



MD 3327 F1 2007.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3327** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *G03G 5/087* (2006.01)
G02B 1/02 (2006.01)
G02B 5/32 (2006.01)
C08L 39/06 (2006.01)
C30B 31/04 (2006.01)
C01B 19/04 (2006.01)
C01G 28/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2006 0236 (22) Data depozit: 2006.09.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.05.31, BOPI nr. 5/2007
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: ANDRIEȘ Andrei, MD; BUZURNIUC Svetlana, MD; MEȘALCHIN Alexei, MD; ROBU Ștefan, MD; VERLAN Victor, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila, MD	

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

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de obținere a
unui compozit fotosensibil, care poate fi utilizat
pentru fabricarea senzorilor optici, purtători de
imagini optice sau de informație holografică.

Procedeul de obținere a compozitului foto-
sensibil din semiconductor calcogenic amorf și
polimer organic include amestecarea soluției de
As₂S₃ sau As₂Se₃ în monoetanolamină cu soluția
metanolică de poli-N-vinilpirolidonă și omogeni-
zarea amestecului obținut la temperatura de
20...40°C. Amestecul se depune pe suport și se

2
5 usucă în termostat, la temperatura de 40...50°C,
timp de 5...6 ore, apoi în vid timp de 3...4 ore, cu
obținerea unui compozit având următorul raport al
componentelor, % mas.:

10 semiconductor calcogenic 10,0...87,0
polimer organic restul.
Revendicări: 1
Figuri: 3

15

MD 3327 F1 2007.05.31

MD 3327 F1 2007.05.31

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit fotosensibil, care poate fi utilizat pentru fabricarea senzorilor optici, purtătorilor de imagini optice sau de informație holografică.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a compozitului fotosensibil din alcool polivinilic (APV) și sulfură de fier, nichel sau crom, care prevede interacțiunea hidrotermală, *in situ* a sulfurii de carbon cu hidroxizii metalelor nominalizate dizolvați în APV, la temperatura de 140°C, timp de 8 ore [1]. Ca rezultat se obțin compozitele cristalizate din APV cu sulfurile metalelor încorporate. Odată cu creșterea concentrației ultimelor în matricea polimerului (APV) cristalinitatea compozitului descrește. Dezavantajele acestui procedeu sunt:

- 10
- temperatura înaltă a procesului hidrotermal;
 - utilizarea sulfurii de carbon toxice;
 - elasticitatea joasă a compozitului și sensibilitatea mică la lumina vizibilă;
 - formarea compușilor secundari de reacție toxici;
 - formarea compozitelor policristaline.

15 Cea mai apropiată soluție de invenția revendicată este procedeu de obținere a compozitului pe baza materialului S-Se ($\text{Se}_{42}\text{S}_{58}$) și a parafinei, luate în raport de 1:10 față de masa materialului S-Se, care include încălzirea până la o temperatură mai înaltă decât punctele de topire ale ambelor materiale ($t > 105^\circ\text{C}$) și amestecarea lor ulterioară până la obținerea unui amestec omogen [2]. Procedeu se realizează în vid în fiole închise ermetic. După răcire până la temperatura camerei amestecul obținut se depune în straturi amorfe subțiri cu laser în vid. Dezavantajele procedurii sunt:

- 20
- numărul redus de materiale amorfe calcogene și polimeri organici compatibili cu puncte de topire apropiate;
 - utilizarea instalațiilor costisitoare pentru depunerea straturilor de compozit;
 - efectuarea proceselor la temperatură înaltă;
 - 25 - proprietățile fizico-mecanice ale straturilor de compozit reduse;
 - transparența redusă a straturilor, ce limitează utilizarea lor în optică și fonică.

Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil din semiconductor calcogenic amorf și polimer organic înlătură dezavantajele menționate prin aceea că include amestecarea soluției de As_2S_3 sau As_2Se_3 în monoetanolamină cu soluția metanolică de poli-N-vinilpirolidonă și omogenizarea amestecului obținut la temperatura de 20...40°C. Amestecul se depune pe suport și se usucă în termostat, la temperatura de 40...50°C, timp de 5...6 ore, apoi în vid timp de 3...4 ore, cu obținerea unui compozit având următorul raport al componentelor, % mas.:

semiconductor calcogenic 10,0...87,0
polimer organic restul.

35 Compozitul obținut conform procedurii revendicate se caracterizează printr-un grad înalt de omogenitate, cu menținerea structurii moleculare a semiconductorului calcogenic amorf și a proprietăților lui optice. Procedeu are următoarele avantaje:

- 40
- utilizarea în calitate de polimer a alcoolului polivinilic, iar în calitate de solvenți a monoetanolaminei și metanolului accesibili;
 - numărul mare de semiconductori calcogenici amorfii care pot fi utilizați pentru prepararea compozitelor fotosensibile;
 - posibilitatea de obținere a compozitului în condiții normale, în soluții, fără utilizarea laserului și a vidului pentru depunerea lui sub formă de pelicule, panglici sau fibre;
 - posibilitatea de dirijare a tehnologiei de producere și a proprietăților fizice ale compozitului.

