



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01002**

(22) Data de depozit: **06.10.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2015 BOPI nr. **7/2015**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR (INCDFM),
STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 BIS,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **POPESCU MIHAI,
ALEEA COMPOZITORILOR NR.11, BL.G12,
AP.46, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NICIU GHEORGHE HORAȚIU,
ȘOS.PANDURI NR.60, BL.A, SC.B, ET.3,
AP.71, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NICIU DANIELA ORTENSIA,
ȘOS.PANDURI NR.60, BL.A, SC.B, ET.3,
AP.71, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MANEA ȘTEFAN ADRIAN,
STR. CONSTANTIN TITEL PETRESCU
NR. 9, BL. C 29, SC. A, AP. 50,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LORINCZI ADAM, ALEEA POSTĂVARUL
NR.4, BL.C 4, AP.86, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VELEA ALIN, STR. C. A. ROSETTI NR.41,
BL.B 5, SC.C, ET.3, AP.14, CORABIA, OT,
RO;**
• **ȘIMANDAN IOSIF DANIEL,
BD. ECATERINA TEODOROIU NR. 286,
TÂRGU JIU, GJ, RO;**
• **SAVA FLORINEL, STR. VASILE CÂRLOVA
NR.6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA MATERIALELOR ÎN
SISTEMELE CALCOGENICE As_2S_3 - Eu_2S_3 și As_2S_3 - Er_2S_3 ,
PENTRU DEPURAREA DE STATURI SUBȚIRI PRIN METODA
PLD**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor în sistemele calcogenice As_2S_3 - Eu_2S_3 și As_2S_3 - Er_2S_3 , în scopul utilizării lor ca ținte pentru depunerea de straturi subțiri prin metoda PLD și pentru producerea, în cadrul industriei electronice, a unor dispozitive cu emisie în spectru vizibil sau infraroșu, precum și pentru conversia energiei din domeniul IR în domeniul VIS. Procedeu conform invenției constă în obținerea As_2 prin coprecipitarea în faza de sinteză a Eu^{3+} și Er^{3+} la temperatura de 80°C, spălarea precipitatului obținut cu apă deionizată până la pH neutru,

uscarea acestuia într-o etuvă la 100°C, timp de 24 h, obținerea pulberilor de precipitat, încărcarea pulberilor în fiole de cuarț cu diametrul interior de 14 mm, care sunt introduse într-o nacelă susceptoare din grafit spectral pur, a unei instalații cu încălzire inductivă, pentru realizarea unui tratament termic al pulberilor la o temperatură de 491°C, timp de 192 min, într-o atmosferă controlată de Ar cu puritate de 99,999%, la o presiune de 1,1 atm.

Revendicări: 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).



8

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRC
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2011 01002
Data depozit 11.02.2011 - 01 - 9 0

DESCRIEREA INVENTIEI

PROCEDEU PENTRU OBTINEREA MATERIALELOR IN SISTEMELE CALCOGENICE $As_2S_3 - Eu_2S_3$ SI $As_2S_3 - Er_2S_3$ PENTRU DEPURAREA DE STRATURI SUBTIRI PRIN METODA PLD

DOMENIUL TEHNIC IN CARE POATE FI APLICATA INVENȚIA

Invenția se referă la un procedeu de obtinere a materialelor in sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$ pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD.

Sticla de As_2S_3 dopata cu Eu_2S_3 sau Er_2S_3 contine doturi cuantice de Eu_2S_3 si respectiv Er_2S_3 . Filmele subtiri de As_2S_3 dopate cu Eu_2S_3 au fotoluminiscenta in domeniul vizibil, iar cele cu Er_2S_3 au fotoluminiscenta in domeniul IR, si sunt destinate pentru producerea in industria electronica de dispozitive cu emisie in vizibil sau in infrarosu si pentru conversia energiei din IR in VIS.

PREZENTAREA STADIULUI TEHNICII

Producerea de doturi cuantice este intr-o dezvoltare continua, si are in aria de preocupari materiale semiconductoare cu fotoluminiscenta in domeniul de lungimi de unda de aprox. 470-730 nm.

Doturile cuantice sunt nanoparticole ale anumitor materiale semiconductoare, care au o proprietate noua, si anume o banda de emisie cat mai ingusta, in domeniul de interes. Exista o corelare intre dimensiunea particolelor si lungimea de unda pe care este centrata emisia, si anume particolele cu dimensiuni mici sunt centrate pe domeniul albastru, cele cu dimensiuni mai mari, in rosu. Astfel, teoretic, se poate obtine tot domeniul vizibil cu acelasi tip de mterial.

De asemenea, depunerile de filme subtiri din aceste materiale pot creste randamentul celulelor fotovoltaice cu pana la 60%.

