



MD 4344 C1 2015.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4344** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C03C 3/32* (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2014 0049 (22) Data depozit: 2014.05.20	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.04.30, BOPI nr. 4/2015
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	
(72) Inventatori: VERLAN Victor, MD; BORDIAN Olga, MD; CULEAC Ion, MD; IOVU Mihail, MD; ZUBAREV Vera, MD	
(73) Titulari: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de obținere a unui compozit luminofor pe baza semiconductorului calcogenic amorf As_2S_3 și compusului coordinativ $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit luminofor pe baza semiconductorului calcogenic amorf As_2S_3 și compusului coordinativ al europiului(III), sub formă de straturi subțiri și fibre optice, care poate fi utilizat în industria optoelectronică, și anume pentru producerea dispozitivelor fotoluminescente, pentru înregistrarea, transmiterea și amplificarea informației optice.

Procedeu, conform invenției, include dizolvarea separată a semiconductorului As_2S_3 și compusului coordinativ $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ în propilamină sau

2
monoetanolamină la temperatura de 18...25°C, timp de 4...20 ore, amestecarea acestor soluții pentru obținerea compozitului cu următorul raport masic, %: $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ – 2,0...20,0, As_2S_3 – restul, și omogenizarea la temperatura de 18...25°C și o presiune atmosferică normală, timp de 20...30 ore. Amestecul lichid obținut se depune pe un substrat și se usucă la temperatura de 45...50°C timp de 3...5 ore.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 4344 C1 2015.11.30

(54) Process for producing a luminiferous composite based on amorphous chalcogenide semiconductor As_2S_3 and coordinative compound $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$

(57) Abstract:

1

The invention relates to a process for producing a luminiferous composite based on amorphous chalcogenide semiconductor As_2S_3 and coordinative compound of europium(III), in the form of thin films and optical fibers, that can be used in the optoelectronic industry, namely for the manufacture of photoluminescent devices, for recording, transmission and amplification of optical information.

The process, according to the invention, comprises the separate dissolution of semiconductor As_2S_3 and coordinative compound $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ in

2

propylamine or monoethanolamine at a temperature of 18...25°C, for 4...20 hours, mixing of these solutions to produce a composite in the following mass ratio, %: $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ – 2.0...20.0, As_2S_3 – the rest, and homogenization at a temperature 18...25°C and a normal atmospheric pressure, for 20...30 hours. The resulting liquid mixture is applied on a substrate and dried at a temperature of 45...50°C for 3...5 hours.

Claims: 1

Fig.: 5

(54) Способ получения люминофорного композита на основе халькогенидного аморфного полупроводника As_2S_3 и координационного соединения $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к способу получения люминофорного композита на основе халькогенидного аморфного полупроводника As_2S_3 и координационного соединения европия(III), в виде тонких пленок и оптических волокон, который может быть использован в оптоэлектронной промышленности, а именно для производства фотолюминесцентных устройств, для записи, передачи и усиления оптической информации.

Способ, согласно изобретению, включает отдельное растворение полупроводника As_2S_3 и координационного соединения $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ в пропилаmine или моноэтанолаmine при

2

температуре 18...25°C, в течение 4...20 часов, смешивание этих растворов для получения композита в следующем массовом соотношении, %: $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ – 2,0...20,0, As_2S_3 – остальное, и гомогенизацию при температуре 18...25°C и нормальном атмосферном давлении, в течение 20...30 часов. Полученную жидкую смесь наносят на подложку и высушивают при температуре 45...50°C в течение 3...5 часов.

