



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **06/10/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. 3/2017

(41) Data publicării cererii:  
**30/07/2015** BOPI nr. 7/2015

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR, 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

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**GB 1061949; JPS 6475662 (A)**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA MATERIALELOR ÎN  
SISTEME CALCOGENICE  $As_2S_3-Eu_2S_3$  și  $As_2S_3-Er_2S_3$**



# RO 130407 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor în sistemele calcogenice  
As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> și As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> pentru depunerea de straturi subțiri prin metoda PLD.

3 Sticla de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dopată cu Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sau Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> conține doturi cuantice de Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> și, res-  
pectiv, Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Filmele subțiri de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dopate cu Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> au fotoluminescența în domeniul vizibil,  
5 iar cele cu Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> au fotoluminescența în domeniul IR, și sunt destinate pentru producerea în  
industria electronică de dispozitive cu emisie în vizibil sau în infraroșu și pentru conversia  
7 energiei din IR în VIS.

9 Producerea de doturi cuantice este într-o dezvoltare continuă și are, în aria de preo-  
cupări, materiale semiconductoare cu fotoluminescența în domeniul de lungimi de undă de  
aproximativ 470...730 nm.

11 Din **GB 1061949** este cunoscut un procedeu de formare a filmelor din unul sau mai  
multe metale rare calcogenice, care include etapele de încălzire a probei într-o cameră  
13 sigilată, vidată la o presiune sub 10<sup>-5</sup> mm Hg, până la o temperatură care asigură evaporarea  
probei și depunerea probei evaporate pe un substrat, temperatura camerei fiind de cel puțin  
15 200°C.

17 De asemenea, **JPS 6475662 (A)** se referă la obținerea simplă a filmelor de calcoge-  
nide amorfe, cu diferite compoziții, în care ținta este o substanță simplă, cum ar fi Ge sau As  
și un gaz care conține un compus calcogen al unui metal rar, pentru a forma filme calcoge-  
19 nice binare, cu diferite compoziții.

21 Doturile cuantice sunt nanoparticule ale anumitor materiale semiconductoare, care  
au o proprietate nouă, și anume o bandă de emisie cât mai îngustă, în domeniul de interes.  
Există o corelare între dimensiunea particulelor și lungimea de undă pe care este centrată  
23 emisia, și anume particulele cu dimensiuni mici sunt centrate pe domeniul albastru, iar cele  
cu dimensiuni mai mari în cel roșu. Astfel, teoretic, se poate obține tot domeniul vizibil cu  
25 același tip de material.

27 De asemenea, depunerile de filme subțiri din aceste materiale pot crește randamentul  
celulelor fotovoltaice cu până la 60%.

29 Sticla Er:As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> excitată la 980 sau 810 nm are o emisie în domeniul 1500...1600 nm  
(1550 nm, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, Er<sup>3+</sup>). Caracterizarea microscopică a arătat că sticla de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dopată  
cu Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> conține cristalite reziduale de Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, care sunt responsabile de benzile de fotolumi-  
31 niscentă de la 1550, 980, și 810 nm, caracteristice Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> policristalină [**S. Q. Gu, S.**  
**Ramachandran, E. E. Reuter, D. A. Turnbull, J. T. Verdeyen, S. G. Bishop, J. Appl.**  
33 **Phys., 77, p. 3365 (1995)].**

35 Fotoluminescența Eu<sup>2+</sup> în ZnS:Eu<sup>2+</sup>, cu excitație la 256 nm și 340 nm, este la 514 nm  
[**Liu Shu-Man, et al., Chin. Phys. Lett., Vol. 17, No. 8, p. 609, (2000)].**

37 Tranzițiile cele mai importante ale Eu<sup>3+</sup> : <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>, sunt la la 591 și 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)].**

39 Domeniul de interes pentru telecomunicații este domeniul de lungimi de undă  
1300...1700 nm. Grupările hidroxil, contaminanți comuni ai matricii vitroase, produc o  
41 absorbție puternică, centrată la 1380 nm.

