



MD 3888 F1 2009.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3888** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *B82B 3/00* (2006.01)
C01G 11/02 (2006.01)
C08L 39/06 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01)
C09K 11/56 (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	
<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0314 (22) Data depozit: 2007.11.12</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.04.30, BOPI nr. 4/2009</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: CARAMAN Mihail, MD; GAȘIN Petru, MD; ROBU Ștefan, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de obținere a nanocompozitului fotoluminescent din CdS și polimeri organici**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la nanotehnologii, în particular la un procedeu de obținere a unui nanocompozit fotoluminescent, care poate fi utilizat în optoelectronică.

Procedeu de obținere a nanocompozitului fotoluminescent din CdS și un polimer organic include pregătirea unei soluții apoase de nitrat de cadmiu și un compus din clasa tiosemicarbazidelor, care apoi se adaugă cu picătura în proporții prestabilite la o soluție hidroalcoolică de alcool polivinilic sau de polivinilpirolidon, după agitare amestecul se toarnă pe un suport transparent cu sau fără strat con-

2
5 ductibil, se tratează la temperatura de 100°C, timp de 0,5...3 ore, cu obținerea unui compozit având următorul raport al componentelor, % mas.:
CdS 10,0...60,0
alcool polivinilic sau polivinilpirolidon restul.
10 Revendicări: 1
Figuri: 3
15

MD 3888 F1 2009.04.30

MD 3888 F1 2009.04.30

3

Descriere:

Invenția se referă la nanotehnologii, în particular la un procedeu de obținere a unui nanocompozit fotoluminescent, care poate fi utilizat în optoelectronică.

5 Este cunoscut un procedeu de obținere a micro- și nanocompozitelor din nanoparticule de CdS și Fe₂O₃ dispersate în polimeri organici, ca polivinilbutiralul [1].

Dezavantajele compozitului obținut conform procedurii cunoscute sunt:

- Intensitatea mică a fotoluminescenței în domeniul albastru al spectrului datorită concentrației mici de CdS în polimer.

10 - Transparența optică a straturilor de compozit datorită utilizării amestecului mecanic de pulbere de CdS cu polimer organic.

- Pierderi de lumină în eșantioane datorită reflexiei difuze multiple la frontierele de separare a polimerilor organici monocristaliți de CdS și de Fe₂O₃.

15 Cea mai apropiată soluție de invenția propusă este un procedeu de obținere a unui nanocompozit din semiconductori de Ag₂Se, Cu_{2-x}Se în alcool polivinilic obținuți prin transformarea chimică a unor săruri solubile ale acestor metale, apoi transformarea lor în sulfuri prin barbotare cu hidrogen sulfurat [2]. După aceste transformări din compozitele de sulfuri sau seleniuri MeS, MeSe se obțin straturi subțiri.

Dezavantajele compozitului obținut conform procedurii sunt:

- Dispersia difuză a luminii ce micșorează transmitanța optică și intensitatea fotoluminescenței.

20 - Multiple procedee chimico-tehnologice prin care se mărește probabilitatea de impurificare a materialului sintetizat, ceea ce face imposibilă stabilirea caracteristicilor mostrelor finale.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu pentru obținerea unui compozit fotoluminescent din semiconductor fotoluminescent de CdS și polimeri organici, care ar asigura fotoluminescență cu randament înalt în domeniul vizibil al spectrului ($\lambda \approx 385 \dots 830$ nm), transmitanță optică maximală și electroluminescență pentru rezolvarea mai multor probleme ale tehnicii moderne.

25 Esența invenției constă în faptul că procedeu de obținere a nanocompozitului fotoluminescent din CdS și un polimer organic include pregătirea unei soluții apoase de nitrat de cadmiu și un compus din clasa tiosemicarbazidelor, care apoi se adaugă cu picătura în proporții prestabilite la o soluție hidroalcoolică de alcool polivinilic sau de polivinilpirolidon, după agitare amestecul se toarnă pe un suport transparent cu sau fără strat conductibil, se tratează la temperatura de 100°C, timp de 0,5...3 ore, cu obținerea unui compozit având următorul raport al componentelor, % mas.:

CdS	10,0...60,0
alcool polivinilic sau polivinilpirolidon	restul.

35 Procedeu de obținere a compozitului constă în aceea că nitratul de cadmiu și substanța complexantă din clasa tiosemicarbazidelor se dizolvă în apă, apoi în proporții stabilite se amestecă cu soluții apoase de polimer. Din compoziția obținută prin metoda umezirii se depun straturi pe suportul ales, care poate fi sticlă optică simplă sau acoperită cu un strat de SnO₂ cu $\rho \approx 80 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$, cu grosimea de la 1,0 până la 10 μm . Pentru obținerea în strat a nanoclasterilor din CdS, mostrele se supun tratamentului termic la T=100°C timp de până la 3 ore.

