



MD 3634 G2 2008.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3634** ⁽¹³⁾ **G2**

(51) Int. Cl.: *G03C 1/705* (2006.01)

G03C 1/74 (2006.01)

G03G 5/087 (2006.01)

C08L 39/06 (2006.01)

C01G 28/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2007 0147 (22) Data depozit: 2007.05.23	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.06.30, BOPI nr. 6/2008
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: ANDRIEȘ Andrei, MD; BUZURNIUC Svetlana, MD; IOVU Mihail, MD; VERLAN Victor, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila	

(54) **Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf compus și polimer organic**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la optoelectronică, și anume la metodele de obținere a compozitelor fotosensibile în bază de semiconductori calcogenici amorf compuși și polimer organic, utilizate pentru confecționarea diferitor medii fotosensibile în formă de pelicule subțiri, fibre, etc., pentru utilizarea lor în calitate de medii de inscriere a imaginilor optice sau informației holografice, senzorilor optici, etc.

Procedeul de obținere a compozitului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf compus și polimer organic constă în aceea că se dizolvă separat în monoetanolamină semiconductoarele calcogenice amorfe în bază de S și Se și se

2
omogenizează la temperatura de 20...40°C, la o presiune atmosferică normală, timp de 20...30 ore. După răcirea până la temperatura camerei, ambele soluții se amestecă și se omogenizează timp de până la 30 min. Se prepară o soluție metanolică de poli-n-vinilpirolidonă, apoi soluțiile se amestecă și se omogenizează timp de până la 30 min. Amestecul se depune pe suport și se usucă la temperatura de 18...40°C timp de 2 ore.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 3634 G2 2008.06.30

Descriere:

Invenția se referă la optoelectronică, și anume la metodele de obținere a compozitelor fotosensibile în bază de semiconductori calcogenici amorf compuși și polimer organic, utilizate pentru confecționarea diferitor medii fotosensibile în formă de pelicule subțiri, fibre, etc., pentru utilizarea lor în calitate de medii de înscriere a imaginilor optice sau informației holografice, senzorilor optici, etc.

Este cunoscut procedeul de obținere a compozitului în bază de S-Se ($\text{Se}_{42}\text{S}_{58}$) și parafinei, în raport de 1:10, în care este aplicat procesul de încălzire mai sus de temperatura de topire a ambelor materiale (datorită faptului că temperatura de înmuiere a ambelor materiale coincide - $T_g=105^\circ\text{C}$) și amestecarea ulterioară a lor până la obținerea unui lichid omogen. Acest procedeu se efectuează în fiole ermetic închise în vid, iar după răcire până la temperatura camerei se depun straturi subțiri prin metoda de depunere cu laser în vid. De regulă, straturile obținute sunt amorfe [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în:

- dificultatea de a găsi materiale calcogenice amorfe și polimeri organici compatibili, care au temperaturi de înmuiere foarte apropiate;
- necesitatea aplicării instalațiilor de vid și a laserului, care sunt costisitoare;
- necesitatea aplicării procedeelor termice cu utilizarea temperaturilor înalte;
- proprietățile fizico-mecanice ale straturilor obținute din compozit sunt neînsemnate;
- straturile subțiri din acest compozit sunt slab transparente și nu pot fi utilizate în optică și în fonică.

Cea mai apropiată soluție este procedeul de obținere a compozitului fotosensibil din semiconductor calcogenic amorf și polimer organic, în care compozitul fotosensibil se prepară din semiconductor calcogenic amorf (de exemplu, $\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ pentru x în intervalul 0 – 1, As_2S_3 , As_2Se_3 , etc.) și alcool polivinilic, în care se menține structura moleculară și proprietățile optice ale semiconductorului calcogenic amorf în matrița din polimer. Acest compozit se obține pe baza dizolvării semiconductorului calcogenic amorf în solvent organic, la care se adaugă soluția polimerului organic dizolvat în solvent organic, după care compozitul complex se usucă [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în:

- dificultatea de a obține un compozit cu sensibilitate optimă. Pentru aceasta e necesar de avut preliminar un compus optim din semiconductor calcogenic amorf. De obicei, sensibilitatea maximă la înscrierea informației holografice se atinge la diferite lungimi de undă în compuși micști din semiconductori calcogenici amorf, de exemplu, $\text{As}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, sau alții, în care e necesar de determinat valoarea lui x pentru domeniul dat de lungimi de undă.
- aplicarea tehnologiilor sofisticate și costisitoare, cum ar fi tehnicile de creare a vidului și a temperaturilor înalte pentru sinteză.