43 Procedeu la care se referă invenția asigură eliminarea vaporilor de H<sub>2</sub>O, permite  
eșaparea SO<sub>2</sub> rezultat din reacția cu urmele de oxigen, asigură eliminarea urmelor de HCl,  
prin temperatura maximă de tratament asigură păstrarea concentrației substanțelor în  
45 sistemele calcogenice care fac obiectul acestei invenții, și asigură păstrarea stoechiometriei  
Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> în materialele din sistemele calcogenice As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, utilizate ca ținte pentru  
47 depunerea de straturi subțiri prin metoda PLD.

# RO 130407 B1

- Pulberea sintetizată în sistemele calcogenice  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$  și  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , datorită metodei de sinteză, are urme de HCl și  $\text{H}_2\text{O}$ . 1
- Procedeul la care se referă invenția asigură eliminarea vaporilor de  $\text{H}_2\text{O}$ , permite evaporația  $\text{SO}_2$  rezultat din reacția cu urmele de oxigen, asigură eliminarea urmelor de HCl în materialele din sistemele calcogenice  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$  și  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , utilizate ca ținte pentru depunerea de straturi subțiri prin metoda PLD. 3 5
- Sticla de  $\text{As}_2\text{S}_3$  are  $T_g = 192,2^\circ\text{C}$  și este considerată a fi adusă în stare lichidă după  $310^\circ\text{C}$ . După temperatura de  $410^\circ\text{C}$ , presiunea de vapori a  $\text{As}_2\text{S}_3$  crește semnificativ. 7
- Procedeul conform invenției asigură păstrarea concentrației substanțelor în materialele din sistemele calcogenice  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$  și  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , utilizate ca ținte pentru depunerea de straturi subțiri prin metoda PLD. 9 11
- $\text{Eu}_2\text{S}_3$  și  $\text{Er}_2\text{S}_3$  au o temperatură de formare în jur de  $500^\circ\text{C}$ . La aproximativ  $575^\circ\text{C}$ ,  $\text{Eu}_2\text{S}_3$  se descompune, cu formare de  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  și S. În  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  există un atom de  $\text{Eu}^{2+}$  și doi de  $\text{Eu}^{3+}$ .  $\text{Eu}^{2+}$  are o fotoluminescență redusă, la 514 nm, reducând eficiența fotoluminescenței  $\text{Eu}^{3+}$  de la 591 și 616 nm. 13 15
- Indicarea modului în care invenția poate fi exploatată industrial*
- Procedeul conform invenției asigură obținerea materialelor în sistemele calcogenice  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$  și  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  pentru utilizarea lor ca ținte pentru depunerea de straturi subțiri prin metoda PLD, pentru producerea, în industria electronică, de dispozitive cu emisie în vizibil sau în infraroșu și pentru conversia energiei din domeniul IR în domeniul VIS. 17 19
- Prin aplicarea procedurii conform invenției se obțin avantaje în raport cu procedeele cunoscute din stadiul tehnicii. 21
- Producerea de doturi cuantice este într-o dezvoltare continuă și are, în aria de preocupări, materiale semiconductoare, incluzând CdTe, CdSe/ZnS, PbSe, ZnCdSe/ZnS, cu fotoluminescența în domeniul de lungimi de undă de aproximativ 470...730 nm. 23 25
- $\text{As}_2\text{S}_3$  în stare vitroasă are o stabilitate chimică ridicată, în medii neutre și acide.
- Au fost studiate noi heterostructuri la nanoscală din nanocristale de Yb, Er:NaYF<sub>4</sub> decorate cu doturi cuantice de CdSe, pentru conversia energiei din NIR în VIS (sub-band-gap photoconductivity) [Chenglin Yan, Afshin Dadvand, Federico Rosei, Dmitrii F. Peregichka, J. Am. Chem. Soc, 132, p. 8868-8869, (2010)]. 27 29
- Caracterizarea microscopică a arătat că sticla de  $\text{As}_2\text{S}_3$  dopată cu  $\text{Er}_2\text{S}_3$  și  $\text{Eu}_2\text{S}_3$ , care face obiectul acestei invenții, conține cristalite reziduale de  $\text{Er}_2\text{S}_3$  și  $\text{Eu}_2\text{S}_3$ , care sunt responsabile de benzile de fotoluminescență, caracteristice de  $\text{Er}_2\text{S}_3$  și  $\text{Eu}_2\text{S}_3$  policristaline. 31 33
- Procedeul conform invenției controlează, din durata tratamentului termic la temperatură maximă, cantitatea necesară de cristalite reziduale de  $\text{Er}_2\text{S}_3$  și  $\text{Eu}_2\text{S}_3$ . 35
- $\text{Eu}_2\text{S}_3$  și  $\text{Er}_2\text{S}_3$  au o temperatură de formare în jur de  $500^\circ\text{C}$ . La aproximativ  $575^\circ\text{C}$ ,  $\text{Eu}_2\text{S}_3$  se descompune, cu formare de  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  și S. În  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  există un atom de  $\text{Eu}^{2+}$  și doi de  $\text{Eu}^{3+}$ .  $\text{Eu}^{2+}$  are o fotoluminescență redusă, eficiența fotoluminescenței  $\text{Eu}^{3+}$  de la 591 și 616 nm fiind și ea redusă [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)]. 37 39 41
- Procedeul conform invenției asigură păstrarea stoechiometriei  $\text{Eu}_2\text{S}_3$  în materialele din sistemul calcogenic  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{S}_3$ , utilizate ca țintă pentru depunerea de straturi subțiri prin metoda PLD și o eficiență ridicată a fotoluminescenței, datorată ionului  $\text{Eu}^{3+}$ . 43
- Domeniul de interes pentru telecomunicații este domeniul de lungimi de undă 1300...1700 nm. Grupările hidroxil, contaminanți comuni ai matricii vitroase, produc o absorbție puternică, centrată la 1380 nm, reducând semnificativ eficiența fotoluminescenței  $\text{Er}^{3+}$  de la 1550 nm. 45 47