45 Exemple de realizare

Exemplul 1. Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil din selenură de arseniu amorfă și poli-N-vinilpirolidonă, prevede pregătirea în condiții normale a 2 tipuri de soluții.

Prima soluție conține poli-N-vinilpirolidonă și alcool metilic luați în cantitate de:

50 poli-N-vinilpirolidonă 100 mg
alcool metilic 2,0 ml.

Soluția a 2-a, compusă dintr-un semiconductor calcogenic amorf dizolvat în monoetanolamină luați în cantitate de:

As_2Se_3 100 mg
monoetanolamină 2,0 ml,

55 se pregătește la temperatura de 40°C, timp de 20...30 ore. După răcire până la temperatura camerei, soluțiile se amestecă și se agită energic timp de 10 min, obținându-se o soluție omogenă de culoare roșie, care prin depunere pe diferite substraturi (de exemplu, sticlă, polietilenterefalat etc.) și uscare la aer la temperaturi de până la 40°C timp de 2 ore formează stratul de compozit.

MD 3327 F1 2007.05.31

4

Exemplul 2. Procedul de obținere a compozitului fotosensibil din selenură de arseniu amorfă și poli-N-vinilpirolidonă prevede pregătirea în condiții normale a 2 tipuri de soluții.

Prima soluție conține poli-N-vinilpirolidonă și alcool metilic luați în cantitate de:

5 poli-N-vinilpirolidonă 135 mg
 alcool metilic 2,0 ml.

Soluția a 2-a, compusă dintr-un semiconductor calcogenic amorf dizolvat în monoetanolamină luați în cantitate de:

10 As_2Se_3 15 mg
 monoetanolamină 0,5 ml,

se pregătește la temperatura de 40°C, timp de 20...30 ore. După răcire până la temperatura camerei, soluțiile se amestecă și se agită energic timp de 10 min, obținându-se o soluție omogenă de culoare roșie, care prin depunere pe diferite substraturi (de exemplu, sticlă, polietilenterefalat etc.) și uscare în termostat la aer la temperaturi de până la 40°C timp de 2 ore formează stratul de compozit.

15 **Exemplul 3.** Procedul de obținere a compozitului fotosensibil din selenură de arseniu amorfă și poli-N-vinilpirolidonă prevede pregătirea în condiții normale a 2 tipuri de soluții.

Prima soluție conține poli-N-vinilpirolidonă și alcool metilic luați în cantitate de:

 poli-N-vinilpirolidonă 15 mg
 alcool metilic 0,5 ml.

20 Soluția a 2-a, compusă dintr-un semiconductor calcogenic amorf dizolvat în monoetanolamină luați în cantitate de:

As_2Se_3 135 mg
 monoetanolamină 2,5 ml,

25 se pregătește la temperatura de 40°C, timp de 20...30 ore. După răcire până la temperatura camerei, soluțiile se amestecă și se agită energic timp de 10 min, obținându-se o soluție omogenă de culoare roșie, care prin depunere pe diferite substraturi (de exemplu, sticlă, polietilenterefalat etc.) și uscare în termostat la aer la temperaturi de până la 40°C timp de 2 ore formează stratul de compozit.

Exemplul 4. Procedul de obținere a compozitului fotosensibil din selenură de arseniu amorfă și poli-N-vinilpirolidonă prevede pregătirea în condiții normale a 2 tipuri de soluții.

Prima soluție conține poli-N-vinilpirolidonă și alcool metilic luați în cantitate de:

30 poli-N-vinilpirolidonă 90 mg
 alcool metilic 1,5 ml.

Soluția a 2-a este compusă dintr-un semiconductor calcogenic amorf dizolvat în monoetanolamină luați în cantitate de:

35 As_2Se_3 10 mg
 monoetanolamină 0,5 ml.

După răcire până la temperatura camerei, soluțiile se amestecă și se agită energic timp de 10 min, obținându-se o soluție omogenă de culoare galbenă, care prin depunere pe diferite substraturi (de exemplu, sticlă, polietilenterefalat etc.) formează stratul de compozit.

40 **Exemplul 5.** Procedul de obținere a compozitului fotosensibil din sulfură de arseniu amorfă și poli-N-vinilpirolidonă prevede pregătirea în condiții normale a 2 tipuri de soluții.

