



MD 2562 F2 2004.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2562** ⁽¹³⁾ **F2**
(51) Int. Cl.⁷: C 30 B 7/00

(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 2002 0071 (22) Data depozit: 2002.02.13 (41) Data publicării cererii: 2003.12.31, BOPI nr. 12/2003	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.09.30, BOPI nr. 9/2004
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD (72) Inventatori: JITARU Vasile, MD; MUNTEAN Stepan, MD; ARAMA Efim, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a peliculelor de polisulfuri**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la electronică, în particular la tehnologia semiconductoarelor.

Procedeu de obținere a peliculelor de polisulfuri include depunerea compusului sulfidic pe un suport și prelucrarea termică ulterioară. Noutatea constă în aceea că suportul se prelucrează preliminar cu soluție de $ZnCl_2$, se usucă la temperatura de 373 K, compusul sulfidic $Zn_xIn_2S_{3+x}$ ($x = 1, 2, 3, 5$) se ames-

tecă cu soluție de $ZnCl_2$, iar prelucrarea termică se efectuează în condiția $T \cdot t = (6,3 - 8,5)10^3$ grad·h, unde:

T - temperatura de prelucrare,
t - timpul de prelucrare.

Revendicări: 1

MD 2562 F2 2004.09.30

Descriere:

Invenția se referă la electronică, în particular la tehnologia semiconductoarelor.

Sunt cunoscute, elaborate și implementate în practică multe dispozitive în baza compușilor $Zn_xIn_2S_{3+x}$ (unde $x=1, 2, 3$ și 5) [1-3].

5 Mai este cunoscut procedeul de obținere a peliculelor de polisulfuri care include depunerea compusului sulfidic pe un suport și prelucrarea termică ulterioară.

Neajunsurile acestui procedeu constă în utilizarea unei instalații foarte complexe și imposibilitatea obținerii materialelor sus-numite pe suprafețe mari.

10 Problema invenției constă în simplificarea obținerii multisulfizilor și obținerea lor pe suprafețe mari.

Procedeul, conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include depunerea compusului sulfidic pe un suport și prelucrarea termică ulterioară. Noutatea constă în aceea că suportul se prelucrează preliminar cu soluție de $ZnCl_2$, se usucă la temperatura de 373 K, compusul sulfidic $Zn_xIn_2S_{3+x}$ ($x = 1, 2, 3, 5$) se amestecă cu soluție de $ZnCl_2$, iar prelucrarea termică

15 se efectuează în condiția $T \cdot t = (6,3 - 8,5)10^3$ grad·h, unde:

T - temperatura de prelucrare,

t - timpul de prelucrare.

Rezultatul invenției constă în micșorarea temperaturilor utilizate la prelucrarea termică.

Exemplu de realizare a invenției.

20 Pulberea compusului $ZnIn_2S_{3+x}$ ($x=1, 2, 3, 5$) se amestecă în soluție de $ZnCl_2$. Se alege suportul pe care dorim să obținem pelicula. El se curăță bine. După aceasta se prelucrează cu aceeași soluție $ZnCl_2$ și se usucă. Pe suport se depune lichidul compusului de o grosime dorită, care, la rândul său, de asemenea tot se usucă. E de dorit ca operația să fie efectuată într-un timp scurt de câteva minute, pe un reșou electric închis, la temperatura ≈ 373 K. După aceasta, pelicula obținută se prelucrează termic la temperatura T grade K în timpul t ore, adică la o anumită valoare a produsului $T \cdot t$ exprimată în K·ore. Această operație tehnologică contribuie la creșterea adeziunii între pelicula propriu-zisă și suport, la ordonarea materialului peliculei, precum și la creșterea lui orientată, ceea ce este foarte important. La o valoare mare a produsului $T \cdot t$, poate fi obținută doparea peliculei prin difuzia cu materialul suportului. De exemplu: la $T=273$ K, în $t=11$ ore obținem produsul $T \cdot t=8,5 \cdot 10^3$ K·ore, iar la $T=773$ K, în $t=8,15$ ore – $T=6,3 \cdot 10^3$ K·ore. Experiențele ne demonstrează, că acesta este intervalul optim de prelucrare. Pentru a obține sensibilitatea optimă a unui dispozitiv de aplicare anumită este bine de dopat suspensia sau de prelucrat special compusul inițial (pulberea sau cristalul masiv), iar apoi să fie utilizat. De exemplu, în cazul celulei solare este necesară o sensibilitate înaltă în domeniul vizibil al luminii cu o semilățime spectrală sporită. Această condiție poate fi creată în rezultatul dopării compusului cu Ni de o anumită concentrație. Doparea compusului $ZnIn_2S_4$ cu această impuritate, cu concentrația de $3,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, dă cea mai mare sensibilitate $\rho_f/\rho_i=3,0 \cdot 10^3$ și cuprinde diapazonul spectral 470 – 600 nm cu maximum la 520 nm. În acest caz valoarea aceasta este optimă, dar când compusul este nedopat special, avem $\rho_f/\rho_i=10$, cuprinzând diapazonul 490 – 520 nm cu maximum 550 nm. Această concluzie este demonstrată elocvent de datele prezentate în tabel.