# RO 130407 B1

1           Procedeul conform invenției asigură eliminarea vaporilor de H<sub>2</sub>O, cu maximizarea  
fotoluminescenței Er<sup>3+</sup> de la 1550 nm.

3           *Prezentarea detaliată a obiectului invenției*

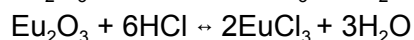
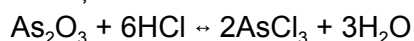
Procedeul conform invenției a avut în vedere modificarea caracteristicilor filmelor  
amorfe de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> prin coprecipitarea, în faza de sinteză, a Eu<sup>3+</sup> și Er<sup>3+</sup>, precum și pregătirea  
de ținte pentru depunerea prin PLD a straturilor subțiri.

7           **Exemplu**

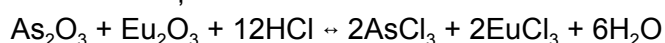
A. Obținerea As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Reactivi: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - e.g.; Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - e.g.; HCl - e.g.

Reacția de dizolvare:



Rezultă reacția totală:



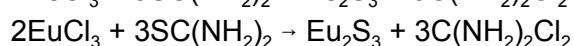
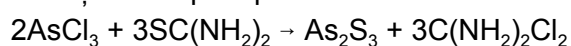
Reacția a avut loc la rece, timp de 72 h.

Coprecipitarea:

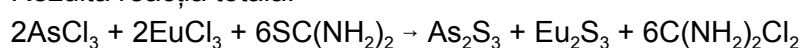
Reactivi:

SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - e.g.

Reacția de coprecipitare:



Rezultă reacția totală:



Reacția a avut loc la temperatura de 80°C.

Tabelul 1

Materiile prime utilizate - As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Nr. crt.	Reactiv	Cantitate
1	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,00
2	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64
3	HCl	155,00
4	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	192,00

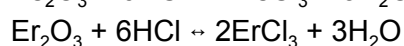
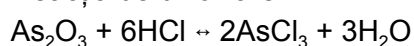
S-a obținut un precipitat galben auriu. Spălarea s-a făcut cu apă deionizată, până la  
pH neutru.

Uscarea precipitatului s-a făcut în etuvă la 100°C, timp de 24 h. Precipitatul s-a închis  
la culoare.

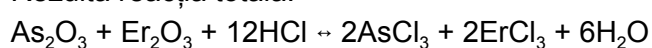
B. Obținerea As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Reactivi: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - e.g.; Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - e.g.; HCl - e.g.

Reacția de dizolvare:



Rezultă reacția totală:



Reacția a avut loc la rece, timp de 72 h.