Sticla $Er:As_2S_3$ excitata la 980 sau 810 nm are o emisie in domeniul 1500-1600 nm ($1550\text{ nm}, {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, Er^{3+}$). Caracterizarea microscopica a aratat ca sticla de As_2S_3 dopata cu Er_2S_3 contine cristalite reziduale de Er_2S_3 care sunt responsabile de benzile de fotoluminiscenta de la 1550, 980, si 810 nm, caracteristice Er_2S_3 policristalina [S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter, D. A. Turnbull, J. T. Verdeyen, S. G. Bishop, *J. Appl. Phys.*, 77, p. 3365 (1995)].

Fotoluminiscenta Eu^{2+} in $ZnS:Eu^{2+}$, cu excitatie la 256 nm si 340 nm, este la 514 nm [Liu Shu-Man, et al., *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 17, No. 8, p. 609, (2000)].

Tranzițiile cele mai importante ale Eu^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, sunt la la 591 si 616 nm [S.A. Saleem, B.C. Jamalajah, A. Mohan Babu, K. Pavani, L. Rama Moorthy, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 28, No. 2, p. 189, (2010)].

Domeniul de interes pentru telecomunicatii este domeniul de lungimi de unda 1300-1700 nm. Gruparile hidroxil, contaminanti comuni ai matricii vitroase produc o absorbtie puternica centrata la 1380 nm.

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE, PE CARE O REZOLVA INVENȚIA

Procedeu la care se refera inventia asigura eliminarea vaporilor de H_2O , permite esaparea SO_2 rezultat din reactia cu urmele de oxigen, asigura eliminarea urmelor de HCl, prin temperatura maxima de tratament asigura pastrarea concentratiei substantelor in sistemele calcogenice care fac obiectul acestei inventii si asigura pastrarea stoechiometricii Eu_2S_3 in

materialele din sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$, utilizate ca tinte pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD.

EXPUNEREA INVENȚIEI

Pulberea sintetizata in sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$, datorita metodei de sinteza are urme de HCl si H_2O .

Procedeul la care se refera inventia asigura eliminarea vaporilor de H_2O , permite esaparea SO_2 rezultat din reactia cu urmele de oxigen, asigura eliminarea urmelor de HCl in materialele din sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$, utilizate ca tinte pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD.

Sticla de As_2S_3 are $T_g = 192,2$ °C si este considerata a fi adusa in stare lichida dupa 310°C. Dupa temperatura de 410°C presiunea de vapori a As_2S_3 creste semnificativ.

Procedeul la care se refera inventia asigura pastrarea concentratiei substantelor in materialele din sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$, utilizate ca tinte pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD.

Eu_2S_3 si Er_2S_3 au o temperatura de formare in jur de 500°C. La aprox. 575°C Eu_2S_3 se descompune cu formare de Eu_3S_4 si S. In Eu_3S_4 exista un atom de Eu^{2+} si doi de Eu^{3+} . Eu^{2+} are o fotoluminiscenta redusa, la 514 nm, reducand eficienta fotoluminiscentei Eu^{3+} de la 591 si 616 nm.

Procedeul la care se refera inventia asigura pastrarea stoechiometriei Eu_2S_3 in materialele din sistemul calcogenic $As_2S_3 - Eu_2S_3$, utilizat ca tinta pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD.

INDICAREA MODULUI IN CARE INVENȚIA POATE FI EXPLOATATĂ INDUSTRIAL

Procedeul la care se refera inventia asigura obtinerea materialelor in sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$ pentru utilizarea lor ca tinte pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD, pentru producerea in industria electronica de dispozitive cu emisie in vizibil sau in infrarosu si pentru conversia energiei din domeniul IR, in domeniul VIS.

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENȚIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Producerea de doturi cuantice este intr-o dezvoltare continua, si are in aria de preocupari materiale semiconductoare incluzand CdTe, CdSe/ZnS, PbSe, ZnCdSe/ZnS, cu fotoluminiscenta in domeniul de lungimi de unda de aprox. 470-730 nm.

As_2S_3 in stare vitroasa are o stabilitate chimica ridicata in medii neutre si acide.

Au fost studiate noi heterostructuri la nanoscala din nanocristale de $Yb,Er:NaYF_4$ decorate cu doturi cuantice de CdSe, pentru conversia energiei din NIR in VIS (*sub-band-gap* photoconductivity) [Chenglin Yan, Afshin Dadvand, Federico Rosei, Dmitrii F. Perepichka, J. Am. Chem. Soc., 132, p. 8868-8869, (2010)].

