 și 1) la temperaturi înalte în câmp de microunde, **caracterizat prin aceea că** drept precursori se folosește un amestec pulverulent intim omogenizat de metale și sulf, vrac sau sub formă pastilată, ce reacționează spontan în mediu de gaz inert după amorsarea reacției cu ajutorul plasmii formate în vârful barei metalice (4) și care apoi absoarbe radiația de microunde menținând amestecul reactiv la o temperatură de peste 1000 °C ceea ce produce un intens proces de difuziune a ionilor cu obținerea unui produs de reacție omogen din punct de vedere compozițional.

2. Instalație pentru sinteza în câmp de microunde la temperaturi înalte pentru aplicarea procedurii de la revendicarea 1 **caracterizată prin aceea că** constă dintr-un cuptor de microunde comercial modificat sau un ghid de unda (1), un generator de microunde (2) comandat cu ajutorul unui bloc de comandă (11), o antenă de microunde formată dintr-un disc metalic (3) și o bară metalică (4), în intim contact electric cu discul (3), pe care este așezat un creuzet de alumina sau cuarț (5) care conține amestecul de precursori (6) ce este plasat în interiorul unui tub de cuarț sau alt material dielectric rezistent la temperatură înaltă (7) prevăzut cu un dop cu furtun (8) prin care se poate introduce un flux de gaz inert, dintr-o instalație dedicată (9) sau în care se poate face vacuum în cazul în care are loc o etanșare între tubul de cuarț (7) și bara metalică (4) utilizând o linie de vacuum (10) ce poate fi accesată utilizând valva cu trei cai (12).

DESENE



Figura 1

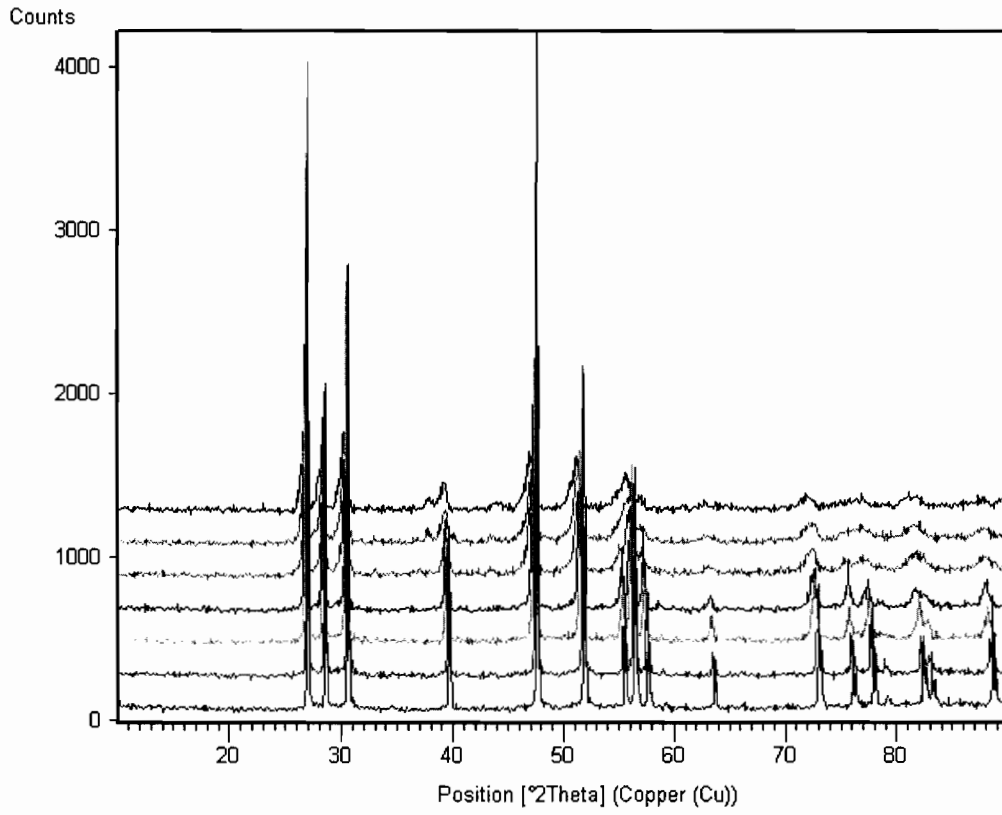


Figura 2