Prima soluție conține poli-N-vinilpirolidonă și alcool metilic luați în cantitate de:

 poli-N-vinilpirolidonă 12 mg
 alcool metilic 0,5 ml,

45 Soluția a 2-a, compusă dintr-un semiconductor calcogenic amorf dizolvat în monoetanolamină luați în cantitate de:

As_2Se_3 108 mg
 monoetanolamină 1,5 ml,

50 se pregătește la temperatura de 40°C, timp de 30...60 min. După răcire până la temperatura camerei, soluțiile se amestecă și se agită energic timp de 10 min, obținându-se o soluție omogenă de culoare galbenă, care prin depunere pe diferite substraturi (de exemplu, sticlă, polietilenterefalat etc.) formează stratul de compozit.

Exemplul 6. Procedul de obținere a compozitului fotosensibil din sulfură de arseniu amorfă și poli-N-vinilpirolidonă prevede pregătirea în condiții normale a 2 tipuri de soluții.

Prima soluție conține poli-N-vinilpirolidonă și alcool metilic luați în cantitate de:

55 poli-N-vinilpirolidonă 75 mg
 alcool metilic 1,5 ml.

Soluția a 2-a, compusă dintr-un semiconductor calcogenic amorf dizolvat în monoetanolamină luați în cantitate de:

60 As_2Se_3 75 mg
 monoetanolamină 1,5 ml,

MD 3327 F1 2007.05.31

5

se pregătește la temperatura de 40°C, timp de 30...60 min. După răcire până la temperatura camerei, soluțiile se amestecă și se agită energic timp de 10 min, obținându-se o soluție omogenă de culoare galbenă, care prin depunere pe diferite substraturi (de exemplu, sticlă, polietilentereftalat etc.) formează stratul de compozit.

- 5 Depunerea compozitului fotosensibil din soluția finală se efectuează prin metode cunoscute în literatură: depunere prin picături, metoda de "menisc" și cea de centrifugă cu ajutorul unor dispozitive mecanice. Grosimea stratului de compozit fotosensibil poate fi programată și variază în funcție de concentrația polimerului în soluție, de tehnologia de depunere și constituie de obicei 0,2...6,0 μm. După depunere straturile de compozit se usucă 5...6 ore în termostat la temperatura de 40°C la presiune normală, apoi 3...4 ore în termostat în vid la temperatura de 40...50°C. Proprietățile optice ale straturilor fotosensibile au fost cercetate prin metodele spectrale.
- 10

Schema mostrei cu compozitul fotosensibil este reprezentată în fig. 1. Pe suportul din polietilentereftalat (3), preventiv acoperit cu un strat subțire de metal (2) cu rezistivitatea superficială de $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ și grosimea de ~100 Å, se depune stratul din compozit fotosensibil (1).

- 15 După cum se observă în fig. 2, spectrele de transparență optică a chiuvetei cu As_2S_3 dizolvat în monoetanolamină (2), a straturilor din compozit fotosensibil obținute prin procedeul revendicat (curbele 3, 4 și 5) nu diferă esențial de spectrele de transparență ale straturilor fotosensibile obținute prin metoda de evaporare în vid (curba 1). Creșterea concentrației semiconductorului calcogenic amorf în compozit (raport de masă As_2S_3 : polimer, de ex.: (0,3...1,5:1, sau 0,5...1,4:1, sau 1...3:1) duce la micșorarea transparenței ultimului în domeniul de absorbție al semiconductorului calcogenic amorf (curbele 2).
- 20

Fig. 3 demonstrează influența iradierii stratului de compozit cu lumină ultravioletă (fotosensibilizarea compozitului) și include spectrele de transparență ale compozitelor cu polimerul poli-N-vinilpirolidonă până la iradiere (curbele 3 și 6) și după (curbele 1,2 și 4, 5), folosind un bec cu vapori de mercur cu intensitatea de 5 mW timp de 0,5 ore (curbele 2, 5) și 1 oră (curbele 1, 4) pentru compozite fotosensibile cu As_2Se_3 (1, 2, 3) și As_2S_3 (3, 4, 5).