Caracterizarea microscopica a aratat ca sticla de As_2S_3 dopata cu Er_2S_3 si Eu_2S_3 , care face obiectul acestei inventii, contine cristalite reziduale de Er_2S_3 si Eu_2S_3 care sunt responsabile de benzile de fotoluminiscenta, carateristice de Er_2S_3 si Eu_2S_3 policristaline.

Procedeul la care se refera inventia controleaza, din durata tratamentului termic la temperatura maxima, cantitatea necesara de cristalite reziduale de Er_2S_3 si Eu_2S_3 .

Eu_2S_3 si Er_2S_3 au o temperatura de formare in jur de 500°C . La aprox. 575°C Eu_2S_3 se descompune cu formare de Eu_3S_4 si S. In Eu_3S_4 exista un atom de Eu^{2+} si doi de Eu^{3+} . Eu^{2+} are o fotoluminiscenta redusa, eficienta fotoluminiscentei Eu^{3+} de la 591 si 616 nm fiind si ea redusa [Yong Joon Park, Tack Jin Kim, Young Hwan Cho, Yongju Jung, Hee-Jung Im, Kyuseok Song, Kwang Yong Jee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 29, No. 1, (2008)].

Procedeeul la care se refera inventia asigura pastrarea stoechiometriei Eu_2S_3 in materialele din sistemul calcogenic $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$, utilizat ca tinta pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD si o eficienta ridicata a fotoluminiscentei, datorata ionului Eu^{3+} .

Domeniul de interes pentru telecomunicatii este domeniul de lungimi de unda 1300-1700 nm. Gruparile hidroxil, contaminanti comuni ai matricii vitroase produc o absorbtie puternica centrata la 1380 nm, reducand semnificativ eficientei fotoluminiscentei Er^{3+} de la 1550 nm.

Procedeeul la care se refera inventia asigura eliminarea vaporilor de H_2O , cu maximizarea fotoluminiscentei Er^{3+} de la 1550 nm.

PREZENTAREA DETALIATA A OBIECTULUI INVENȚIEI

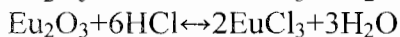
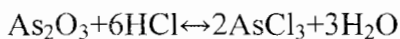
Procedeeul la care se refera inventia a avut in vedere modificarea caracteristicilor filmelor amorfe de As_2S_3 prin coprecipitarea in faza de sinteza a Eu^{3+} si Er^{3+} , precum si pregatirea de tinte pentru depunerea prin PLD a straturilor subtiri.

Exemplu

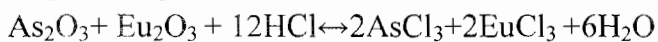
A. Obținerea $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$

Reactivi: $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{e.g.}; \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{e.g.}; \text{HCl} - \text{e.g.}$.

Reactia de dizolvare:



Rezulta reactia totala:



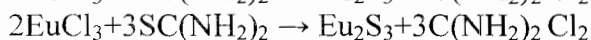
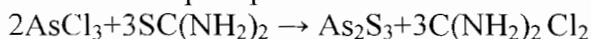
Reactia a avut loc la rece, timp de 72 de ore.

Coprecipitarea:

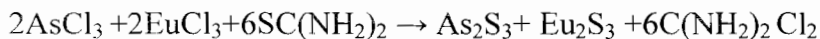
Reactivi:

$\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{e.g.}$

Reactia de coprecipitare:



Rezulta reactia totala:



Reactia a avut loc la temperatura de 80°C .

Tabel 1. Matriciile prime utilizate- $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$

Nr. crt.	Reactiv	Cantitate [g]
1	As_2O_3	44,00
2	Eu_2O_3	2,64
3	HCl	155,00
4	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	192,00

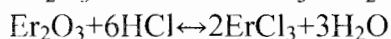
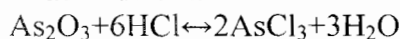
S-a obtinut un precipitat galben auriu. Spalarea s-a facut cu apa deionizata pana la pH neutru.

Uscarea precipitatului s-a facut in etuva la 100°C, timp de 24 de ore. Precipitatul s-a inchis la culoare.

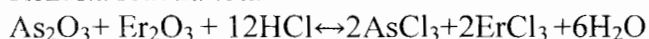
B. Obtinerea As₂S₃ - Er₂S₃

Reactivi: As₂O₃ - e.g.; Er₂O₃ - e.g.; HCl- e.g.

Reactia de dizolvare:



Rezulta reactia totala:



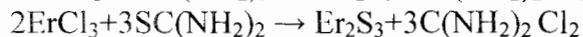
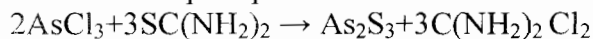
Reactia a avut loc la rece, timp de 72 de ore.

