

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00556

(22) Data de depozit: 09/09/2022

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
- DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR, NR.409, CP-OP MG 05,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• ELIȘA MIHAIL, ALEEA STĂNILĂ, NR.4,
BL.H11, SC.1, ET.2, AP.11, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• IORDACHE ȘTEFAN MARIAN,
STR.MERILOR, NR.25, SAT COȘANI,
COMUNA FRÎNCEȘTI, VL, RO;
• IORDACHE ANA MARIA, STR.MERILOR,
NR.25, SAT COȘANI,
COMUNA FRÎNCEȘTI, VL, RO;
• VASILIU ILEANA CRISTINA,
STR. DRUMUL TABEREI, NR.55, BL.R5,
SC.B, ET.1, AP.49, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) FILME OXIDICE DOPATE CU PbS, CU PROPRIETĂȚI
OPTICE, PENTRU SENZORI DE TEMPERATURĂ
ȘI PROCEDEUL DE SINTEZĂ A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la filme oxidice dopate cu PbS cu proprietăți optice utilizate pentru senzori de temperatură și la o metodă de sinteză a acestora. Filmele oxidice dopate cu PbS(PbS1, PbS2) conform invenției pot fi depuse pe substrat de sticlă sau respectiv de ITO și au următoarea compoziție chimică exprimată în procente în greutate: 2,97% Al₂O₃, 13,39% SiO₂, 25,21% P₂O₅ și 58,41% PbS. Metoda de sinteză a unui film oxidic dopat cu PbS conform invenției constă în omogenizarea mecanică a soluției conținând amestecul de precursori timp de 2 ore la temperatura camerei, apoi sunt efectuate cele 20 de depuneri succesive pe substrat de sticlă sau de ITO, la o viteză de rotație a substratului de 2000 rpm, cu durata fiecărei depuneri de 20 s, fiecare depunere fiind tratată termic la o temperatură de 200°C timp de 2 min. Pentru uscare, urmată de un tratament termic în vid la 200°C în vederea descompunerii compușilor organici intermediari ai Al, Si și P, cu formarea rețelei mixte Al₂O₃ - SiO₂ - P₂O₅, filmul final obținut fiind caracterizat optic privind transmisia în domeniul UV - Vis - NIR și fotoluminescența în domeniul NIR, prin excitație la 800 nm.

Revendicări: 9
Figuri: 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).



DESCRIERE INVENȚIE

Invenția se referă la produsele de tip filme oxidice dopate cu nanoparticule (puncte cuantice) semiconductoare de PbS (sulfură de plumb), având aplicație în dispozitivele senzori de temperatură și la procedeul de obținere a acestor filme. În scopul preparării acestor filme oxidice, se aplică metoda sol-gel, tehnica de depunere pe substraturi rotative de sticlă și, respectiv, de oxid de indiu dopat cu oxid de staniu (ITO), depuse pe sticlă. Această metodă utilizează materii prime de tip săruri organo-metalice, esteri organici, săruri anorganice. Acestea introduc oxidul de aluminiu, dioxidul de siliciu și pentaoxidul de fosfor ca formatori de rețea vitroasă precum și PbS ca dopant. Alcoolul etilic este utilizat ca mediu de reacție iar monoetanol amina este un reactiv utilizat pentru accelerarea procesului de gelifiere (hidroliză și condensare). PbS se prezintă sub formă de nanoparticule cu dimensiunea cuprinsă între 7-7,5 nm, acoperite cu acid oleic și dispersate în toluen, având fotoluminescența la aproximativ 1400 nm, prin excitație la 800 nm. Reactanții se introduc în cantitățile corespunzătoare compozițiilor prestabilite, în vederea desfășurării procesului de gelifiere a amestecului de precursori. Metoda sol-gel de preparare a filmelor oxidice dopate cu nanoparticule de PbS constă în omogenizarea mecanică a reactanților în soluție, urmată de efectuarea celor 20 de depuneri ale soluției pe substraturi rotative și tratarea termică a fiecărei depuneri, la temperatura de 100°C, în vederea uscării materialului depus, pentru eliminarea apei și a alcoolului etilic. Filmele uscate sunt tratate termic la temperatura de 200°C, în vid, în vederea descompunerii compușilor organici intermediari ai siliciului, fosforului și aluminiului și formării rețelei vitroase mixte $Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$. Acest tratament termic permite desfășurarea reacțiilor chimice de descompunere a produșilor de hidroliză și condensare cu formarea rețelei oxidice vitroase, rețea care include sulfura de plumb ca dopant. Compoziția chimică, durata de gelifiere și valoarea pH a amestecului de reactanți precursori, alături de viteza de rotație a substratului și de numărul de straturi depuse, reprezintă parametri care influențează procesul de gelifiere. Metoda de sinteză sol-gel are ca scop prepararea unor filme omogene din punct de vedere chimic și uniforme din punct de vedere a grosimii. În felul acesta, metoda sol-gel permite obținerea unor filme cu costuri relativ scăzute, comparativ cu alte metode de sinteză a filmelor dopate precum și procesarea soluției precursorilor la temperaturi relativ scăzute. Totodată, această metodă permite obținerea unor filme dopate cu sulfură de plumb cu proprietăți optice de interes, având aplicații în domeniul senzorilor de temperatură pe bază de fotoluminescență.