П. формулы: 1

Фиг.: 5

Descriere:

- Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit luminofor pe baza semiconductorului calcogenic amorf As_2S_3 și compusului coordinativ al europiului(III), sub formă de straturi subțiri și fibre optice, care poate fi utilizat în industria optoelectronică, și anume pentru producerea dispozitivelor fotoluminescente, pentru înregistrarea, transmiterea și amplificarea informației optice.
- Este cunoscut procedeu de obținere a compozitului luminofor pe baza materialului semiconductor amorf As_2S_3 și compusului europiului Eu_2O_3 .
- Matricele din compozite au fost obținute prin metoda evaporării termice în vacuum pe substraturi de sticlă cu dimensiunile de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ a țintei aparte de As_2S_3 și Eu_2O_3 . În final după tratarea termică a stratului mixt în atmosferă de azot la 180°C timp de 90 min se obține un compozit luminofor. În urma acestei tratări oxidul de europiu difuzează în stratul de As_2S_3 [1].
- Dezavantajele acestui procedeu de obținere a compozitului constau în:
- aplicarea aparatelor de vid, care sunt costisitoare;
 - aplicarea procedeelor termice cu utilizarea temperaturilor înalte;
 - straturile subțiri din acest compozit, din cauza cristalizării parțiale a matricei amorfe As_2S_3 la tratarea termică cu temperaturi mari, sunt slab transparente și nu pot fi utilizate în optică și în fonică;
 - imposibilitatea de a depune straturi subțiri de compozit pe arii mari.
- În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeu de obținere a compozitului luminofor pe baza materialului semiconductor amorf As_2S_3 și compusului europiului(III) Eu_2O_3 . Matricele din compozit au fost obținute prin metoda depunerii laser pulsate pe substraturi de sticlă cu dimensiunile de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ a țintei aparte de As_2S_3 și Eu_2O_3 . În final după tratarea termică a stratului mixt în atmosferă de azot la 180°C timp de 45 min se obține un compozit luminofor. În urma acestei tratări oxidul de europiu difuzează în stratul de As_2S_3 [2].
- Dezavantajele acestui procedeu de obținere a compozitului constau în:
- aplicarea instalației laser, care este costisitoare;
 - aplicarea procedeelor termice cu utilizarea temperaturilor înalte;
 - straturile subțiri din acest compozit, din cauza cristalizării parțiale a matricei amorfe As_2S_3 la tratarea termică cu temperaturi mari, sunt slab transparente și nu pot fi utilizate în optică și în fonică,
 - imposibilitatea de a depune straturi subțiri de compozit pe arii mari.
- Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de obținere a compozitului fotosensibil și luminofor dintr-un semiconductor calcogenic amorf (de exemplu, As_2S_3) și compusul coordinativ al europiului(III), în care se menține structura moleculară și proprietățile optice ale fiecărei componente aparte în compozit: a semiconductorului calcogenic amorf și compusului coordinativ $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$.
- Problema se rezolvă prin aceea că procedeu de obținere a unui compozit luminofor pe baza semiconductorului calcogenic amorf As_2S_3 și compusului coordinativ $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ include dizolvarea separată a semiconductorului As_2S_3 și compusului $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3$ în propilamină sau monoetanolină la temperatura de $18 \dots 25^\circ\text{C}$, timp de 4...20 ore, amestecarea acestor soluții pentru obținerea compozitului cu următorul raport masiv, %: $Eu(TTA)_2(Ph_3PO)_2NO_3 - 2,0 \dots 20,0$, $As_2S_3 - \text{restul}$, și omogenizarea la temperatura de $18 \dots 25^\circ\text{C}$ și o presiune atmosferică normală, timp de 20...30 ore, depunerea amestecului lichid obținut pe un substrat și uscarea la temperatura de $45 \dots 50^\circ\text{C}$ timp de 3...5 ore.
- Rezultatul tehnic al invenției constă în următoarele:
- posibilitatea simplă de a obține un material cu fotosensibilitate și luminozitate optimă pentru înscrierea informației holografice;
 - pentru obținerea compusului nu este necesară aplicarea tehnicii de vid, a laserului, a temperaturilor înalte;
 - asigurarea gradului înalt de omogenitate al compozitelor,
 - posibilitatea de dirijare a tehnologiei, proprietăților optice și altor parametri ai compozitului prin variația componenței mixte.

Rezultatul dat se obține datorită gradului înalt de omogenitate al materialelor fotosensibile confecționate din soluții chimice de semiconductori calcogenici amorfii, în care se obține doparea optimă a materialului cu ioni Eu^{3+} . Materialul este obținut în condiții normale de presiune și temperatură pe diferite suporturi.

