



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00732**

(22) Data de depozit: **14/10/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

(41) Data publicării cererii:
27/04/2018 BOPI nr. **4/2018**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **BĂNICĂ RADU NICOLAE, STR.HOREA
NR.180, DEVA, HD, RO;**
• **KELLENBERGER ANDREA ROZALIA,
STR. DOMINO NR. 13, MOȘNIȚA VECHE,
TM, RO;**
• **URSU DANIEL HORAȚIU,
STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **CSEH LILIANA, STR. ARIADNA NR. 14/A,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **LINUL PETRICĂ, NR. 194, SAT BĂCĂINȚI,
COMUNA ȘIBOT, AB, RO;**
• **VASZILCSIN NICOLAE, STR. LINIȘTEI
NR.17, AP. 7, TIMIȘOARA, TM, RO**

(74) Mandatar:
**CABINET DE PROPRIETATE
INDUSTRIALĂ TUDOR ICLĂNZAN,
PIAȚA VICTORIEI NR.5, SC.D, AP.2,
TIMIȘOARA, TM**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2015235728 (A1); US 2016268013;
CN 104952551 (A)**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A NANOFIRELOR DE ARGINT
ACOPERITE CU NANOPARTICULE METALICE CU PUNCT
DE TOPIRE SCĂZUT, SELECTATE DINTRE INDIU ȘI STANIU**



1 Invenția se referă la un procedeu de sinteză a nanofirelor de argint acoperite cu
nanoparticule metalice cu punct de topire scăzut, utilizate pentru realizarea de cerneluri
3 conductoare și depunerea de straturi transparente și electroconductoare cu aplicații în
construcția celulelor solare flexibile și a dispozitivelor optoelectronice, cum ar fi: LED-uri
5 flexibile, tranzistori cu film subțire organic, hârtie electronică sau senzori de unică folosință.

 Este cunoscută, din cererea de brevet **US 2015235728 (A1)**, o metodă de obținere
7 a nanofirelor de argint funcționalizate, prin acoperirea suprafeței acestora cu halogenuri sau
oxizi metalici rezultați prin conversia nanofirelor în prezența unui acid sau a unui agent
9 oxidant în structuri de tip miez-înveliș, în care miezul este nanofirul de argint, iar învelișul
este halogenura de argint. Rolul învelișului este unul de protecție și de îmbunătățire a
11 aderenței între stratul conductor și substrat, fără a fi menționat dacă există un efect asupra
rezistenței în punctele de contact.

13 De asemenea, este cunoscută, din cererea de brevet **US 2016268013**, o structură
conductoare multistratificată, alcătuită dintr-o multitudine de nanofire dispuse în clustere, cu
15 raport dimensional ridicat și, eventual, decorate cu nanoparticule metalice de aur sau argint,
dar nanoparticulele sunt introduse în mediul de reacție ca atare cu rol de centri de nucleație
17 pentru creșterea nanofirelor.

 Sunt cunoscute, din cererea de brevet **CN 104952551 (A)**, o metodă și un echipa-
19 ment pentru prepararea unui film subțire, transparent și conductor de nanofire de argint pe
substrat flexibil, și cuprinde următoarele etape de realizare directă a acoperirii cu lama pe
21 suprafața unei pelicule subțiri transparente, flexibile, cu lichid de dispersie nanofire de argint,
în care o mulțime de nanofire de argint sunt dispersate pentru a forma o peliculă subțire de
23 argint subțire, și apoi efectuarea presării la cald pe filmul subțire de nanofire de argint pentru
a forma substratul flexibil nanofire de argint film subțire cu o multitudine de nanofire de argint
25 dispersate și înglobate în suprafața filmului subțire transparent.