Situația actuală la nivel internațional

Nanoparticulele coloidale semiconductoare (puncte cuantice) au atras un interes științific și tehnologic mărit, în ultimele trei decenii, datorită ajustării proprietăților lor optoelectronice prin variația dimensiunii și compoziției. Cu toate acestea, dimensiunea la scară nanometrică aduce un raport mare între suprafața și volumul nanoparticulelor, în care suprafețele nanoparticulelor prezintă o influență importantă asupra stabilității chimice și asupra proprietăților fizice ale materialului semiconductor [1]. Sulfura de plumb (PbS) este un material semiconductor având banda de energie interzisă îngustă, de aproximativ 0,4 eV la 300 K și o rază a excitonului Bohr relativ mare, de 18 nm, ceea ce face ca PbS să fie foarte potrivită pentru aplicațiile de detecție în infraroșu. Un studiu recent bazat pe nanoparticulele de PbS sintetizate prin metoda chimică coloidală a fost raportat în [2], în legătură cu influența temperaturii (10 K-300 K) și a puterii de excitație asupra caracteristicilor fotoluminescenței. O deplasare a maximumului de fotoluminescență spre domeniul albastru al spectrului vizibil a fost observată odată cu creșterea temperaturii, împreună cu o lărgire a benzilor de fotoluminescență, datorită interacțiunilor purtătorilor de sarcină cu fononii. Rezultatele recente arată că nanoparticulele de PbS constituie un material fonic remarcabil în domeniul nanotehnologiei, cu aplicații în dispozitivele electronice și fonice de generație nouă, datorită efectului de confinare cuantică