Problema pe care o rezolvă invenția este simplificarea procedurii de obținere a unui mediu compozit fotosensibil din semiconductori calcogenici amorf micști și polimer organic, în condiții de presiune normală și la temperatura camerei.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că se dizolvă separat în monoetanolamină semiconductoarele calcogenice amorfe în bază de S și Se și se omogenizează la temperatura de 20...40°C, la o presiune atmosferică normală, timp de 20...30 ore. După răcirea până la temperatura camerei, ambele soluții se amestecă și se omogenizează timp de până la 30 min. Se prepară o soluție metanolică de poli-n-vinilpirolidonă, apoi soluțiile se amestecă și se omogenizează timp de până la 30 min. Amestecul se depune pe suport și se usucă la temperatura de 18...40°C timp de 2 ore.

Avantajele invenției constau în:

- posibilitatea mai simplă de a obține un compozit cu fotosensibilitate optimă pentru înscrierea informației holografice;
- obținerea unui număr mai mare de semiconductori calcogenici amorf micști în bază de compuși elementari, binari, etc. pentru prepararea compozitelor fotosensibile optime pentru diapazonul dat de lungimi de undă;
- pentru obținerea compozitului nu este necesară sinteza semiconductorilor calcogenici amorf micști, care se obțin la temperaturi înalte, și nu e necesară tehnica de vid;
- posibilitatea de dirijare a tehnologiei pentru obținerea proprietăților optice și altor parametri doriți ai compozitului prin variația componenței mixte.

Rezultatul invenției constă în obținerea unui compozit fotosensibil din semiconductor calcogenic amorf mixt și polimer organic fără utilizarea tehnicii de vid, a temperaturilor înalte, și asigurarea gradului înalt de omogenitate al compozitelor.

MD 3634 G2 2008.06.30

4

Invenția se explică prin desenele din fig. 1...3, care reprezintă:

- fig. 1, schema mostrelor cu compozit fotosensibil;
- fig. 2, spectrul de transmisie a stratului subțire din compozitul $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ pentru $x=0,33$ și polimer poli-n-vinilpirolidon până 1 și după 2 tratate cu lumina ultravioletă;
- fig. 3, spectrul de transmisie a stratului subțire din compozitul $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ pentru $x=0,43$ și polimer poli-n-vinilpirolidon până 1 și după 2 tratate cu lumina ultravioletă.

Exemplu 1. Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil din $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ pentru $x=1/3$ și poli-n-vinilpirolidonă, care se realizează în condiții de presiune normală.

Soluția 1 se pregătește la temperatura camerei și conține poli-n-vinilpirolidonă și alcool metilic în următorul raport cantitativ:

polimerul poli-n-vinilpirolidonă – 135 mg,
alcool metilic – 2,0 ml.

Soluția 2 conține semiconductor calcogenic amorf As_2S_3 și monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

As_2S_3 – 15 mg,
monoetanolamina – 0,5 ml.

Soluția 3 conține semiconductor calcogenic amorf As_2Se_3 și monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

As_2Se_3 – 30 mg,
Monoetanolamina – 0,5 ml.

Soluțiile 2 și 3 se prepară la temperatura de 40°C timp de 20...30 ore.

După răcirea soluțiilor 2 și 3 până la temperatura camerei, ele se amestecă timp de 10 min, apoi soluția mixtă se amestecă cu soluția 1 timp de 10 min și se utilizează în decurs de 2 ore. Soluția finală obținută reprezintă un lichid omogen.

Din soluția finală se prepară probele necesare în formă de straturi depuse pe suport (din sticlă, polietilentereftalat, etc.), în formă de fire, etc., care ulterior se usucă în aer liber la temperaturi de până la 40°C timp de 2 ore.

