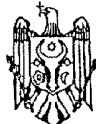




MD 3821 F1 2009.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3821** <sup>(13)</sup> **F1**  
(51) Int. Cl.: *H01L 21/02* (2006.01)  
*G03C 1/705* (2006.01)  
*G03C 1/74* (2006.01)  
*G03G 5/043* (2006.01)  
*C01G 28/00* (2006.01)  
*C01G 19/04* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

| Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi<br>revocată în termen de 6 luni de la data publicării                                                                                                                                               |                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2007 0230<br>(22) Data depozit: 2007.08.23                                                                                                                                                                                              | (45) Data publicării hotărârii de<br>acordare a brevetului:<br>2009.01.31, BOPI nr. 1/2009 |
| (71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD<br>(72) Inventatori: BUZURNIUC Svetlana, MD; VERLAN Victor, MD; IOVU Mihail, MD<br>(73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD |                                                                                            |

(54) **Procedeu de obținere a materialului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$**

(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la optoelectronică, și anume la un procedeu de obținere a materialului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ , care poate fi utilizat în calitate de mediu de înscriere a imaginilor optice și holo-grafice, senzori optici, în microlitografie etc.

Procedeu constă în aceea că se dizolvă separat  $As_2S_3$  și  $As_2Se_3$  în monoetanolamină sau etilen-diamină la temperatura de 20...40°C, apoi ames-

2  
tecurele se răcesc până la temperatura camerei și se amestecă într-un raport determinat de valoarea x, după care amestecul se depune pe un suport și se usucă cu aer având temperatura de până la 40°C, timp de 2 ore.

Revendicări: 1  
Figuri: 2

MD 3821 F1 2009.01.31

**Descriere:**

Invenția se referă la optoelectronică, și anume la un procedeu de obținere a materialului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ , care poate fi utilizat în calitate de mediu de înscriere a imaginilor optice și holografice, senzori optici, în microlitografie etc.

5 Este cunoscut procedeu de preparare a straturilor subțiri ale compușilor calcogenici amorfi din solvenți ca  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ , care constă în dizolvarea compușilor neorganici calcogenici amorfi în etilendiamine, depunerea pe substraturi de sticlă prin metoda „spin-coating” și uscarea ulterioară a lor [1].

10 Dezavantajul acestui procedeu constă în dificultatea de a obține un material compus mixt  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ . De obicei, sensibilitatea maximă la înscrierea informației holografice se atinge la diferite lungimi de undă în diferiți compuși micști din semiconductori calcogenici amorfi de tipul  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ , în care e necesar de determinat mărimea lui  $x$  pentru domeniul dat de lungimi de undă. Pentru a efectua procedeu de obținere a straturilor subțiri de  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$  este necesar de a sintetiza compuși micști cu diferiți parametri  $x$ , totodată sunt necesare tehnologii sofisticate și costisitoare cu aplicarea tehnicii de vid și temperaturi înalte pentru sinteză.

15 Cea mai apropiată soluție de invenția propusă este procedeu chimic de depunere a straturilor subțiri ale compușilor calcogenici ai metalelor, care constă în dizolvarea separată a precursorilor calcogenici ai metalelor în solvenții organici amine cu masă moleculară mică, și anume :  
 20 n-propilamina, izo-propilamina, n-butilamina, sec-butilamina, izo-butilamina, pentilamina, n-hexilamina, ciclohexilamina, fenilamina, piridina, anilina, aminotoluena, etanolamina, propanolamina, dietanolamina, dipropanolamina, trietanolamina, tripropanolamina și amestecarea lor pentru formarea unei soluții complexe, depunerea soluției complexe pe substrat, uscarea solventului de pe substrat și tratarea termică ulterioară a straturilor subțiri pentru finalizarea și formarea straturilor din calcogene pe substrat [2].

25 Dezavantajul acestui procedeu constă în dificultatea de a obține un material compus mixt  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ . De obicei, sensibilitatea maximă la înscrierea informației holografice se atinge la diferite lungimi de undă în diferiți compuși micști din semiconductori calcogenici amorfi de tipul  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ , în care e necesar să se determine valoarea lui  $x$  pentru domeniul dat de lungimi de undă. Pentru a efectua procedeu de obținere a straturilor subțiri de  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$  este necesar de a sintetiza compuși micști cu diferite valori ale lui  $x$ , totodată sunt necesare tehnologii sofisticate și costisitoare cu aplicarea tehnicii de vid și temperaturi înalte pentru sinteză.