 Nanofirele de argint prezintă interes crescut în domeniul conversiei energiei solare
27 în energie electrică, datorită posibilității de utilizare a acestora în construirea de celule solare
flexibile. În prezent, pentru celulele solare organice și diodele emițătoare de lumină, se
29 folosește oxidul de indiu și staniu (ITO) depus pe material plastic, dar filmul oxidic subțire
prezintă fragilitate la îndoire repetată, ceea ce limitează utilizarea acestuia în dispozitive
31 flexibile. Nanofirele de argint sunt un candidat promițător pentru a înlocui ITO, datorită
conductivității electrice crescute și rezistenței la coroziune. Cu toate acestea, una din
33 probleme este rezistența electrică ridicată în punctele de contact ale nanofirelor, termice
[Jung-Yong Lee, Stephen T. Connor, Yi Cui, Peter Peumans, **Solution-Processed Metal**
35 **Nanowire Mesh Transparent Electrodes**, *Nano Letters* 8, 2008, 689-692] și/sau mecanice
[Liangbing Hu, Han Sun Kim, Jung-Yong Lee, Peter Peumans, Yi Cui, „**Scalable**
37 **Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes**” *ACS*
Nano, 4(5), 2010, 2955-2963]. Metodele chimice presupun tratarea nanofirelor cu diverși
39 compuși, cum ar fi acizi halogenați sau halogenuri, ducând la formarea unor structuri de tip
miez-înveliș, în care nanofirele de argint sunt învelite într-un strat de halogenură de argint
41 ce facilitează migrarea ionilor metalici în zonele de contact. Astfel, capetele nanofirelor de
argint se contopesc, rezultând o rețea de nanofire, ceea ce duce la o creștere apreciabilă a
43 conductivității. Un alt studiu raportează reducerea rezistenței electrice la joncțiunea
nanofirelor de argint prin acoperirea galvanică cu aur, dar depunerea aurului are loc pe toată
45 lungimea nanofirelor și nu doar în zonele de contact. O altă metodă de sudare a nanofirelor
de argint presupune un procedeu de sinterizare cu lumină, utilizând o rășină polimerică cu
47 rol de liant. Tratamentele termice, în special la temperaturi mai mari decât 140°C, prezintă

dezavantajul că nu pot fi aplicate în cazul substraturilor polimerice, deoarece duc la degradarea acestora. Tratamentele mecanice, cum ar fi presarea, pot afecta structura nanofirelor nu numai în punctele de contact, ci și pe lungimea acestora, ducând la aplatizarea lor. Studii recente au arătat posibilitatea realizării de nanofire de argint decorate cu nanoparticule de argint, ce pot fi sinterizate la 85°C și permit reducerea cu 29,5% a rezistenței straturilor transparente conductoare obținute cu ajutorul acestor nanofire funcționalizate. Pentru ancorarea nanoparticulelor de nanofire, este necesară o moleculă organică intermediară cu două grupări funcționale, ca 2-aminoetantiolul care, prin intermediul grupării funcționale -SH, se leagă de nanoparticulele de argint, iar prin gruparea funcțională -NH₂ se atașează de nanofirele de argint.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea un procedeu de funcționalizare a nanofirelor de argint cu particule metalice de indiu sau staniu care au punct de topire scăzut, pentru a permite sinterizarea lor la temperaturi joase pe suporturi flexibile sau rigide, cu obținerea unor trasee de înaltă conductivitate, necesare în construcția celulelor solare sau dispozitivelor optoelectronice.

Procedeul de sinteză a nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule metalice cu punct de topire scăzut, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că se face funcționalizarea nanofirelor de argint fie cu nanoparticule de indiu, fie cu nanoparticule de staniu, ambele fiind nanoparticule metalice cu punct de topire scăzut. Funcționalizarea nanofirelor are loc într-o singură etapă, depunerea nanoparticulelor având loc *in situ*, direct pe suprafața nanofirelor. Nanoparticulele de indiu și staniu au puncte de topire mai scăzute decât nanofirele de argint, astfel încât sinterizarea ulterioară se poate realiza la o temperatură mai scăzută.

