



MD 3652 G2 2008.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3652** (13) **G2**

(51) Int. Cl.: *B82B 3/00* (2007.01)
C08L 29/04 (2007.01)
C01G 9/02 (2007.01)
C01G 15/00 (2007.01)
C08L 31/04 (2007.01)
C08L 39/06 (2007.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0103 (22) Data depozit: 2007.04.20</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.07.31, BOPI nr. 7/2008</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: RUSU Emil, MD; ROBU Ștefan, MD; CARAMAN Mihail, MD; BIVOL Valeriu, MD; CULIUC Leonid, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila</p>	

(54) **Nanocompozit fotoluminescent compus din semiconductor oxidic si polimer organic (variante)**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la materialele fotoluminescente și poate fi utilizată în optoelectronică pentru producerea mediilor fotoluminescente in diapa-
zoanele ultraviolet și vizibil ale spectrului optic.

Nanocompozitul fotoluminescent compus din semiconductor oxidic și polimer organic este

2
compus din ZnO sau Ga₂O₃ și alcool polivinilic, polivinilacetat sau poli-N-vinilpirolidon cu conținutul de masă al semiconductorului oxidic de 30...60%, iar al polimerului organic - restul.
Revendicări: 3

10

MD 3652 G2 2008.07.31

Descriere:

Invenția se referă la materialele fotoluminescente și poate fi utilizată în optoelectronică pentru producerea mediilor fotoluminescente în diapazoanele ultraviolet și vizibil ale spectrului optic.

5 Este cunoscut un material compozit, compus din pulbere de ZnO cu adaos de Eu_2O_3 în calitate de dopant în matricea amorfă de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ce atestă emisia fotoluminescentă în diapazonul spectral 3,309...3,376 eV. Compozitul conține 70...75 M% de ZnO, 1-2 M% Eu_2O_3 ca dopant, rest $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ cu B_2O_3 . Amestecul este supus tratării termice la temperatura de 1100°C timp de 2 ore, apoi răcit până la 850°C cu viteza de 20...25°C/oră [1].

10 Dezavantajele acestui compozit constau în utilizarea temperaturilor înalte la obținerea lui, pătrunderea necontrolabilă a elementelor din containerul de sinteză și imposibilitatea formării nanocompozitului în formă de filme depuse pe suporturi transparente optice.

Sunt cunoscute pulberi nanocristaline de ZnO obținute din compozit de acetat de zinc dihidrat cu polimer organic polivinilpirolidon. Pulberea de ZnO se obține prin tratare termică a compozitului la o temperatură de 600°C. Compozitul obținut este fotoluminescent în domeniul ultraviolet al spectrului [2].

Dezavantajele acestui compozit constau în:

- aceea că tratarea termică la o temperatură înaltă conduce la micșorarea transmisiei optice (filme netransparente);
- imposibilitatea obținerii filmelor omogene optice;
- 20 - imposibilitatea obținerii prin tratare termică la temperaturi înalte a nanocompozitelor;
- imposibilitatea obținerii filmelor pe suport din polimeri;
- adezivitate scăzută față de suportul din sticlă sau polietilenterefalat.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în elaborarea unui nanocompozit fotoluminescent din semiconductor oxidic și polimer organic prin intermediul unei metode eficiente din punct de vedere al stabilității parametrilor fotoluminescenței ai compozitului și superioare celor din stadiul anterior, excluzând temperaturi înalte și componente nocive la prepararea compozitului, asigurând totodată modificarea dimensionalității pulberilor de ZnO sau Ga_2O_3 la nivel nanometric în materia polimerului organic.

Problema invenției se rezolvă prin aceea că s-a elaborat nanocompozitul fotoluminescent pe bază de semiconductor oxidic, variante.

În prima variantă nanocompozitul fotoluminescent este compus din semiconductor oxidic de ZnO și polimer organic din poli-N-vinilpirolidon, iar raportul de masă este:

ZnO – 30...60 %; poli-N-vinilpirolidon – restul.

În a doua variantă nanocompozitul fotoluminescent este compus din semiconductor oxidic de ZnO și polimer organic, iar în calitate de polimer organic este utilizat alcool polivinilic sau polivinilacetat cu raportul de masă: ZnO – 30...60 %; alcool polivinilic sau polivinilacetat – restul.

În a treia variantă nanocompozitul fotoluminescent este compus din semiconductor oxidic și polimer organic, în calitate de semiconductor oxidic este utilizat Ga_2O_3 , iar în calitate de polimer organic este utilizat alcool polivinilic, polivinilacetat sau poli-N-vinilpirolidon cu raportul de masă: Ga_2O_3 – 30...60 %; alcool polivinilic, polivinilacetat sau poli-N-vinilpirolidon – restul.

40 Compozitul elaborat atestă o radiație fotoluminescentă pronunțată în diapazonul UV ($\lambda_{\text{max}} > 0,35 \mu\text{m}$) și în diapazonul vizibil al spectrului.