40 Rezultatul invenției constă în elaborarea unui procedeu de obținere a compozitului cu concentrație de particule de CdS și dimensiuni prognozate intercalate în matricea de polimeri organici APV, PVP sau alții cu fotoluminescență în diapazonul spectral de 400...830 nm, care asigură următoarele caracteristici tehnice:

- fotoluminescență cu randament înalt în diapazonul 385...830 nm al spectrului;
- creșterea liniară a fotoluminescenței față de intensitatea de excitare;
- transmitanță optică înaltă în regiunea vizibilă a spectrului;
- electroluminescență în câmp electric variabil.

45 Rezultatul obținut se datorează faptului că în mostrele de compozit fotoluminescent se conține o cantitate mai mare (până la 60%) de semiconductor CdS, care conduce la formarea mai multor centre fotoluminescente.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1, 2 și 3, care reprezintă respectiv:

- fig. 1, schema în secțiune a eșantionului de compozit fotoluminescent;

50 - fig. 2, caracteristica spectrală a fotoluminescenței compozitului CdS-APV tratat la 100°C timp de 1,15 min (curba 1) și 2 min (curba 2);

55 - fig. 3, dependența luminescenței de intensitatea excitării compozitului CdS-APV (20/80).

Exemplu de realizare a invenției

MD 3888 F1 2009.04.30

4

Soluția 1 conține nitrat de cadmiu și un compus complex dizolvat în apă distilată luate în următorul raport cantitativ:

nitrat de cadmiu	0,10 g
substanță complexant	0,05...0,10 g
apă distilată	2,00 ml.

Soluția 2 conține un polimer organic în soluție apoasă de etanol în următorul raport:

polimer organic APV sau PVP	0,20 g
soluție apoasă de etanol 4%	3,0 ml.

5

Componentele se amestecă bine separat. După aceasta soluția 1 se toarnă cu picătura în soluția 2, se amestecă timp de 3...5 min și se toarnă pe suportul din sticlă optică cu sau fără strat conductibil electric SnO₂. Stratul transparent din polimer cu ingredienți de Cd(NO₃)₂ și substanța complexă se tratează termic la temperatura ~100°C timp de 0,5...3 ore. Despre formarea nanoparticulelor de CdS în matricea de polimer organic indică îngălbenirea vizibilă a stratului de pe suprafața suportului din sticlă. Prezența sulfurii de cadmiu în straturi subțiri de polimer APV și PVP a fost confirmată prin prezența modei fundamentale de vibrație $\bar{\nu}_{\text{Cd-S}} = 312 \text{ cm}^{-1}$ în spectrele IR de absorbție și prin intermediul cercetărilor morfologice.

10

Straturile de nanocompozit după răcire de la 100°C până la temperatura normală se supune cercetării transitanței optice a fotoluminescenței. Caracteristica spectrală a fotoluminescenței și dependența intensității de luminescență de intensitatea excitației (pentru nanocompozitul Nr.3) sunt prezentate în tabel, fig. 2 și fig. 3 respectiv.

15

Rezultatele obținute pentru fiecare compozit în parte sunt introduse în tabelul de mai jos.

Fotoluminescența nanocompozitelor CdS/APV, CdS/PVP se excită cu lumină, energia fotonilor căreia $h\nu > eV$. Limita energiilor mari de excitație este determinată de marginea benzii electronice de absorbție a polimerilor organici APV și PVP egală cu 4,1 eV și 3,9 eV respectiv.

20

Spectrul de fotoluminescență pentru toate compozițiile de materiale sintetizate constă din două benzi cu maxime de intensitate la 2,75 eV (540 nm) și a doua bandă localizată în regiunea benzii de vizibilitate cu maxim la ~1,8 eV (690 nm).

25

La una și aceeași compoziție a mostrei structura spectrului de fotoluminescență poate fi schimbată prin redistribuția energiei emise în benzi variind durata de tratare termică a nanocompozitului. În fig. 1 sunt prezentate două spectre de fotoluminescență ale uneia și aceleiași compoziții, este mărită de la 1,15 min (curba 1) până la 2 min (curba 2) durata tratamentului termic la temperatura de 100°C.

30

La majorarea duratei tratamentului termic a eșantionului are loc stingerea intensității de fotoluminescență în banda albastră și amplificarea mai mult de trei ori a intensității în banda roșie în eșantionul tratat termic timp de 2 min față de același eșantion tratat timp de 1,15 min.