Pentru sinteza nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule de indiu sau staniu, se obțin, în prima etapă, nanofirele de argint cu diametre cuprinse între 100...500 nm și lungimi medii de peste 20 μm, având un coeficient de formă de peste 100. În acest scop se utilizează tehnica solvothermală în mediu închis de creștere a nanofirelor de argint în prezența etilenglicolului, a unui surfactant cu grad de polimerizare ridicat și a unei halogenuri metalice, printr-o metodă polioliol modificată. Reducerea ionilor de argint din soluție, proveniți din dizolvarea unei sări de argint, cum ar fi azotatul de argint, are loc în prezența etilenglicolului care acționează atât ca reducător, cât și solvent. Creșterea nanofirelor de argint are loc în două etape, mai întâi formarea centrilor de nucleație, apoi etapa de creștere propriu-zisă. Pentru formarea centrilor de nucleație se folosește o halogenură metalică, cum ar fi clorura de sodiu sau potasiu, care, prin reacția cu azotatul de argint, formează clorura de argint. În continuare, amestecul de reacție este introdus într-o autoclavă, apoi este plasat într-o etuvă preîncălzită. Are loc creșterea nanofirelor în prezența surfactantului polivinilpirolidonă, care previne contactul direct între nanostructurile individuale și permite creșterea nanofirelor.

Separarea și purificarea nanofirelor de argint obținute se face prin centrifugare și spălare repetată cu un solvent, cum ar fi etanolul. A doua etapă presupune depunerea de nanoparticule cvasisferice de indiu sau staniu cu dimensiuni cuprinse între 5...50 nm prin reducere *in situ* în prezența nanofirelor sintetizate anterior la temperaturi cuprinse între 25...90°C. Ioni metalici corespunzători sunt dizolvați într-un solvent aprotic în care se adaugă un surfactant, cum ar fi citratul de sodiu, pentru a preveni aglomerarea particulelor. Se injectează apoi suspensia de nanofire de argint redispersată în solventul aprotic, apoi reducătorul dizolvat într-un amestec de apă/solvent aprotic. Nanofirele de argint decorate cu nanoparticule de indiu sau staniu de separă de mediul de dispersie prin centrifugare și se purifică prin centrifugare și spălare repetată cu un solvent, cum ar fi etanolul.

1 Procedeul de sinteză a nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule metalice cu
punct de topire scăzut, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

3 - funcționalizarea nanofirelor de argint are loc printr-un procedeu simplu;
5 - permite depunerea de nanoparticule metalice cu punct de topire scăzut direct pe
suprafața nanofirelor de argint;

7 - depunerea nanoparticulelor are loc direct, prin reducerea ionilor metalici
corespunzători, fără a mai fi necesară utilizarea unei molecule intermediare care să permită
ancorarea lor de nanofire;

9 - nanoparticulele de indiu și staniu folosite în procedeul invenției au puncte de topire
mai scăzute decât nanofirele de argint, astfel încât sinterizarea ulterioară se poate realiza
11 la o temperatură mai scăzută.

13 Procedeul de sinteză a nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule metalice cu
punct de topire scăzut, conform invenției, se poate face prin funcționalizarea nanofirelor de
argint fie cu nanoparticule de indiu, fie cu nanoparticule de staniu, ambele fiind nanoparticule
15 metalice cu punct de topire scăzut.

17 În procedeul conform invenției, funcționalizarea nanofirelor presupune două etape:

19 - în prima etapă se obțin nanofirele de argint;
- în a doua etapă, nanofirele se funcționalizează prin depunerea de nanoparticule de
indiu sau staniu.