dependent de dimensiunea nanoparticulelor. Nanoparticulele de PbS prezintă fotoluminescență în domeniul infraroșu, dependentă de dimensiunea acestora. Au fost raportate soluții de nanoparticule de PbS și filme subțiri, având fotoluminescență îngustă, randament cuantic ridicat, foto-stabilitate remarcabilă și fotoluminescență în intervalul 1000-1650 nm prin excitare la 785 nm [3]. Au fost raportate puncte cuantice IV-VI (PbS, PbSe) cu dimensiunea de 2,7-7,6 nm, fotoluminescență în intervalul 800-2000 nm și cinetică de dezintegrare în intervalul de timp de 0,01-10 μ s [4] precum și fotoluminescență a nanoparticulelor IV-VI în intervalul 800-2000 nm, proprietăți de fotoluminescență cinetică între 0,8 și 1,7 μ m, rezoluție de 3 ns și dimensiunea nanoparticulelor de PbS între 3,4-8,4 nm [5]. Posibilitatea de a adapta proprietățile optice prin modificarea dimensiunii nanoparticulelor oferă acestor materiale potențialul de a rezolva multe dintre cerințele senzorilor de temperatură pe bază de fotoluminescență. Au fost raportate studii referitoare la punctele cuantice de PbS în oxid de grafenă și oxid de grafenă redusă [7]; fotoluminescența nanoparticulelor de PbS în intervalul de temperatură 4-300 K, domeniul de fotoluminescență 1000-1200 nm, colectată prin excitare la 514 nm [8]; emisia punctelor cuantice de PbS cu dimensiunea de 3-6,5 nm, în domeniul 800-1000 nm și în intervalul de temperatură de 100-300 K [9] și senzori de temperatură fotoluminescenți cu fibră optică și puncte cuantice [10]. O eficiență cuantică mai mare datorită creșterii puterii oscilatorului oferă punctelor cuantice potențialul de a rivaliza cu ionii de pământuri rare utilizați în mod tradițional ca centri optic activi pentru detecția termică. O etapă către dezvoltarea dispozitivelor de opto-deteție, având costuri reduse, constă în imobilizarea punctelor cuantice în structuri solide. Aceste matrici gazdă, transparente optic, care conțin puncte cuantice de PbS, sunt necesare pentru aplicațiile de opto-deteție, prin încorporarea punctelor cuantice în matricea organică [11]. A fost raportată recent, emisia dependentă de temperatură a nanoparticulelor de PbS, deschizând astfel noi posibilități pentru dispozitivele optice de detecție a temperaturii, pe baza fotoluminescenței între 850-950 nm și în domeniul de temperatură de 10-310 K, dimensiunea punctelor cunatică fiind de aproximativ 2,5 nm [12]. O metodă de sinteză mai ușor de abordat pentru a obține nanocompozite pe bază de PbS, acoperite cu silice, cu dimensiuni ajustabile și proprietăți optice, a fost raportată în [13], în care, nanoparticulele de PbS au fost încorporate într-o matrice silicatică, având fotoluminescență la 440 nm și 605 nm. Proprietățile optice dependente de dimensiune, ale punctelor cuantice de PbS, au fost investigate prin combinarea spectrelor de absorbție cu analiza elementală detaliată a soluțiilor de puncte cuantice [14]. Dependența fotoluminescenței de dimensiunea nanoparticulelor de PbS înglobate într-o sticlă silicatică complexă, a fost evidențiată pe baza stărilor de capcană electroni goluri ale punctelor cuantice care interacționează cu defectele de la interfața dintre punctele cuantice de PbS și rețeaua de sticlă [15]. Au fost prezentate, de asemenea, proprietățile microstructurale și optice ale senzorilor pe bază de puncte cuantice de PbS și detecția în infraroșu pentru aplicații optice și de bio-deteție [16]. Fotodetectorii pe bază de nanoparticule de PbS care operează în domeniul NIR (infraroșu apropiat) au fost studiați recent, cuprinzând o mare varietate de aplicații, inclusiv comunicații prin fibră optică, spectroscopie, imagistică, securitate, teledeteție și metrologie, cu aplicabilitate în domenii precum inspecția alimentară, agricultură, farmaceutică și biologie. Datorită confinării cuantice puternice a nanoparticulelor semiconductoare, acestea prezintă interacțiuni cu radiația luminoasă, oferind proprietăți optice unice, cum ar fi absorbția și emisia optică intense în dependență de dimensiunea punctelor cuantice. Din aceste motive, punctele cuantice au aplicații în dispozitive optoelectronice, inclusiv diode emițătoare de lumină, lasere, celule solare și fotodetectori [17-19]. Filmele pe bază de PbS au fost preparate prin diferite tehnici precum depunere chimică [20], piroliza prin pulverizare [21], depunere în baie chimică [22-28], electrodepunere [29], depunere chimică foto-accelerată [30], încălzire cu microunde [31,32] și metoda de acoperire prin depunere pe substrat rotativ [33]. Punctele cuantice de PbSe/PbS de tip miez/inveliș de dimensiuni mici au fost investigate de Yanover et al. [34].



Astfel, diametrul miezului variază între 2-2,5 nm, diametrul carcasei între 0,5-1 nm și fotoluminescența apare la aproximativ 0,15 eV. Recent, punctele cuantice de dimensiuni mici pe bază de semiconductori PbSe/PbS cu structură miez/inveliș au fost sintetizate printr-o metodă de chimie umedă. Proprietățile lor electronice au fost determinate prin compararea calculelor teoretice cu măsurători de undă continuă și fotoluminescență la diferite temperaturi [35]. A fost studiată influența tensiunilor la interfețe asupra proprietăților optice ale punctelor cuantice de PbSe/PbS. Profilul de deformare derivat a fost încorporat într-un calcul al structurii de benzi pentru a evalua influența asupra marginilor benzii electronice ale punctelor cuantice miez/inveliș [36].