# RO 130407 B1

Coprecipitarea:	1
Reactivi:	
SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - chem. pure, Riedel-de Haën	3
Reacția de coprecipitare:	
2AsCl <sub>3</sub> + 3SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + 3C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5
2ErCl <sub>3</sub> + 3SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + 3C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Rezultă reacția totală:	7
2AsCl <sub>3</sub> + 2ErCl <sub>3</sub> + 6SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + 6C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Reacția a avut loc la temperatura de 80°C.	9

Tabelul 2 11

Materiile prime utilizate - As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Nr. crt.	Reactiv	Cantitate
1	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44
2	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7
3	HCl	155
4	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	192

S-a obținut un precipitat galben auriu. 19

Spălarea s-a făcut cu apă deionizată până la pH neutru. Uscarea precipitatului s-a făcut în etuvă la 100°C, timp de 24 h. Precipitatul s-a închis la culoare. 21

Obținerea materialelor compacte pentru depunerea prin PLD a straturilor subțiri. 23

Pulberile de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> au fost încărcate în fiole de cuarț cu diametrul interior de 14 mm, și introduse într-o nacelă susceptoare din graft spectral pur. Pentru obținerea materialelor compacte pentru depunerea prin PLD a straturilor subțiri a fost utilizată o instalație cu încălzire inductivă. 25

Având în vedere că sticla de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> are T<sub>g</sub> = 192,2°C și este considerată a fi adusă în stare lichidă după 310°C, și că Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> are o temperatură de formare în jur de 500°C, precum și de faptul că, la aproximativ 575°C, Eu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se descompune, cu formare de Eu<sub>3</sub>S<sub>4</sub> și S, tratamentele termice pentru obținerea țintelor pentru depunerea de straturi subțiri prin PLD au fost efectuate în atmosferă protectoare, la temperatura maximă de 491°C. 27

Instalația 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 instalației este formată dintr-un tub din cuarț transparent, cu diametrul 80 mm și lungimea de 500 mm, detașabil prin acționare hidraulică manuală. Este dotată cu manometre pentru vid și presiune atmosferică și cu racorduri pentru introducerea de amestecuri de gaze și evacuare. Incinta se videază la 2 x 10<sup>-5</sup> torr. Se introduce în incintă Ar 99,999% la 1,1 atm. A fost executată o nacelă din grafit. A fost etalonată temperatura obținută pe nacelă, în funcție de puterea indusă. Parametrii sunt dați în tabelul 3. 33

# RO 130407 B1

Tabelul 3

*Temperatura nacelei din grafit, în funcție de puterea indusă*

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

Fiolele de cuarț cu pulbere de  $As_2S_3 - Eu_2S_3$  sau  $As_2S_3 - Er_2S_3$  au fost încărcate în nacela din grafit și introduse în incinta instalației. Aceasta a fost vidată la  $2 \times 10^{-5}$  torr, timp de 15 min. Apoi a fost introdus în incintă Ar 99,999% la 1,1 atm. Parametrii de lucru sunt prezentați în tabelul 4.

Tabelul 4

*Temperatura nacelei din grafit, în funcție de puterea indusă și timpul de operare*

Putere (%)	Timp (min)	Temperatura (°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 referă invenția au fost obținute materiale compacte în sistemele calcogenice  $As_2S_3 - Eu_2S_3$  și  $As_2S_3 - Er_2S_3$ , materiale ținte pentru depunerea prin PLD a straturilor subțiri.

# RO 130407 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a materialelor în sisteme calcogenice  $As_2S_3 - Eu_2S_3$  și  $As_2S_3 - Er_2S_3$  prin solubilizarea materiilor prime urmată de coprecipitare, spălare, uscare și tratare termică pentru depunere în straturi subțiri prin metoda depunere laser pulsată, **caracterizat prin aceea că** pulberile de  $As_2S_3 - Eu_2S_3$  și  $As_2S_3 - Er_2S_3$ , obținute prin dizolvarea materiilor prime, trioxid de arsen și trioxid de europiu, respectiv, erbiu, în acid clorhidric, coprecipitarea cu tiouree, spălarea cu apă deionizată până la pH neutru și uscarea la  $100^\circ C$ , sunt supuse unui tratament termic la o temperatură maximă de  $491^\circ C$ , timp de 192 min, tratamentul termic având loc în atmosferă de argon 99,999%, la 1,1 atm.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 144/2017