21 Procedeul se realizează în următoarele faze:

23 *Sinteza nanofirelor de argint*

25 - se prepară o soluție 1 prin dizolvarea a 170 mg AgNO_3 în etilenglicol (EG) 99% și
aducerea la balon cotelat de 20 mL cu formarea unei soluții având concentrația de 0,05 M Ag^+ ;

27 - se prepară o soluție 2 prin dizolvarea a 0,167 mg polivinilpirolidonă (PVP) cu masa
moleculară între 360000 și 1300000 în EG și aducerea la balon cotelat de 20 mL cu obținerea
unei soluții având concentrația de 0,075 M vinilpirolidonă (monomer);

29 - se prepară o soluție 3 prin dizolvarea a 15 mg KCl în EG și aducerea la balon cotelat
de 20 mL cu obținerea unei soluții având concentrația de 0,01 M Cl;

31 - se amestecă câte 20 mL din soluția 2 cu 2 mL din soluția 3. După omogenizare, se
adăugă câte 20 mL din soluția 1. În câteva secunde are loc formarea unei suspensii lăptoase
de AgCl care reprezintă centri de nucleație pentru nanofirele de argint;

33 - se omogenizează timp de 3...5 min amestecul, apoi se transvazează în autoclave
de oțel. Autoclavele se închid și se plasează într-o etuvă preîncălzită la temperatura de
140°C timp de 20 h;

35 - după tratamentul solvotermal, nanofirele de argint se separă prin centrifugare la
viteza de 1300 rpm (144 G) timp de 10 min;

37 - se îndepărtează supernatantul, apoi se spală în 5 rânduri cu etanol;

39 - după spălare, nanofirele de argint se redispersează în 5 mL etanol, iar suspensia
se păstrează în recipiente de sticlă închise etanș, la întuneric.

41 În continuare, procedeul se dezvoltă diferit pentru:

43 - sinteza nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule de indiu;

45 - sinteza nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule de staniu.

47 *Sinteza nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule de indiu*

49 - întrucât reducerea indiumului în prezența nanofirelor de argint are loc într-un solvent
aprotic, este necesară modificarea mediului de dispersie a nanofirelor de argint;

51 - nanofirele din 1 mL suspensie în etanol de nanofire de argint conținând 2,7 mg Ag
se separă de mediul de dispersie prin centrifugare, apoi nanofirele se redispersează în
10 mL trietilenglicol (TEG) prin ultrasonare;

53 - se prepară o soluție 4 prin dizolvarea a 0,5 mmol InCl_3 în 20 mL TEG sub pernă de
gaz inert în care se adaugă 0,38 mmol citrat trisodic pentru prevenirea aglomerării
nanoparticulelor;