- [1] Jang Y.; Shapiro A.; Isarov.; et al. Interface control of electronic and optical properties in IV–VI and II–VI core/shell colloidal quantum dots: a review. *Chem. Commun.* 2017, 53, 1002–1024, <https://doi.org/10.1039/C6CC08742F>.
- [2] Zaini M. S.; Kamarudin M. A.; Chyi J. L. Y.; Ahmad S. A. A.; Mohmad A. R.; Temperature and Power Dependence of Photoluminescence in PbS Quantum Dots Nanoparticles. *Sains Malays.* 2019, 48(6), 1281–1288, <http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2019-4806-16>.
- [3] Chillcce E. F.; Gonzales R. E. R.; Cordeiro C. M. B.; et al. Luminescence of PbS quantum dots spread on the core surface of a silica microstructured optical fiber. *J. Non-Cryst. Solids* 2010, 356(44-49), 2397–2401, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.025.
- [4] Parfenov P. S.; Litvin A.P.; Baranov A.V.; et al. Measurement of the luminescence decay times of PbS quantum dots in the near-IR spectral range. *Opt. Spectrosc.* 2012, 112(6), 868–873, DOI: 10.1134/S0030400X12060136.
- [5] Parfenov A.P.; Litvin A.P.; Ushakova E.V.; et al. Near infrared spectral and transient measurements of PbS quantum dots luminescence. *Rev. Sci. Instrum.* 2013, 84, 116104, DOI: 10.1063/1.4829717.
- [6] Zhao H.; Vomiero A.; Rosei F.; Tailoring the Heterostructure of Colloidal Quantum Dots for Ratiometric Optical Nanothermometry. *Small*, 2020, 16, 2000804 (1-18), DOI: 10.1002/sml.202000804.
- [7] Litvin A. P.; Babaev A. A.; Parfenov P. S.; Dubavik A.; Cherevko S. A.; Baranov M. A.; Bogdanov K. V.; et al. Ligand-Assisted Formation of Graphene/Quantum Dot Monolayers with Improved Morphological and Electrical Properties. *Nanomaterials*, 2020, 10(4), 723, doi:10.3390/nano10040723.
- [8] Turyanska L.; Patane A.; Henini M.; Temperature dependence of the photoluminescence emission from thiol-capped PbS quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 101913, <https://doi.org/10.1063/1.2711529>.
- [9] Zhao H.; Liang H.; Vidal F.; et al. Size Dependence of Temperature-Related Optical Properties of PbS and PbS/CdS Core/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (35), 20585–20593, <https://doi.org/10.1021/jp503617h>.
- [10] McSherry M.; Fitzpatrick C.; Lewis E.; Review of luminescent based fibre optic temperature sensors *Sens. Rev.* 2005, 25(1), 56–62, DOI: 10.1108/02602280510577852.
- [11] Gao W.; Zhai G.; Zhang C.; et al. Towards understanding the initial performance improvement of PbS quantum dot solar cells upon short-term air exposure. *RSC Adv.* 2018, 27(8), 15149-15157, DOI: 10.1039/C8RA01422A.
- [12] Gaponenko.; Lutich A. A.; Tolstik N. A.; et al, Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: Evidence of exciton state splitting and carrier trapping. *Phys. Rev. B* 2010, 82, 125320, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125320>.
- [13] Yang P.; Song C. F.; Lu M. K.; et al. The luminescence of PbS nanoparticles embedded in sol-gel silica glass. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 345(56) 429–434, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00926-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00926-5).
- [14] Moreels.; Lambert K., D. Smeets, et al, Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots. *ACS Nano* 2009, 3 (10), 3023–3030, <https://doi.org/10.1021/nn900863a>.