30 Scopul invenției constă în elaborarea unui procedeu de obținere a materialelor din semiconductori calcogenici amorfi micști (de exemplu,  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ , pentru  $x$  în intervalul 0 ...1, etc.) pentru confecționarea diferitor medii fotosensibile în formă de straturi subțiri, fibre etc. pentru utilizarea lor în industria optoelectronică.

35 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în simplificarea procedurii de obținere a unui mediu fotosensibil din semiconductori calcogenici amorfi micști (de exemplu,  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ , pentru  $x$  în intervalul 0...1, etc.), evitând necesitatea de sinteză a semiconductorului calcogenic amorf de componentă mixtă cu ajutorul tehnicii de vid și alte operații sofisticate, care asigură obținerea unor proprietăți fotosensibile optime pentru înscrierea informației holografice.

40 Esența invenției constă în aceea că se dizolvă separat  $As_2S_3$  și  $As_2Se_3$  în monoetanolamină sau etilendiamină la temperatura de 20...40°C, apoi amestecurile se răcesc până la temperatura camerei și se amestecă într-un raport determinat de valoarea  $x$ , după care amestecul se depune pe un suport și se usucă cu aer având temperatura de până la 40°C, timp de 2 ore.

45 Invenția are anumite avantaje:

- posibilitatea de a obține mai simplu un material cu fotosensibilitate optimă pentru înscrierea informației holografice;
- obținerea unui număr mai mare de semiconductori calcogenici amorfi mixti din compuși binari etc. pentru prepararea materialelor fotosensibile în diapazonul dat de lungimi de undă;
- 50 • pentru obținerea compusului nu este necesar de a sintetiza semiconductor calcogenic amorf mixti la temperaturi înalte cu aplicarea tehnicii de vid;
- posibilitatea de dirigare a tehnologiei, a proprietăților optice, și a altor parametri ai compusului prin variația componenței mixte.

55 Rezultatul invenției constă în elaborarea unui procedeu de obținere a mediului fotosensibil din semiconductori calcogenici amorfi micști (de exemplu,  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ , pentru  $x$  în intervalul 0...1), evitând necesitatea de sinteză a semiconductorului calcogenic amorf de componentă mixtă cu aplicarea tehnicii de vid, a temperaturilor înalte și alte operații sofisticate, care asigură proprietăți fotosensibile optime pentru înscrierea informației holografice.

## MD 3821 F1 2009.01.31

4

Rezultatul invenției este cauzat de gradul înalt de omogenitate al compușilor fotosensibili confecționate din soluții de semiconductori calcogenici amorf micști, cu obținerea fotosensibilității optime a materialului și corespunzător a proprietăților lui fotooptice.

Exemple de realizare a invenției

5

### *Exemplul 1*

Procedeul de obținere a compusului fotosensibil din  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$  etc. pentru  $x = 1/3$ .

În condiții normale de temperatură și presiune se pregătesc 2 tipuri de soluții.

1. Soluția 1 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2S_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

10  $As_2S_3$  15 mg,

Monoetanolamină 0,5 ml.

Soluția 2 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2Se_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

15  $As_2Se_3$  30 mg,

Monoetanolamină 0,5 ml.

Soluțiile 1 și 2 se pregătesc la temperatura de 40 °C timp de 20...30 ore.

După răcirea până la temperatura camerei soluțiile 1 și 2 se amestecă minuțios împreună timp de 10 min și se utilizează în decurs de 2 ore. Soluția finală obținută reprezintă un lichid omogen.

20 Din soluția complexă finală se confecționează probele necesare pe diferite substraturi (din sticlă, polietilenterefalat etc.), straturi, fibre etc., se usucă în aer la temperaturi de până la 40 °C timp de 2 ore.

### *Exemplul 2*

Procedeul de obținere a compusului fotosensibil din  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$  etc. pentru  $x = 3/7$ .

În condiții normale de temperatură și presiune se pregătesc 2 tipuri de soluții.

25 Soluția 1 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2S_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

$As_2S_3$  50 mg,

Monoetanolamină 1,0 ml.

Soluția 2 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2Se_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

30  $As_2Se_3$  50 mg,

Monoetanolamină 1,0 ml.

Soluțiile 1 și 2 se pregătesc la temperatura de 40 °C timp de 20...30 ore.

35 După răcirea până la temperatura camerei soluțiile 1 și 2 se amestecă minuțios împreună timp de 10 min și se utilizează în decurs de 2 ore. Soluția finală obținută reprezintă un lichid omogen.