- soluția rezultată 4 se încălzește la temperatura de 50°C sub barbotare de gaz inert, când are loc dizolvarea sării de sodiu cu complexarea ionului trivalent și obținerea unei soluții clare;	1
- în această soluție 4 se injectează suspensia de nanofire, iar temperatura se crește la valori între 60 și 90°C;	3
- se prepară o soluție 5 prin dizolvarea a 3 mmol NaBH_4 în 0,5 mL H_2O . După dizolvarea completă, se adaugă 4 mL TEG;	5
- soluția 5 obținută se injectează rapid în soluția 4 care conține suspensia de nanofire. Imediat are loc formarea unei suspensii stabile de culoare brun închis, de nanofire de argint acoperite cu nanoparticule de indiu;	7
- balonul se răcește repede după 5 min de reacție prin imersarea în baie de apă la temperatura de 15°C;	9
- nanofirele de argint acoperite cu nanoparticule de indiu se separă de mediul de dispersie prin centrifugare;	11
- se îndepărtează supernatantul, apoi se spală în 5...6 rânduri cu etanol;	13
- după spălare, nanofirele de argint acoperite cu nanoparticule de indiu se redispersează în 4 mL etanol, iar suspensia se păstrează în recipiente de sticlă închise etanș la întuneric.	15
Imagini TEM ale nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule de indiu obținute la temperaturi de 90 și, respectiv, 60°C sunt prezentate în fig. 1A și 1B, respectiv 2A și 2B. Se observă formarea nanoparticulelor cvasisferice de indiu cu diametre medii între 30 și 40 nm la temperatură ridicată, respectiv între 5 și 15 nm la temperatura de 60°, direct pe suprafața nanofirelor de argint. Hărțile compoziționale EDX din fig. 1C și 2C confirmă faptul că nanoparticulele de indiu sunt depuse pe suprafața nanofirelor de argint, și că în timpul reducerii ionilor de In^{3+} nu a avut loc niciun proces de aliere cu difuzia atomilor de In în nanofire.	17
<i>Sinteza nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule de staniu</i>	19
Întrucât reducerea staniului în prezența nanofirelor de argint are loc într-un solvent aprotic, este necesară modificarea mediului de dispersie a nanofirelor de argint.	21
Nanofirele din 1 mL suspensie în etanol de nanofire de argint conținând 2,7 mg Ag se separă de mediul de dispersie prin centrifugare, apoi nanofirele se redispersează în 10 mL dietilenglicol (DEG) prin ultrasonare.	23
Se prepară o soluție 6 prin dizolvarea a 0,5 mmol SnCl_4 în 20 mL DEG la temperatura camerei sub atmosferă de gaz inert.	25
În soluția 6 se adaugă 0,38 mmol citrat trisodic cu rol de surfactant. Are loc dizolvarea sării de sodiu cu complexarea ionului tetravalent și obținerea unei soluții clare.	27
În această soluție se injectează suspensia de nanofire în DEG.	29
Se injectează apoi soluția 5 la temperatura camerei, când are loc formarea unei suspensii stabile de nanofire de argint acoperite cu nanoparticule de staniu.	31
Nanofirele de argint acoperite cu nanoparticule de staniu se separă de mediul de dispersie prin centrifugare.	33
Se îndepărtează supernatantul, apoi se spală în 5...6 rânduri cu etanol.	35
După spălare, nanofirele de argint acoperite cu nanoparticule de staniu se redispersează în 4 mL etanol, iar suspensia se păstrează în recipiente de sticlă închise etanș la întuneric.	37
Imagini TEM ale nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule de staniu obținute la temperatura de 25°C sunt prezentate în fig. 3A și 3B. Se observă formarea nanoparticulelor de staniu cu diametre între 5 și 15 nm, direct pe suprafața nanofirelor de argint. Harta compozițională EDX din fig. 3C confirmă existența Sn metalic pe suprafața nanofirelor de argint.	39

Revendicări

1. Procedeu de sinteză a nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule metalice de indiu sau staniu cu punct de topire scăzut, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape: obținerea nanofirelor de argint, prin tratament solvotermal, după care, în a doua etapă, pe nanofirele de argint se depun direct nanoparticule cvasisferice de indiu sau staniu cu dimensiuni cuprinse între 30...40 nm, respectiv între 5...15 nm, în funcție de temperatura de sinteză.

2. Procedeu de sinteză a nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule metalice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul acoperirii cu nanoparticule de indiu, cuprinde următoarele etape:

- prepararea unei soluții 1 prin dizolvarea a 170 mg AgNO_3 în etilenglicol 99%, formându-se o soluție cu concentrația de 0,05 M Ag^+ ;

- prepararea unei soluții 2 prin dizolvarea a 0,167 mg polivinilpirolidonă cu masa moleculară între 360000 și 1300000 în etilenglicol, cu obținerea unei soluții având concentrația de 0,075 M vinilpirolidonă;

- prepararea unei soluții 3 prin dizolvarea a 15 mg KCl în etilenglicol cu obținerea unei soluții având concentrația de 0,01 M Cl^- ;

- amestecarea a câte 20 mL din soluția 2 cu 2 mL din soluția 3, apoi după omogenizare se adăugă câte 20 mL din soluția 1, când are loc formarea unei suspensii lăptoase de AgCl care reprezintă centri de nucleație pentru nanofirele de argint;

- omogenizarea amestecului timp de 3...5 min, apoi transvazarea în autoclave și plasarea într-o etuvă preîncălzită la temperatura de 140°C timp de 20 h;

- după tratamentul solvotermal, nanofirele de argint se separă prin centrifugare la viteza de 1300 rpm, timp de 10 min;