Nanocompozitul fotoluminescent compus din semiconductor oxidic și polimer organic, comparativ cu filmele în baza semiconductorilor oxidici, prezintă avantaje prin aceea că asigură:

- 45 - transparență înaltă (> 90%) în diapazonul vizibil al spectrului;
- o adezivitate înaltă a stratului fotoluminescent față de suport;
- o fotoluminescență superioară față de cea a filmelor din semiconductorii oxidici obținute prin metoda transportului din faza de vapori, pulverizare pirolitică sau magnetron sputtering;
- lărgirea benzii de fotoluminescență în domeniul vizibil al spectrului.

50 Mai mult decât atât, compozitul elaborat se obține din soluții chimice în condiții obișnuite (temperatura camerei, presiune atmosferică normală) și nu necesită tehnică de vidare sau tehnologii sofisticate, comparativ cu stadiul anterior.

Rezultatul invenției constă în elaborarea unui nanocompozit fotoluminescent din semiconductorii oxidici de ZnO, Ga_2O_3 în molecule de polimer organic cu parametri de fotoluminescență superiori celor atestați în filme din semiconductorii oxidici obținuți prin metode tradiționale, determinate de compatibilitatea acestor semiconductorii cu polimerii organici și sinergismul dintre compușii organici ZnO, Ga_2O_3 și polimerul organic de tipul poli-N-vinilpirolidon.

MD 3652 G2 2008.07.31

4

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

- fig. 1, structura nanocompozitului fotoluminescent;

- fig. 2, graficul dependenței I de h.

Exemple de realizare a invenției.

5 Exemplul 1. Obținerea compozitului fotoluminescent din oxid de zinc și alcool polivinilic:

Soluția a conține 0,10 g alcool polivinilic, 3 ml etanol și apă în raport de 2:3. Dizolvarea completă a APV se produce la încălzirea până la $t \approx 60=70^\circ \text{C}$ în baie de apă. Soluția obținută se filtrează prin filtrul Șota sau filtru obișnuit.

10 Soluția b conține 0,03 g oxid de zinc dizolvat în 2 ml soluție de Br_2 în alcool. Partea de masă ω a bromului constituie 8...10%.

Soluțiile a și b se amestecă la rece, se agită până la obținerea unei soluții omogene și se depune pe suport de sticlă sau polietilenterftalat prin picurare. Stratul de compozit fotoluminescent se usucă la aer fără lumină timp de 24 ore și 5 ore la temperatura de 40°C în etuva cu vid ($P \approx 200 \text{ mm}$ a col. Hg).

Exemplele 2...7 pentru compozitele elaborate sunt prezentate în tabelul 1.

15

Tabelul 1

Nr.	Masa (g) semicond. dizolvat în 10 ml soluție $\text{Br}_2+\text{CH}_3\text{OH}$	Masa (g) polimerului dizolvat în 10 ml CH_3OH	Compoziția (% de masă)	Diapazonul spectral de emisie, nm	Lungimea de undă pentru intensitatea luminescență maximă, λ_{max} (nm)	Luminescența relativă la lungimea de undă $\lambda=435 \text{ nm}$
2	0,06	0,24	20	380...650	430	0,6
3	0,12	0,18	40	375...665	435	1,0
4	0,18	0,12	60	375...660	440	0,9
5	0,24	0,06	80	370...640	425	0,4
6*	0,06	0,24	20	370...650	460	0,5
7*	0,12	0,18	40	370...660	460	0,7

6,7* - oxidul semiconductor Ga_2O_3

20 Compozitul fotoluminescent în formă de straturi subțiri $2,0\div 3,0 \text{ ?m}$ se depune pe suport de polietilenterftalat sau sticlă transparentă, în diapazonul vizibil și ultraviolet al spectrului, preventiv acoperită cu un strat conductiv (fig. 1). Stratul fotoluminescent se depune mecanic cu pipeta sau cu ajutorul unui dispozitiv prin metoda depunerii în cuvă de tip „menisc”.

25 Luminescența în oxidul de zinc determinată de mecanismul de recombinare emisional dintre purtătorii de sarcină de neechilibru localizați pe nivelurile donoare cu golurile de pe nivelurile de acceptori. Banda de luminescență este localizată într-un diapazon spectral destul de îngust cu lărgimea de $\sim 0,4 \text{ eV}$ ($\Delta\lambda=18 \text{ nm}$) și cu maxim de intensitate $\sim 3,2 \text{ eV}$ ($\lambda=390 \text{ nm}$) la temperatura 78 K și $3,15 \text{ eV}$ la temperatura camerei (293 K).

30 Introducerea oxidului de zinc în polimerul organic (de ex. alcool polivinilic) conduce la formarea a noi benzi emisionale care, contopindu-se cu cele ale polimerului, lărgesc banda de luminescență și totodată amplifică procesele emisionale în compozit.