- [15] Su G.; Liu C.; Deng Z.; Zhao X.; and Zhou X.; Size-dependent photoluminescence of PbS QDs embedded in silicate glasses. *Opt. Mat. Express* 2017, 7(7), 2194, <https://doi.org/10.1364/OME.7.002194>.
- [16] Mozafari M.; and Moztarzadeh F.; Microstructural and optical properties of spherical lead sulphide quantum dots-based optical sensors. *Micro & Nano Letters IET* 2011, 6(3) 161-164, DOI: 10.1049/mnl.2010.0203.
- [17] Szendrei K.; Speirs M.; Gomulya W.; et al. Exploring the Origin of the Temperature-Dependent Behavior of PbS Nanocrystal Thin Films and Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22(8), 1598–1605, DOI: 10.1002/adfm.201102320.
- [18] De Iacovo A.; Venettacci C.; Colace L.; et al. PbS Colloidal Quantum Dot Photodetectors operating in the near infrared. *Sci. Rep.* 2016, 6, Article number: 37913, doi:10.1038/srep37913.
- [19] Kunyuan L.; Wang Y.; Liu Z.; Han L.; High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Greatly Simplified Fabrication Processing via “Solvent-Curing. *Adv. Mat.* 2018, 30(25), 1707572 (1-9), <https://doi.org/10.1002/adma.201707572>.
- [20] Pop I.; Nascu C.; Ionescu V.; et al. Structural and optical properties of PbS thin films obtained by chemical deposition. *Thin Solid Films* 1997, 307(1-2), 240–244, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00304-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00304-0).
- [21] Fedjugin A. V.; Nituta A. N.; Lukin A. N.; et al. Optical properties and structures of PbS films obtained via pyrolysis of thiourea complexes. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2015, 79 (2), 215–217, DOI: 10.3103/S1062873815020100.
- [22] Nascu C.; Vomir V.; Pop I.; et al. The study of lead sulphide films. VI. Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films. *Mater. Sci. Eng. B* 1996, 41(2), 235–240, [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01611-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01611-X).
- [23] Larramendi E. M.; Calzadilla O.; Gonzalez-Arias A.; et al. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films. *Thin Solid Films* 2001, 389(1-2), 301–306, DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00815-X.
- [24] Pentia E.; Pintilie L.; Tivarus C.; et al. Influence of Sb^{3+} ions on photoconductive properties of chemically deposited PbS films. *Mater. Sci. Eng. B* 2001, 80(1-3), 23–26, [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00578-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00578-X).
- [25] Joshi R. K.; Kanjilal A.; Sehgal H. K.; Solution grown PbS nanoparticle films, *Appl. Surf. Sci.* 2004, 221(1-4), 43–47, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00955-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00955-3).
- [26] Valenzuela Jauregui J. J.; Ramirez Bon R.; Mendoza Galvan A.; Sotelo Lerma M.; Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures. *Thin Solid Films* 2003, 441(1-2), 104–110, doi:10.1016/S0040-6090(03)00908-8.
- [27] Seghaier S.; Kamoun N.; Brini R.; Amara A. B.; Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Mater. Chem. Phys.* 2006, 97(1), 71–80, doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.061.
- [28] Gode F.; Yavuz F.; Kariper I. A.; Preparation and Characterization of Nanocrystalline PbS Thin Films Produced by Chemical Bath Deposition. *Acta Physica Polonica A* 2015, 128 (2B), B215-B218, DOI 10.12693/APhysPolA.128.B-215.
- [29] Sharon M.; Ramaiah K. S.; Kumar M.; Neumann Spallart M.; Electrodeposition of lead sulphide in acidic medium, C. Levy Clement. *Electroanal. Chem.* 1997, 436(1-2), 49–52, [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00124-1).
- [30] Nair P. K.; Garcia V. M.; Hernandez A. B.; Nair M. T. S.; Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings and imaging techniques. *J Phys D: Appl Phys.* 1991, 24, 1466–1472, DOI: 10.1088/0022-3727/24/8/036.
- [31] Ni Y.; Wang F.; Liu H.; et al. A novel aqueous-phase route to prepare flower-shaped PbS micron crystals. *J. Cryst. Growth* 2004, 262(1-4), 399–402, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2003.10.053>.



- [32] Zhao Y.; Liao X. H.; Hong J. M.; Zhu J. J.; Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods. *Mater. Chem. Phys.* 2004, *87(1)*, 149–153, doi:10.1016/j.matchemphys.2004.05.026.
- [33] Patel J.; Mighri F.; Ajji A.; Tiwari D.; Chaudhuri T. K.; Spin-coating deposition of PbS and CdS thin films for solar cell application. *Appl. Phys. A* 2014, *117(4)*, 1791–1799, <http://doi.org-443.webvpn.fjmu.edu.cn/10.1007/s00339-014-8659-x>.
- [34] Yanover D.; Čapek R. K.; Rubín Brusilovski A.; et al. Small-Sized PbSe/PbS Core/Shell Colloidal Quantum Dots, *Chem. Mater.* 2012, *24 (22)*, 4417–4423, <https://doi.org/10.1021/cm302793k>.
- [35] Yanover D.; Vaxenburg R.; Tilchin J. et al. Significance of Small-Sized PbSe/PbS Core/Shell Colloidal Quantum Dots for Optoelectronic Applications. *J. Phys. Chem. C* 2014, *118 (30)*, 17001–17009, <https://doi.org/10.1021/jp500471s>.
- [36] Brusilovsky A. R.; Yang Y.; Shapiro A.; et al. *Chem. Mater.* Influence of Interfacial Strain on Optical Properties of PbSe/PbS Colloidal Quantum Dots. 2016, *28(24)*, 9056–9063, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04098>.