- îndepărtarea supernatantului, spălarea de 5 ori cu etanol;

- redispersarea nanofirelor de argint în 5 mL etanol;

- nanofirele din suspensia în etanol se separă de mediul de dispersie prin centrifugare, apoi nanofirele se redispersează în trietilenglicol prin ultrasonare;

- prepararea unei soluții 4 prin dizolvarea a 0,5 mmol InCl_3 în 20 mL trietilenglicol sub pernă de gaz inert în care se adaugă 0,38 mmol citrat trisodic pentru prevenirea aglomerării nanoparticulelor;

- soluția rezultată 4 se încălzește la temperatura de 50°C sub barbotare de gaz inert, când are loc dizolvarea sării de sodiu cu complexarea ionului trivalent și obținerea unei soluții clare;

- în această soluție 4 se injectează suspensia de nanofire în trietilenglicol, iar temperatura se crește la valori între 60 și 90°C;

- prepararea unei soluții 5 prin dizolvarea a 3 mmol NaBH_4 în 0,5 mL H_2O , după dizolvarea completă se adaugă 4 mL trietilenglicol;

- soluția 5 obținută se injectează rapid în soluția 4 care conține suspensia de nanofire, cu formarea unei suspensii stabile de culoare brun închis, de nanofire de argint acoperite cu nanoparticule de indiu;

- soluția se răcește după 5 min de reacție prin imersarea în baie de apă la temperatura de 15°C;

- nanofirele de argint acoperite cu nanoparticule de indiu se separă de mediul de dispersie prin centrifugare;

- îndepărtarea supernatantului, apoi spălarea în 5...6 rânduri cu etanol, nanofirele de argint spălate, acoperite cu nanoparticule de indiu se redispersează în etanol.

3. Procedeu de sinteză a nanofirelor de argint acoperite cu nanoparticule metalice conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că , în cazul acoperirii cu nanoparticule de staniu, cuprinde următoarele etape:	1
- prepararea unei soluții 1 prin dizolvarea a 170 mg AgNO_3 în etilenglicol 99% cu formarea unei soluții având concentrația de 0,05 M Ag^+ ;	3
- prepararea unei soluții 2 prin dizolvarea a 0,167 mg polivinilpirolidonă cu masa moleculară între 360000 și 1300000 în etilenglicol cu obținerea unei soluții având concentrația de 0,075 M vinilpirolidonă;	5
- prepararea unei soluții 3 prin dizolvarea a 15 mg KCl în etilenglicol cu obținerea unei soluții având concentrația de 0,01 M Cl^- ;	7
- amestecarea a câte 20 mL din soluția 2 cu 2 mL din soluția 3, iar după omogenizare se adăugă câte 20 mL din soluția 1, cu formarea unei suspensii lăptoase de AgCl care reprezintă centri de nucleație pentru nanofirele de argint;	9
- omogenizarea amestecului timp de 3...5 min a amestecului, care apoi se transvazează în autoclave de oțel, apoi se plasează într-o etuvă preîncălzită la temperatura de 140°C pentru un timp de 20 h;	11
- după tratamentul solvotermal, nanofirele de argint se separă prin centrifugare la viteza de 1300 rpm, timp de 10 min;	13
- îndepărtarea supernatantului, spălarea de 5 ori cu etanol;	15
- redispersia nanofirelor de argint în 5 mL etanol;	17
- nanofirele din suspensia în etanol se separă de mediul de dispersie prin centrifugare, apoi nanofirele se redispersează în dietilenglicol prin ultrasonare;	19
- prepararea unei soluții 6 prin dizolvarea a 0,5 mmol SnCl_4 în 20 mL dietilenglicol la temperatura camerei sub atmosferă de gaz inert;	21
- în soluția 6 se adaugă 0,38 mmol citrat trisodic cu rol de surfactant, cu dizolvarea sării de sodiu și cu complexarea ionului tetravalent, obținându-se o soluție clară în care se injectează suspensia de nanofire în dietilenglicol, apoi injectarea soluției 5 la temperatura camerei, când are loc formarea unei suspensii stabile de nanofire de argint acoperite cu nanoparticule de staniu;	23
- nanofirele de argint acoperite cu nanoparticule de staniu se separă de mediul de dispersie prin centrifugare, apoi se îndepărtează supernatantul și se spală de 5...6 ori cu etanol, urmată de redispersarea lor în etanol.	25
	27
	29
	31