Coprecipitarea:

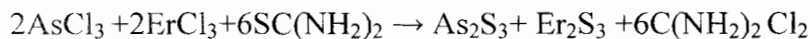
Reactivi:

SC(NH₂)₂ - chem. pure, Riedel-de Haën

Reactia de coprecipitare:



Rezulta reactia totala:



Reactia a avut loc la temperatura de 80°C.

Tabel 2. Materiile prime utilizate-As₂S₃ - Er₂S₃

Nr. crt.	Reactiv	Cantitate [g]
1	As ₂ O ₃	44
2	Er ₂ O ₃	2,7
3	HCl	155
4	SC(NH ₂) ₂	192

S-a obtinut un precipitat galben auriu.

Spalarea s-a facut cu apa deionizata pana la pH neutru. Uscarea precipitatului s-a facut in etuva la 100°C, timp de 24 de ore. Precipitatul s-a inchis la culoare.

Obtinerea materialelor compacte pentru depunerea prin PLD a straturilor subtiri

Pulberile de As₂S₃ - Eu₂S₃ As₂S₃ - Er₂S₃ au fost incarcate in fiole de cuarț cu diametrul interior de 14 mm si introduse intr- o nacela susceptoare din graft spectral pur. Pentru obtinerea materialelor compacte pentru depunerea prin PLD a straturilor subtiri a fost utilizata o instalatie cu incalzire inductiva.

Avand in vedere ca sticla de As₂S₃ are T_g = 192,2 °C si este considerata a fi adusa in stare lichida dupa 310°C si ca Eu₂S₃ are o temperatura de formare in jur de 500°C, precum si de faptul ca la aprox. 575°C Eu₂S₃ se descompune cu formare de Eu₃S₄ si S tratamentele termice pentru obtinerea tintelor pentru depunerea de straturi subtiri prin PLD au fost efectuate in atmosfera protectoare la temperatura maxima de 491°C.

Instalatia are o putere maximă de 30 kW. Domeniul de frecvență este acordabil în funcție de conductivitatea susceptului: 50-300 kHz. Generatorul de înaltă frecvență este cuplat cu regulatorul de proces tip Eurotherm 126 care permite practicarea de segmente de proces de încălzire caracterizate prin temperaturile inițiale respectiv finale și printr-o rampă (pozitivă sau negativă) de evoluție a temperaturii reglabile manual. Incinta instalatiei este formata dintr-un tub din cuarț transparent, cu diametrul 80 mm și lungimea de 500 mm, detașabilă prin actionare hidraulica manuala. Este dotata cu manometre pentru vid și presiune atmosferică și cu racorduri pentru introducerea de amestecuri de gaze și evacuare. Incinta se videaza la 2×10^{-5} torr. Se introduce în incinta Ar 99,999 % la 1,1 atm. A fost executata o nacela din grafit. A fost etalonata temperatura obtinuta pe nacela în functie de puterea indusa. Parametrii sunt dati în tabelul 3.

Tabel 3. Temperatura nacelei din grafit în functie de puterea indusa

Putere	Temperatura
(%)	(°C)
65,00	491,00
60,00	464,00
55,00	437,00
50,00	410,00
45,00	373,00
40,00	335,00
35,00	298,00
30,00	260,00
25,00	233,00
20,00	203,00
15,00	182,00
10,00	172,00
5,00	164,00
0,00	60,00

Fiiolele de cuarț cu pulbere de $As_2S_3 - Eu_2S_3$ sau $As_2S_3 - Er_2S_3$ au fost încarcate în nacela din grafit și introduse în incinta instalatiei. Aceasta a fost vidata instalatia la 2×10^{-5} torr, timp de 15 min. Apoi a fost introdus în incinta Ar 99,999 % la 1,1 atm. Parametrii de lucru sunt prezentati în tabelul 4.

Tabel 4. Temperatura nacelei din grafit în functie de puterea indusa și timpul de operare

Putere	Timp	Temperatura
(%)	min.	(°C)
65,00	480	491,00
60,00	65	464,00
55,00	63	437,00
50,00	60	410,00
47,30	55	392,00
35,00	45	298,00
0,00	0	60,00

Prin procedeul la care se refera inventia au fost obtinute materiale compacte in sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$, materiale tinte pentru depunerea prin PLD a straturilor subtiri.

REVENDICĂRI

Un procedeu pentru obtinerea materialelor in sistemele calcogenice $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$ pentru depunerea de straturi subtiri prin metoda PLD, caracterizat prin aceea ca:

(a) temperatura maxima de tratament termic al pulberilor de $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$ este de $491^\circ C$, timp de 192 min.;

(b) tratamentul termic al pulberilor de $As_2S_3 - Eu_2S_3$ si $As_2S_3 - Er_2S_3$ este efectuat in atmosfera de Ar 99,999 %, la 1,1 atm..