Descrierea generală a invenției

Filmele oxidice dopate cu puncte cuantice (nanoparticule) de sulfură de plumb (PbS), sintetizate prin metoda sol-gel, tehnica de depunere pe substrat rotative, aparțin sistemului compozițional 40($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$)-60PbS (% gravimetrice) și au fost depuse pe substrat de sticlă și ITO, câte 20 de depuneri pe fiecare substrat. Au fost utilizați următorii reactivi chimici (puritate analitică) ca precursori ai oxidurilor care se formează în materialul final: AcAcAl-acetilacetat de aluminiu ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Al}$) precursor al oxidului de aluminiu (Al_2O_3), TEOS-tetraetilortosilicat ($(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$) precursor al dioxidului de siliciu (SiO_2) și TEP-trietilfosfat ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$) precursor al pentaoxidului de fosfor (P_2O_5). De asemenea, au mai fost utilizați alți reactivi chimici: EtOH-alcool etilic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) în calitate de mediu de reacție și MEA-monoetanolamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), în calitate de catalizator bazic al reacțiilor de hidroliză și condensare, accelerând, astfel, procesul de gelificare a amestecului de reactanți. În calitate de dopant, a fost utilizată PbS sub forma de nanoparticule acoperite cu acid oleic și dispersate în toluen, concentrație 10 mg/mL. Precursorii și ceilalți reactanți au fost dozați astfel încât, în materialul final obținut, să se realizeze următoarele rapoarte molare: $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=1,3$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7,65$; $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=6,08$; $\text{SiO}_2/\text{EtOH}=2,6 \times 10^{-4}$; $\text{MEA}/\text{SiO}_2=1,02$. Amestecul de precursori a fost omogenizat mecanic timp de 2 ore cu ajutorul unui agitator magnetic, apoi au fost efectuate cele 20 de depuneri pe substrat rotative de sticlă și, respectiv, de ITO. Viteza de rotație a fost cuprinsă între 2000-3000 rpm, fiecare depunere a durat 20 s, urmată de tratamentul termic pe plita electrică, la temperatura de 100°C, timp de 2 min, în scopul eliminării apei și a alcoolului etilic. Filmele astfel obținute, au fost tratate termic la 200°C, în etuva electrică, în vid, în vederea descompunerii compușilor organici intermediari ai Al, Si și P, cu formarea rețelei mixte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Matricea vitroasă în care este înglobat dopantul, este stabilă chimic și termic, având o compoziție chimică adecvată pentru a asigura protecția față de oxidare a PbS, permițând fotoluminescența acesteia în domeniul infraroșu apropiat.

Exemple de aplicare a invenției:

Exemplul 1

Compoziția gravimetrică nominală a filmului dopat cu PbS (20 de depuneri succesive) pe substrat de sticlă, este: 2,97 % Al_2O_3 , 13,39 % SiO_2 , 25,21 % P_2O_5 , 58,41 % PbS (Cod PbS1).

În tabelul 1 se prezintă volumele/cantitățile de reactanți utilizați pentru prepararea amestecului precursor, depus pe substrat rotativ de sticlă (PbS1).



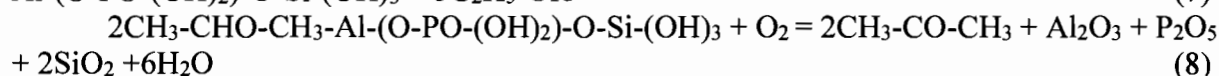
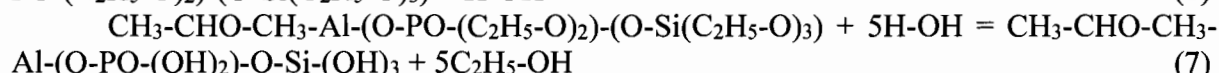
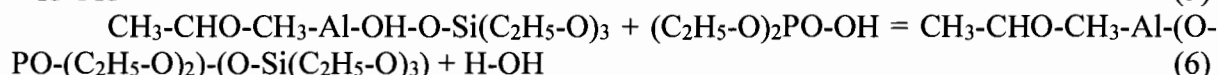
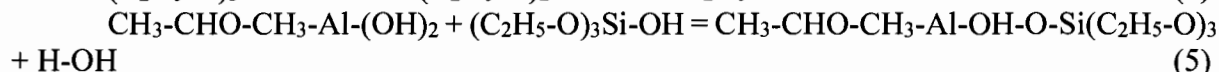
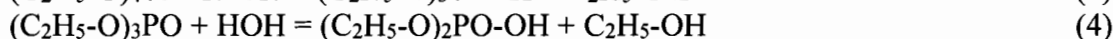
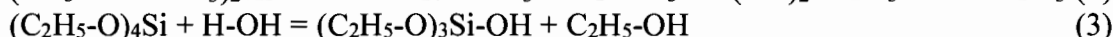
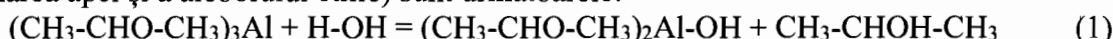
Tabelul 1. Volumele/cantitățile de reactanți utilizați la prepararea amestecului precursor, deus pe substrat rotativ de sticlă (PbS1).