Exemplu 2. Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil din $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ pentru $x = 3/7$ și poli-n-vinilpirolidonă, care se realizează în condiții de presiune normală.

Soluția 1 se pregătește la temperatura camerei și conține poli-n-vinilpirolidonă și alcool metilic în următorul raport cantitativ:

polimerul poli-n-vinilpirolidonă – 100 mg,
alcool metilic – 2,0 ml,

Soluția 2 conține semiconductor calcogenic amorf As_2S_3 și monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

As_2S_3 – masa de 50 mg,
monoetanolamina – 1,0 ml.

Soluția 3 conține semiconductor calcogenic amorf As_2Se_3 în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

As_2Se_3 – masa de 50 mg,
monoetanolamina – 1,0 ml.
Soluțiile 2 și 3 se pregătesc la 40°C timp de 20...30 ore.

După răcirea soluțiilor 2 și 3 până la temperatura camerei, ele se amestecă timp de 10 min, apoi soluția mixtă se amestecă cu soluția 1 timp de 10 min și se utilizează în decurs de 2 ore. Soluția finală obținută reprezintă un lichid omogen.

Din soluția finală se prepară probele necesare în formă de straturi depuse pe suport (din sticlă, polietilentereftalat, etc.), în formă de fire, etc., care ulterior se usucă în aer liber la temperaturi de până la 40°C timp de 2 ore.

Stratul din compozit fotosensibil 1 se depune pe un strat subțire de metal 2 (cu rezistivitatea superficială de 10^5 Om/cm^2 , grosimea de ~ 100 Å) cu care preventiv a fost acoperit suportul 3 din polietilentereftalat.

În tabel sunt prezentate datele caracteristice a unor compozite $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ și măsurările spectrale ale transparenței și înscrierii holografice cu laserul de Ar ($\lambda=0,488 \text{ nm}$). Se observă mărirea eficacității difracționale de înscriere a informației holografice în compozitul cu componența mixtă a semiconductorului calcogenic amorf.

55

MD 3634 G2 2008.06.30

5

Tabel

Parametrii caracteristici ai compozitelor

Denumirea substanței $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ x	Polimerul	Raportul substanța amorfa:polimer	Banda energetică interzisă a compozitului, eV	Eficacitatea de difracție, η, %
0	PVP	0,50	1,75	0,10
0,33	PVP	0,33	1,96	0,45
0,43	PVP	0,50	2,02	2,50
0,50	PVP	0,50	2,11	1,90
0,56	PVP	0,50	2,16	0,70
1,00	PVP	0,50	2,45	0,15

5

Unele proprietăți optice și holografice ale mostrelor obținute prin procedeul invenției recente sunt prezentate în fig. 2 și fig. 3 și în tabelă.

După cum se observă în fig. 2 și fig. 3 și tabel, spectrele de transparență optică au pragul de absorbție care corespunde pragului de absorbție cunoscut din literatură pentru compușii din semiconductoare calcogenice amorf compuse respective [Popescu M., Andrieș A., Ciumaș V., Iovu M., Șutov S., Țiuleanu D. Fizica sticlelor calcogenice. I.E.P. Știința, București, Chișinău, 1996, p. 486], obținute prin metoda de evaporare in vid din material sintetizat aparte.

Odată cu creșterea concentrației semiconductorului calcogenic amorf în compozit, transparența compozitului se micșorează. Influența iradierii cu lumină ultravioletă asupra transparenței stratului din compozit caracterizează fotosensibilitatea compozitului (fig. 1 și fig. 2, curbele 2 față de curbele 1). Iluminarea mostrelor cu lumină ultravioletă a becului de mercur cu intensitatea de 5 mWt s-a efectuat timp de 0,5 ore.

20

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf compus și polimer organic, în care se dizolvă separat în monoetanolamină semiconductoarele calcogenice amorf în bază de S și Se și se omogenizează la temperatura de 20...40°C, la o presiune atmosferică normală, timp de 20...30 ore, după răcirea ambelor soluții până la temperatura camerei, acestea se amestecă și se omogenizează timp de până la 30 min, se prepară o soluție metanolică de poli-n-vinilpirolidonă, apoi soluțiile se amestecă și se omogenizează timp de până la 30 min, amestecul se depune pe suport și se usucă la temperatura de 18...40°C timp de 2 ore.