Așadar, dacă banda de luminescență a oxidului de zinc este mărginită de lungimea de undă $\lambda=400 \text{ nm}$, atunci spectrul de luminescență a noului compozit acoperă diapazonul vizibil al spectrului.

35 Materialele PVP+ZnO și PVP+ Ga_2O_3 posedă proprietăți de emisie luminescentă intensă în diapazonul vizibil și ultraviolet apropiat (fig. 2). Spectrul de emisie luminescentă atât pentru PVP, care servește ca material de bază, cât și pentru PVP+ZnO și PVP+ Ga_2O_3 este compus din două benzi cu intensitate maximă la $\sim 2,9 \text{ eV}$ și $2,2-2,5 \text{ eV}$. ZnO și Ga_2O_3 introduse în PVP conduc la amplificarea intensității luminescenței în maximele benzilor de emisie de $2,6$ și $2,4$ ori, respectiv.

40 Diapazonul cu intensitate maximă de fotoluminescență a nanocompozitului PVP+ZnO și PVP+ Ga_2O_3 este localizat mult mai aproape de maximul de sensibilitate al ochiului uman față de soluția cea mai apropiată, caracteristică ce determină identitatea și deosebirile materialului propus în calitate de material fotoluminescent față de materialul celei mai apropiate soluții.

Pentru a stabili compoziția materialelor au fost efectuate măsurări ale intensității luminii împrăștiată la trecerea fascicolului de lumină cu lungimea de undă $\lambda > 390 \text{ nm}$ prin straturile subțiri de PVP+ZnO și PVP+ Ga_2O_3 . Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în tabelul 2.

45 După cum se vede din tabelul 2, intensitatea luminii emise de compozit este invers proporțională cu lungimea de undă la puterea a patra ($I_{\text{lum}} \sim 1/\lambda^4$) și corespunde emisiei luminii pe nanoparticulele din mediul transparent optic. În cazul când dimensiunea medie a particulelor emise este mai mare ca lungimea de undă, puterea emisională W proporțională cu intensitatea luminii emise ($I \sim W$) se exprimă prin expresia $W = 32\pi(n-1)^2/3\lambda^4 N$ unde N – numărul de dipoli emisionali dintr-o unitate de

MD 3652 G2 2008.07.31

5

volum, n – indicele de refracție a mediului. Așadar, prin dizolvarea compusului ZnO și Ga₂O₃ în PVP se obțin nanocompozite cu dimensiunile centrelor de emisie mai mici de 400 nm.

Tabelul 2

5

Intensitățile luminii emise W în compozițiile PVP+ZnO și PVP+Ga₂O₃

Nr. d/r	Lungimea de undă λ , nm	W , unități arbitrare PVP+ZnO	W , unități arbitrare PVP+Ga ₂ O ₃	$(\lambda_n/\lambda_1)^4$ $n=2,3,4$	$I_{\lambda_1}/I_{\lambda_n}$ PVP+ZnO	$I_{\lambda_1}/I_{\lambda_n}$ PVP+Ga ₂ O ₃
1	400	180	165	1,34	1,34	1,33
2	430	134	124	1,75	1,78	1,74
3	460	101	95	2,44	2,43	2,43
4	500	74	68			

10

(57) Revendicări:

1. Nanocompozit fotoluminescent compus din semiconductor oxidic de ZnO și polimer organic din poli-N-vinilpirolidon, **caracterizat prin aceea că** raportul de masă este:

ZnO – 30...60 %;

poli-N-vinilpirolidon – restul.

15

2. Nanocompozit fotoluminescent compus din semiconductor oxidic de ZnO și polimer organic, **caracterizat prin aceea că** în calitate de polimer organic este utilizat alcool polivinilic sau polivinilacetat cu raportul de masă:

ZnO – 30...60 %;

alcool polivinilic sau polivinilacetat – restul.

20

3. Nanocompozit fotoluminescent compus din semiconductor oxidic și polimer organic, **caracterizat prin aceea că** în calitate de semiconductor oxidic este utilizat Ga₂O₃, iar în calitate de polimer organic este utilizat alcool polivinilic, polivinilacetat sau poli-N-vinilpirolidon cu raportul de masă:

Ga₂O₃ – 30...60 %;

alcool polivinilic, polivinilacetat sau poli-N-vinilpirolidon – restul.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Ursaki V., Rusu E., Zalamai V., Sirbu L., Monaico E., Tiginyanu. Photoluminescence of Eu doped ZnO structures. Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng., 5822, 148, February 2005, p. 148-155

2. Santi Maensiria, Paveena Laokula, Vinich Promarak. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone). Journal of Crystal Growth, Volume 289, Issue 1, 15 March 2006, p. 102-106

Șef secție:

SĂU Tatiana

Examinator:

GHIMZA Alexandru

Redactor:

UNGUREANU Mihai