Materie primă	Volum/Cantitate
TEOS	0,0434 mL
TEP	0,0129 mL
EtOH	0,9326 mL
MEA	0,00067 mL
PbS în toluen	5 mL
AcAcAl	0,01618 g

Etapile procesului de sinteza a filmului oxidic dopat cu PbS sunt: (i) Omogenizarea soluției conținând amestecul de precursori (Tabelul 1) la temperatura camerei, timp de 2 ore, utilizând un agitator magnetic; (ii) efectuarea celor 20 de depuneri succesive, pe substrat de sticlă, fiecare depunere a durat 20 s, viteza de rotație fiind de 2000 rpm; (iii) tratamentul termic (uscarea) al fiecărei depuneri, la temperatura de 100°C, timp de 2 min, în vederea eliminării apei și a alcoolului etilic; (iv) filmul multistrat obținut, a fost tratat termic în etuvă, în vid, la temperatura de 200°C, în vederea descompunerii compușilor organici intermediari ai Al, Si și P, cu formarea rețelei mixte Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅; (v) caracterizarea optică a filmului obținut, privind transmisia în domeniul UV-Vis-NIR și fotoluminescența în domeniul NIR.

În Fig.1 se prezintă aparatul utilizat pentru depunerea filmelor PbS1 și PbS2 pe substrat de sticlă și respectiv, ITO, substratele având dimensiunea de 2,5 × 2,5 mm², decapate chimic înainte de utilizare. Aparatul este denumit "Spin coater WS-650SZ, Laurel Spinner, Laurell Technologies Corporation, North Wales, PA, USA.

Reacțiile chimice care au loc în procesul de gelifiere, incluzând hidroliza și condensarea (eliminarea apei și a alcoolului etilic) sunt următoarele:



Filmul obținut (PbS1) este relativ uniform și omogen, având culoare brună, specifică dopantului PbS.

Exemplul 2

Compoziția gravimetrică nominală a filmului dopat cu PbS (20 de depuneri succesive) pe substrat ITO, este: 2,97 % Al₂O₃, 13,39 % SiO₂, 25,21 % P₂O₅, 58,41 % PbS (Cod PbS2).

Volumele/cantitățile de reactanți utilizați pentru prepararea amestecului precursor, deus pe substrat rotativ de ITO, sunt identice cu cele prezentate în Tabelul 1.

Etapile metodei sol-gel, de sinteză a filmului dopat cu PbS, deus pe substrat de ITO (PbS2), sunt identice cu cele prezentate în exemplul 1 (PbS1). Capacitatea de umectare a soluției precursor pe substratul ITO este diferită de cea a soluției precursor pe substratul de sticlă. În consecință, viteza de rotație a substratului ITO a fost cuprinsă între



2500-3000 rpm, urmărindu-se realizarea unei distribuții uniforme a soluției precursorare pe acest substrat.

Reacțiile chimice care au loc în procesul de gelifiere, incluzând hidroliza și condensarea (eliminarea apei și a alcoolului etilic) sunt identice cu cele prezentate în exemplul 1.

Filmul obținut este relativ uniform și omogen, având culoare brună, specifică dopantului PbS.

Transmisia optică a filmelor oxidice dopate cu PbS, depuse pe substrat de sticlă (PbS1), respectiv, ITO(PbS2), în domeniul UV-Vis-NIR, este prezentată în Tabelul 2.

Tabelul 2. Transmisia optică a filmelor oxidice dopate cu PbS, depuse pe substrat de sticlă (PbS1), respectiv, ITO (PbS2).

Film oxidic dopat cu PbS	Lungimea de undă (nm)					
	320	500	1000	1500	2000	2500
	Transmisia (%)					
Depus pe substrat de sticlă (PbS1)	66,76	82,87	93,21	95,37	96,86	97,53
Depus pe substrat de ITO (PbS2)	37,60	55,94	71,87	85,57	94,93	99,96

Limita de transmisie a filmului PbS1 este 590 nm iar a filmului PbS2 este 794 nm.

În Tabelul 3 se prezintă caracteristicile fotoluminescenței în domeniul NIR a filmelor oxidice dopate cu PbS, depuse pe substrat de sticlă (PbS1), respectiv, ITO (PbS2), prin excitație la 800 nm.