40 **Parametrii monocristalelor $ZnIn_2S_4:Ni$**

Concentrația Ni, cm^{-3}	ρ_f/ρ_i la 100 Lx	Spectrul, nm	Maximum, nm
$1,2 \cdot 10^{19}$	$7,5 \cdot 10^2$	420-520	500
$3,7 \cdot 10^{19}$	$3,10 \cdot 10^3$	470-600	530
$1,0 \cdot 10^{20}$	21	480-600	590
Nedopat	10	490-690	550

Componenta chimică și omogenitatea peliculelor obținute a fost verificată prin examinarea lor cu ajutorul analizei reontgenostructurale și microanalizei cu microsonda electronică. În urma verificării caracteristicilor fotoelectronice ale eșantionelor preparate s-a constatat, că ele coincid spectral cu

45 cele ale compusului masiv, cu excepția sensibilității, care-i puțin mai mică. Pentru $ZnIn_2S_4:Ni$ la concentrația impurității $3,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, sensibilitatea este $\rho_f/\rho_i \approx 10^3$. Acest rezultat se explică prin faptul că cristalele au o perfecțiune mai înaltă decât peliculele.

50 Așadar, procedeul propus de obținere a peliculelor multisulfizilor stratificați pe orice suport metalic, orientat și neorientat, este simplu, puțin costisitor și posibil de realizat în condiții de laborator sau întreprindere industrială. Toate procesele tehnologice se efectuează în condiții atmosferice obișnuite, prelucrarea termică la temperaturi mari poate fi înfăptuită în vid.

MD 2562 F2 2004.09.30

4

(57) Revendicare:

- 5 Procedeu de obținere a peliculelor de polisulfuri, care include depunerea compusului sulfidic
pe un suport și prelucrarea termică ulterioară, **caracterizat prin aceea că** suportul se prelucrează
preliminar cu soluție de ZnCl_2 , se usucă la temperatura de 373 K, compusul sulfidic $\text{Zn}_x\text{In}_2\text{S}_{3+x}$ ($x =$
1, 2, 3, 5) se amestecă cu soluție de ZnCl_2 , iar prelucrarea termică se efectuează în condiția $T \cdot t = (6,3$
– $8,5)10^3$ grad·h, unde:
10 T - temperatura de prelucrare,
t - timpul de prelucrare.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Житарь В.Ф., Молдовян Н.А., Радауцан С.И., райлян В.Я. Детектор ультрафиолетового излучения. Авт.св.СССР №730226, 1979 г.
2. Молдовян Н.А., Циуляну И.И., Радауцан С.И., Житарь В.Ф., Райлян В.Я. Способ изготовления фотоприемника ультрафиолетового излучения. Авт. Св. СССР №1378717, 1987.
3. Simașchevici A., Sprincean A., Țiuleanu I. Celulă solară fotoelectrochimică. Brevet nr.1497, Bori, nr. 6, AGEPI, 2000.
4. Кобзаренко В. Н., Доника Ф.Г., Житарь В. Ф., Радауцан С.И. Высокоомные фоточувствительные пленки ZnIn_2S_4 . ДАН СССР, 235, 1977 с. 1297 - 1299

Şef Secție:

NEKLIUDOVA Natalia

Examinator:

COJOCARU Ala

Redactor:

UNGUREANU Mihail

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2002 0071	
(22) Data depozit: 2002.02.13	
(51) ⁷ : C 30 B 7/00 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de obținere a peliculelor de polisulfuri (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: pelicule subțiri, polisulfizi b) limba engleză: fin films, polysulf	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. ⁷ C 30 B 7/00	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
Кобзаренко В. Н., Донника Ф.Г., Житарь В. Ф., Радауцан С.И. Высокоомные фоточувствительные пленки ZnIn ₂ S ₄ . ДАН СССР, 235, 1977 с. 1297 - 1299	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
MD perioada 1993-2002.02; EA 1996-2002.02; SU 1970-1994	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. SU 730226	1
A	2. SU 1378717	1
A	3. MD 1497 G1 2000.06.31	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	2004.02. 10
Examinatorul	NEKLIUDOVA Natalia