Din soluția complexă finală se confecționează probele necesare pe diferite substraturi (sticlă, polietilenterefalat etc.), straturi, fibre etc., se usucă în aer la temperaturi de până la 40 °C timp de 2 ore.

### *Exemplul 3*

40 Procedeul de obținere a compusului fotosensibil din  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$  etc. pentru  $x = 0,5$ .

În condiții normale de temperatură și presiune se pregătesc 2 tipuri de soluții.

Soluția 1 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2S_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

$As_2S_3$  50 mg,

45 Monoetanolamină 1,0 ml.

Soluția 2 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2Se_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

$As_2Se_3$  50 mg,

Monoetanolamină 1,0 ml.

50 Soluțiile 1 și 2 se pregătesc la temperatura de 40 °C timp de 20...30 ore.

După răcirea până la temperatura camerei soluțiile 1 și 2 se amestecă minuțios împreună timp de 10 min și se utilizează în decurs de 2 ore. Soluția finală obținută reprezintă un lichid omogen.

Din soluția complexă finală se confecționează probele necesare pe diferite substraturi (sticlă, polietilenterefalat etc.), straturi, fibre etc., se usucă în aer la temperaturi de până la 40 °C timp de 2 ore.

55

### *Exemplul 4*

Procedeul de obținere a compusului fotosensibil din  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$  etc. pentru  $x = 5/7$ .

În condiții normale de temperatură și presiune se pregătesc 3 tipuri de soluții.

## MD 3821 F1 2009.01.31

5

Soluția 1 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2S_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

- 5  $As_2S_3$  50 mg,  
Monoetanolamină 1,0 ml.

Soluția 2 conține semiconductorul calcogenic amorf  $As_2Se_3$  în monoetanolamină în următorul raport cantitativ:

- 10  $As_2Se_3$  50 mg,  
Monoetanolamină 1,0 ml.

Soluțiile 1 și 2 se pregătesc la temperatura de 40 °C timp de 20...30 ore.

După răcirea până la temperatura camerei soluțiile 1 și 2 se amestecă minuțios împreună timp de 10 min și se utilizează în decurs de 2 ore. Soluția finală obținută reprezintă un lichid omogen.

- 15 Din soluția complexă finală se confecționează probele necesare pe diferite substraturi (sticlă, polietilentereftalat etc.), straturi, fibre etc., se usucă în aer la temperaturi de până la 40 °C timp de 2 ore.

Materialul fotosensibil din soluția complexă se confecționează prin metode de depunere cunoscute în literatură: metoda de depunere prin picături, metoda de „menisc”, metoda de centrifugă cu ajutorul unor dispozitive mecanice etc.

- 20 Grosimea stratului de material fotosensibil este dirijabilă și variază în funcție de concentrația materialului în soluție, de tehnologia de depunere etc.

Straturile de material se usucă la aer, apoi se mențin 5...6 ore în etuvă la 40 °C, apoi 3...4 ore în etuvă cu vid la 0...40 °C. Grosimea straturilor fotosensibile constituie de obicei 0,2 ... 6,0 μm. Proprietățile optice ale straturilor fotosensibile au fost cercetate prin metode spectrale.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1, 2, care reprezintă:

- 25 - fig.1, schema mostrei cu materialul fotosensibil, unde pe suportul din polietilentereftalat sau sticlă 3 preventiv acoperit cu un strat subțire de metal (cu rezistivitatea superficială de  $10^5 \text{ Ohm/cm}^2$ , grosimea de ~ 100 Å) 2 se depune stratul din compus fotosensibil 1;

- fig. 2, spectrul de transmisie al stratului subțire din compus  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$  pentru  $x = 0,56$ .

- 30 În tabel sunt prezentate datele caracteristice obținute experimental din măsurările spectrale al transparenței.

După cum se observă din fig. 2 și tabel spectrele de transparență optică au pragul de absorbție ce corespunde pragului de absorbție cunoscut din literatură pentru aceiași compuși din semiconductori calcogenici amorfii respectivi (M. Popescu, A. Andrieș, V. Ciumaș, M. Iovu, S. Șutov, D. Țiuleanu. Fizica sticlelor calcogenice, „I.E.P. Știința”, București, Chișinău, 1996, p. 486), obținuți prin metoda de evaporare in vid din material sintetizat aparte.