25

MD 3327 F1 2007.05.31

6

(57) Revendicare:

5 Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil din semiconductor calcogenic amorf și polimer organic, care include amestecarea componentelor, omogenizarea amestecului obținut, depunerea pe suport și uscarea lui, **caracterizat prin aceea că** se amestecă și se omogenizează soluția de As_2S_3 sau As_2Se_3 în monoetanolamină cu soluția metanolică de poli-N-vinilpirolidonă, la temperatura de 20...40°C, iar amestecul depus se usucă la temperatura de 40...50°C în termostat, timp de 5...6 ore, apoi în vid timp de 3...4 ore, cu obținerea unui compozit având următorul raport al componentelor, % mas.:

10 semiconductor calcogenic 10,0...87,0
 polimer organic restul.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Qian X. F., Yin J., Yang Y. F., Lu Q. H., Zhu Z. K., Lu J. Polymer-inorganic nanocomposites prepared by hydrothermal method: Preparation and characterisation of PVA-transition-metal sulfides. Journal of Applied Polymer Science, v. 83, Issue 11, 2003, p. 2744-2749
2. Popescu M., Sava F., Lörinczi A., Mihăilescu I.N., Socol G., Axente E., Kaban I., Hoyer W. Properties of thin films based on paraffin doped chalcogenides, prepared by pulse laser deposition. Chalcogenide Letters, v. 1, N 2, February 2004, p. 17-21

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

CIOCÂRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

MD 3327 F1 2007.05.31

7



Fig. 1

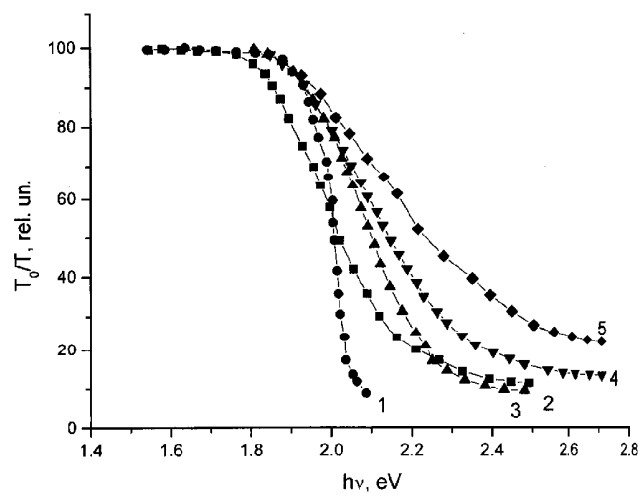


Fig. 2

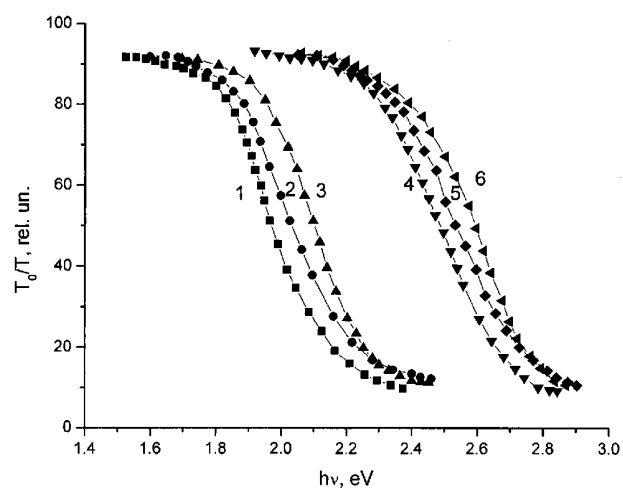


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2006 0236		
(22) Data depozit: 2006.09.27		
(51): Int.Cl: <i>G03G 5/087</i> (2006.01) <i>G02B 1/02</i> (2006.01) <i>G02B 5/32</i> (2006.01) <i>C08L 39/06</i> (2006.01) <i>C30B 31/04</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de obținere a compozitului fotosensibil din semiconductor calcogenic amorf și polimer organic (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD Termeni caracteristici : a) limba română: „compozit fotosensibil”, „semiconductor calcogen”, poli-N-vinilpirolidină b) limba engleză: „photosensitive composite”, „chalcogenide semiconductor”, poli-N-vinylpyrrolidone”.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
Int.Cl⁸: <i>G03G 5/087</i> (2006.01); <i>C08L 39/06</i> (2006.01); <i>C30B 31/04</i> (2006.01); <i>G02B 5/32</i> (2006.01) MD 1995-2006 EA 1995-2006 SU 1970-1992 inclusiv și colecția „nepublică”)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Qian X. F., Yin J., Yang Y. F., Lu Q. H., Zhu Z. K., Lu J.. Polymer-inorganic nanocomposites prepared by hydrothermal method: Preparation and characterisation of PVA-transition-metal sulfides. Journal of Applied Polymer Science, v. 83, Issue 11, 2003, p. 2744-2749	1
A	2. Popescu M., Sava F., Lörinczi A., Mihăilescu I.N., Socol G., Axente E., Kaban I., Hoyer W. Properties of thin films based on paraffin doped chalcogenides, prepared by pulse laser deposition. Chalcogenide Letters, v. 1, N 2, Februarie 2004, p. 17-21	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, 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 cand 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		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		23.03.2007
Examinatorul		CIOCARLAN Alexandru