30

(56) Referințe bibliografice:

- Popescu M., Sava F., Lorinczi A., Mihailescu I., Socol G., Axente E., Kaban I., Hoyer W. Properties of thin films based on paraffin doped chalcogenides, prepared by pulse laser deposition. Chalcogenide Letters Vol. 1, No. 2, February 2004. p.17-21
- MD 3174 F1 2007.06.30

Șef Secție:

SĂU Tatiana

Examinator:

CIORBĂ Valeriu

Redactor:

UNGUREANU Mihai

MD 3634 G2 2008.06.30

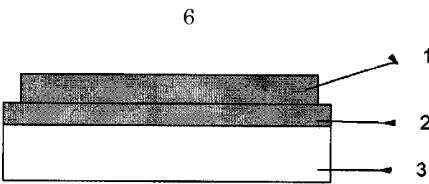


Fig. 1

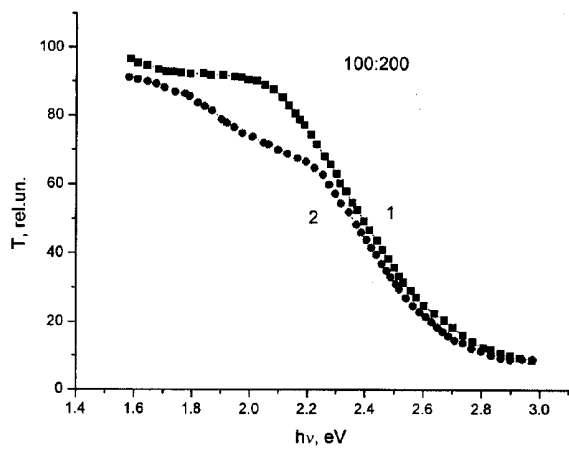


Fig. 2

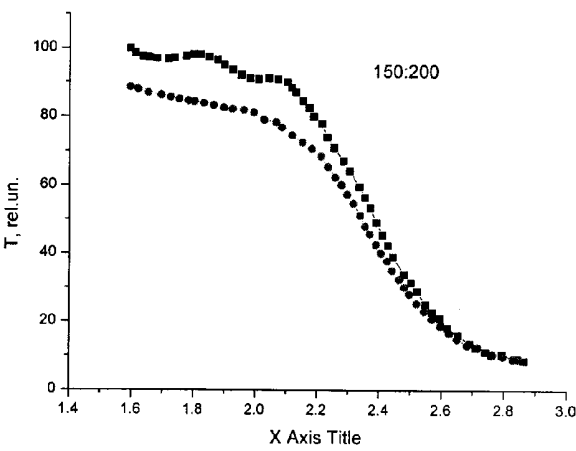


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0147	
(22) Data depozit: 2007.05.23	
(51) : Int.Cl: <i>G03C 1/015</i> (2006.01) <i>G03G 5/087</i> (2006.01) <i>C08L 29/04</i> (2006.01) <i>C30B 31/04</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil mixt în bază de semiconductor calcogenid amorf compus și polimer organic (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD Termeni caracteristici : a) limba română: compozit fotosensibil, semiconductor calcogenic amorf, polimer organic b) limba engleză: Photosensitive composite, amorphous chalcogenide semiconductor, organic polymer	
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl. -)	
Int. Cl.	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
MD perioada 1993-2007.05;	
EA 1996-2007.05;	
SU 1972-1994	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 2202 G2 2003.06.30	1
A	MD 3327 G2 2007.05.31	1
A	Popescu M., Sava F., Lorinczi A., Mihilescu I., Socola G., Axentea E., Kabanb I., Hoyerb W. Porperties of thin films based on paraffin doped chalcogenides, prepared by pulse laser deposition. Chalcogenide Letters Vol. 1, No. 2, February 2004. p.17-21.	1
A	MD 3174 G2 2006.10.31	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului

	pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data	X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	29.04.2008
Examinatorul	Valeriu CIORBĂ