Tabel

Compoziția mostrelor de nanocompozit de CdS în APV sau PVP și caracteristicile optice

35

Nr. mostrei	Compoziția substanței inițiale		Concentrația CdS în polimer după tratarea termică la 100°C	Proprietățile optice și fotoluminescente după tratamentul termic la 100°C cu durata (ore)							
	Cd(NO ₃) ₂ / subst. complexă	polimer, g		0,25		0,50		1,0		2,0	
				transitanță optică, %	luminescență, un. rel.	transitanță optică, %	luminescență, un. rel.	transitanță optică, %	luminescență, un. rel.	transitanță optică, %	luminescență, un. rel.
1	0,10/0,05	0,20 APV	20	74	1,0	80	2,0	82	2,2	70	2,0
2	0,10/0,10	0,15 APV	30	90	1,8	92	6,0	90	6,0	75	4,0
3	0,10/0,05	0,07 PVP	40	72	1,0	75	2,1	78	2,8	75	3,2
4	0,10/0,01	0,10 APV	50	68	0,75	75	3,0	65	3,5	46	1,8
5	0,10/0,10	0,05 PVP	60	70	2,3	70	4,0	75	4,0	75	3,8

MD 3888 F1 2009.04.30

5

Totodată, s-a stabilit că la mărirea duratei tratamentului termic are loc mărirea dimensiunilor clusterilor de CdS în polimerul organic. Așadar, mărirea dimensiunii nanoparticulelor de CdS în polimerul organic conduce la intensificarea luminescenței în domeniul roșu al spectrului. Intensitatea de emisie luminescentă crește liniar cu intensitatea de excitare. Această liniaritate se păstrează când intensitatea de excitare crește cu trei ordine.

Structura spectrului de fotoluminescență practic nu se schimbă la înlocuirea în nanocompozit a polimerului organic APV și PVP.

10

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a nanocompozitului fotoluminescent din CdS și un polimer organic, care include pregătirea unei soluții apoase de nitrat de cadmiu și un compus din clasa tiosemicarbazidelor, care apoi se adaugă cu picătura în proporții prestabilite la o soluție hidroalcoolică de alcool polivinilic sau de polivinilpirolidon, după agitare amestecul se toarnă pe un suport transparent cu sau fără strat conductibil, se tratează la temperatura de 100°C, timp de 0,5...3 ore, cu obținerea unui compozit având următorul raport al componentelor, % mas.:

CdS	10,0...60,0
alcool polivinilic sau polivinilpirolidon	restul.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Getmanchuk Iu.P., Davidenko I.I., Davidenko N.A., Mokrinskaya E.V., Musyk D.D. and Musyk R.D. Sensitization of photoconductivity in polymeric compositions with Fe₂O₃ and CdS nanoparticles by anorganic compounds with intramolecular charge transfer. Theoretical and Experimental Chemistry, Vol. 40, 1, 2004, p. 7-11
2. Xiao-Dong Ma, Xue-Feng Qian, Jie Yin, Zi-Kang Zhu. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-selenide nanocomposites at room temperature. J. Mater. Chem., 2002, 12, p. 663-666

Șef Secție:

GROȘU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria

MD 3888 F1 2009.04.30

6

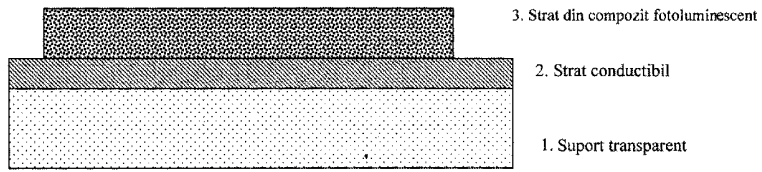


Fig. 1

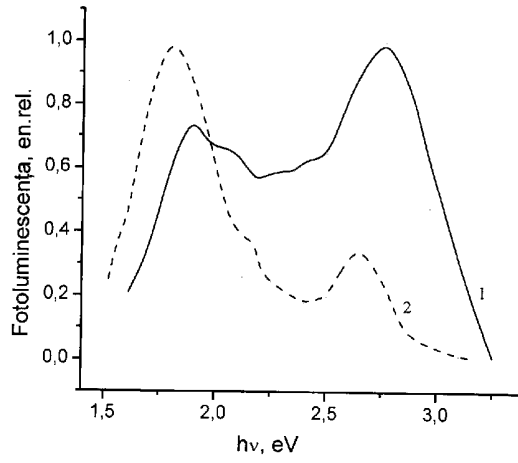


Fig. 2

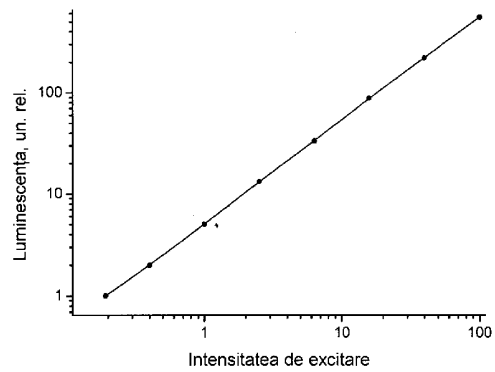


Fig. 3