35

Tabel

Parametrii caracteristici ai straturilor subțiri din  $As_2(S_xSe_{1-x})_3$

| Denumirea substanței<br>$As_2(S_xSe_{1-x})_3, x$ | Banda energetică interzisă<br>a compusului, eV |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 0                                                | 1,75                                           |
| 0,33                                             | 1,96                                           |
| 0,43                                             | 2,02                                           |
| 0,50                                             | 2,11                                           |
| 0,56                                             | 2,16                                           |
| 1,0                                              | 2,45                                           |

40

## MD 3821 F1 2009.01.31

6

### (57) Revendicări:

- 5      Procedeu de obținere a materialului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf  $\text{As}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , care constă în aceea că se dizolvă separat  $\text{As}_2\text{S}_3$  și  $\text{As}_2\text{Se}_3$  în monoetanolamină sau etilendiamină la temperatura de 20...40°C, apoi amestecurile se răcesc până la temperatura camerei și se amestecă într-un raport determinat de valoarea x, după care amestecul se depune pe un suport și se usucă cu aer având temperatura de până la 40 °C, timp de 2 ore.

10

### (56) Referințe bibliografice:

1. Chern G. and Lauks I. Spin-coating amorphous chalcogenide films. J. Appl. Phys. 53(10), October, 1982, 6979-6982
2. US 2005009225 A1 2005.01.13

**Șef Secție:**

GROSU Petru

**Examinator:**

EGOROVA Tamara

**Redactor:**

LOZOVANU Maria

MD 3821 F1 2009.01.31

7

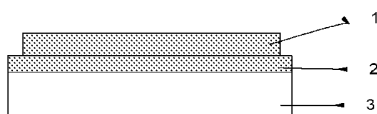


Fig. 1

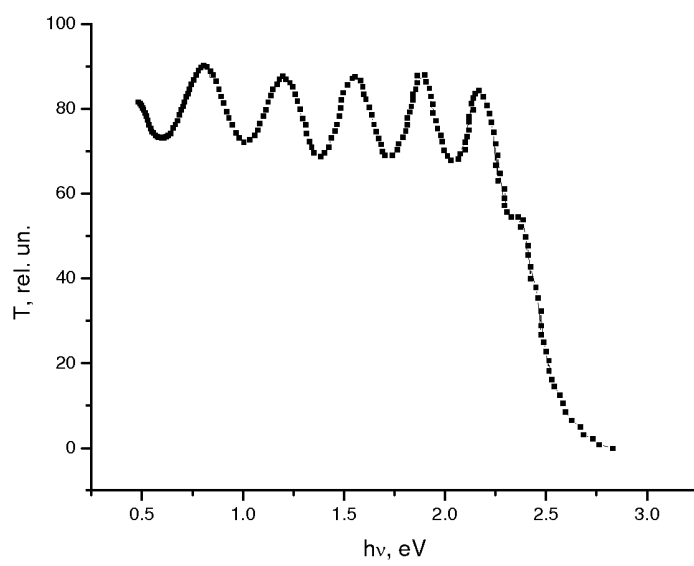


Fig. 2

## RAPORT DE DOCUMENTARE

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2007 0230                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| (22) Data depozit: 2007.08.23                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| (51) : <b>Int.Cl:</b> <i>H01L 21/02</i> (2006.01)<br><i>G03C 1/705</i> (2006.01)<br><i>G03C 1/74</i> (2006.01)<br><i>G03G 5/043</i> (2006.01)<br><i>C01G 28/00</i> (2006.01)<br><i>C01G 19/04</i> (2006.01)<br>Alți indici de clasificare:<br><b>Titlul :</b> Procedeu de obținere a materialului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf $As_2(S_xSe_{1-x})_3$<br>(71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD<br>Termeni caracteristici : Procedeu de obținere a materialului fotosensibil în bază de semiconductor calcogenic amorf $As_2(S_xSe_{1-x})_3$<br>Способ получения фоточувствительного материала на основе аморфного халькогенидного полупроводника $As_2(S_xSe_{1-x})_3$ |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| MD 1994-2007<br>EA 1995-2007<br>SU 1970-1991, 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. Chern G. and Lauks I. Spin-coating amorphous chalcogenide films. J. Appl. Phys. 53(10), October, 1982, 6979-6982 | 1                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 2. US 2005009225 A1 2005.01.13                                                                                      | 1                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                     | <input type="checkbox"/> 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 evidență 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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                     | 2008.11.21                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Examinatorul                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                     | EGOROVA Tamara                                                                                                                                                                                                                                                               |