(51) Int.Cl.
B82Y 30/00 (2011.01),
C23C 18/16 (2006.01),
H01B 1/02 (2006.01)

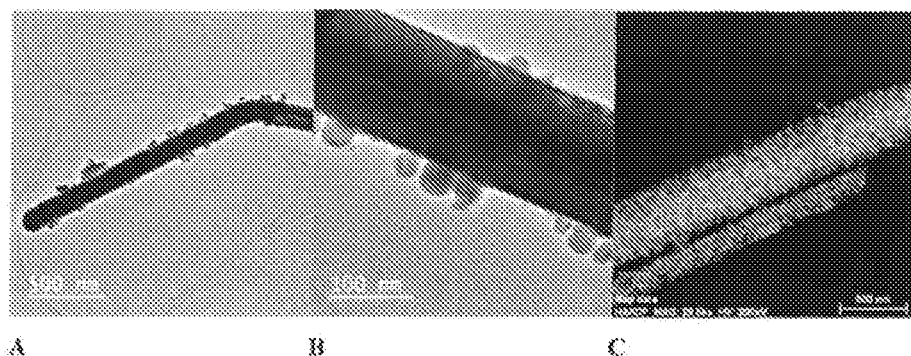


Fig. 1

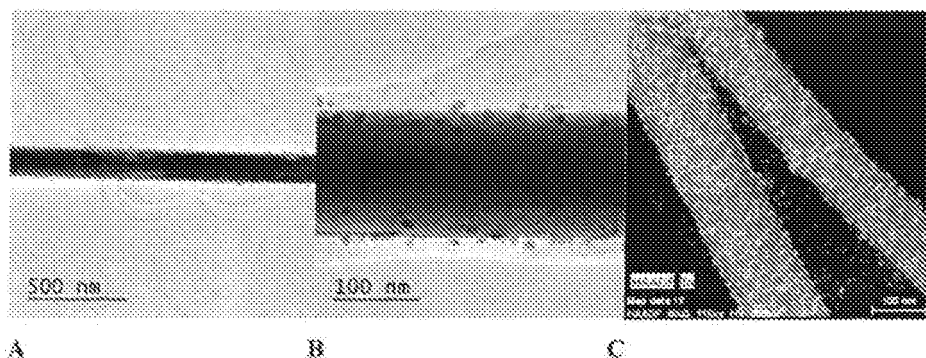


Fig. 2

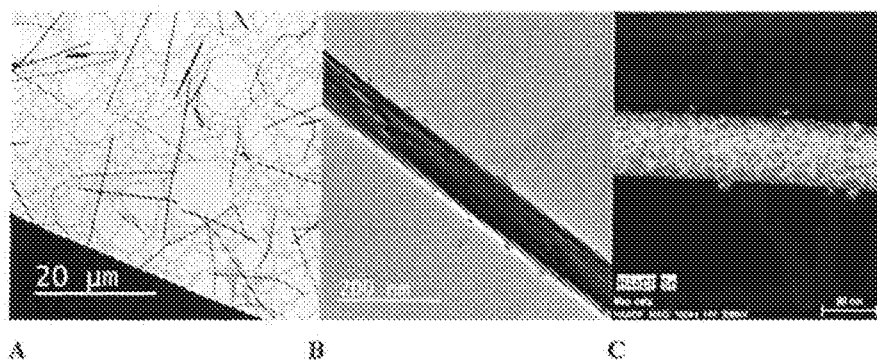


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 180/2020