Tabelul 3. Caracteristicile fotoluminescenței în domeniul NIR, ale filmelor oxidice dopate cu PbS, depuse pe substrat de sticlă (PbS1), respectiv, ITO (PbS2), prin excitație la 800 nm.

Film oxidic dopat cu PbS	Caracteristici fotoluminescență			
	Lungimea de unda a fotoluminescenței (nm)	Înălțimea maximului de fotoluminescență (u.a.)	Aria maximului de fotoluminescență (u.a.)	Lărgimea la semiînălțimea maximului de fotoluminescență (u.a.)
Depus pe substrat de sticlă (PbS1)	1392	0,1521	0,00851	23,99
Depus pe substrat de ITO (PbS2)	1397	0,1519	0,0659	82,44



REVENDICĂRI

1. Filme oxidice dopate cu PbS (PbS1, PbS2), caracterizate prin aceea că au o compoziție nominală gravimetrică de 2,97 % Al_2O_3 , 13,39 % SiO_2 , 25,21 % P_2O_5 , 58,41 % PbS.
2. Film oxidic dopat cu PbS (PbS1), caracterizate prin aceea că are transmisia optică de 66,76 % la 320 nm, 82,87 % la 500 nm, 93,21 % la 1000 nm, 95,37 % la 1500 nm, 96,86 % la 2000 nm și 97,53 % la 2500 nm.
3. Film oxidic dopat cu PbS (PbS2), caracterizate prin aceea că are transmisia optică de 37,60 % la 320 nm, 55,94 % la 500 nm, 71,87 % la 1000 nm, 85,57 % la 1500 nm, 94,93 % la 2000 nm și 99,96 % la 2500 nm.
4. Film oxidic dopat cu PbS (PbS1), caracterizat prin aceea că are limita de transmisie optică situată la 590 nm.
5. Film oxidic dopat cu PbS (PbS2), caracterizat prin aceea că are limita de transmisie optică situată la 794 nm.
6. Film oxidic dopat cu PbS (PbS1), caracterizat prin aceea că are lungimea de undă a emisiei la 1392 nm, înălțimea maximului de emisie de 0,1521 (u.a.), aria maximului de emisie de 0,00851 (u.a.) și lărgimea la semiînălțimea maximului de emisie de 23,99 (u.a.), prin excitație la 800 nm.
7. Film oxidic dopat cu PbS (PbS2), caracterizat prin aceea că are lungimea de undă a emisiei la 1397 nm, înălțimea maximului de emisie de 0,1519 (u.a.), aria maximului de emisie de 0,0659 (u.a.) și lărgimea la semiînălțimea maximului de emisie de 82,44 (u.a.), prin excitație la 800 nm.
8. Metoda de obținere a unui film oxidic dopat cu PbS (PbS1), conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, soluția conținând amestecul de precursori, a fost omogenizată mecanic la temperatura camerei, timp de 2 ore, apoi au fost efectuate cele 20 de depuneri succesive, pe substrat de sticlă, viteza de rotație a substratului de sticlă fiind de 2000 rpm, durata fiecărei depuneri fiind de 20 s, fiecare depunere fiind tratată termic la temperatura de 200 °C (uscare), timp de 2 min, urmată de tratamentul termic la temperatura de 200°C, în vid, în vederea descompunerii compușilor organici intermediari ai Al, Si și P, cu formarea rețelei mixte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, filmul final obținut fiind caracterizat optic privind transmisia în domeniul UV-Vis-NIR și fotoluminescența în domeniul NIR, prin excitație la 800 nm.
9. Metoda de obținere a unui film oxidic dopat cu PbS (PbS2), conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, soluția conținând amestecul de precursori, a fost omogenizată mecanic la temperatura camerei, timp de 2 ore, apoi au fost efectuate cele 20 de depuneri succesive, pe substrat de ITO, viteza de rotație a substratului de ITO fiind de 2500-3000 rpm, durata fiecărei depuneri fiind de 20 s, fiecare depunere fiind tratată termic la temperatura de 200 °C (uscare), timp de 2 min, urmată de tratamentul termic la temperatura de 200°C, în vederea descompunerii compușilor organici intermediari ai Al, Si și P, cu formarea rețelei mixte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, filmul final obținut fiind caracterizat optic privind transmisia în domeniul UV-Vis-NIR și fotoluminescența în domeniul NIR, prin excitație la 800 nm.



FIGURI EXPLICATIVE



Fig. 1. Aparat utilizat pentru depunerea filmelor PbS1 și PbS2 pe substrat de sticlă și, respectiv, ITO.