- 5 Invenția se explică cu ajutorul desenelor din fig. 1-5, care reprezintă:
 - fig. 1, formula de structură a compusului coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$,
 - fig. 2, schema mostrei cu compozit fotoluminofor pe substrat, unde 3 este un suport din polietilentereftalat sau sticlă, 2 – strat subțire de metal (cu rezistivitatea superficială de 10^5 Om/cm^2 , grosimea de $\sim 100 \text{ \AA}$), 1 – strat din compozit fotoluminofor;
 10 - fig. 3, spectrul de transmisie al compozitului $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ pentru concentrația de 10% de $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ în compozit,
 - fig. 4, spectrul de transparență al stratului $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$,
 - fig. 5, spectrul de fotoluminescență al stratului subțire de compozit $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ pentru concentrația de 10% de $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ în compozit.

15 Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

- În condiții normale de temperatură și presiune se pregătește soluția care conține As_2S_3 și propilamină în următorul raport: As_2S_3 – 8 mg, propilamină – 2 ml. Soluția se pregătește la temperatura de 18...25°C timp de 4...20 ore, la agitare continuă. Amestecul final reprezintă un lichid omogen de culoare galbenă deschisă. Din amestecul obținut se prepară probele necesare pe diferite substraturi (sticlă, polietilentereftalat etc.), sub formă de straturi, care se usucă în termostat la temperatura de 45...50°C timp de 3...5 ore.

Exemplul 2

- 25 În condiții normale de temperatură și presiune se pregătesc două tipuri de soluții. Soluția 1 conține As_2S_3 și propilamină în următorul raport: As_2S_3 – 8 mg, propilamină – 2 ml. Soluția 2 conține compusul coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ – 2 mg și propilamină – 1 ml. Soluțiile 1 și 2 se pregătesc la temperatura de 18...25°C timp de 4...20 ore, la agitare continuă. Apoi soluțiile 1 și 2 se amestecă și se agită continuu la temperatura de 18...25°C
 30 timp de 20...30 ore. Amestecul final reprezintă un lichid omogen de culoare galbenă deschisă. Din amestecul obținut se prepară probele necesare pe diferite substraturi (sticlă, polietilentereftalat etc.), sub formă de straturi, care se usucă în termostat la temperatura de 45...50°C timp de 3...5 ore.

Exemplul 3

- 35 În condiții normale de temperatură și presiune se pregătesc două tipuri de soluții. Soluția 1 conține As_2S_3 și propilamină în următorul raport: As_2S_3 – 18 mg, propilamină – 2 ml. Soluția 2 conține compusul coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ – 2 mg și propilamină – 1 ml. Soluțiile 1 și 2 se pregătesc la temperatura de 18...25°C timp de 4...20 ore, la agitare continuă. Apoi soluțiile 1 și 2 se amestecă și se agită continuu la temperatura de 18...25°C
 40 timp de 20...30 ore. Amestecul final reprezintă un lichid omogen de culoare galbenă deschisă. Din amestecul obținut se prepară probele necesare pe diferite substraturi (sticlă, polietilentereftalat etc.), sub formă de straturi, care se usucă în termostat la temperatura de 45...50°C timp de 3...5 ore.

Exemplul 4

- 45 În condiții normale de temperatură și presiune se pregătesc două tipuri de soluții. Soluția 1 conține As_2S_3 și propilamină în următorul raport: As_2S_3 – 49 mg, propilamină – 4 ml. Soluția 2 conține compusul coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ – 1 mg și propilamină – 1 ml. Soluțiile 1 și 2 se pregătesc la temperatura de 18...25°C timp de 4...20 ore, la agitare continuă. Apoi soluțiile 1 și 2 se amestecă și se agită continuu la temperatura de 18...25°C
 50 timp de 20...30 ore. Amestecul final reprezintă un lichid omogen de culoare galbenă deschisă. Din amestecul obținut se prepară probele necesare pe diferite substraturi (sticlă, polietilentereftalat etc.), sub formă de straturi, care se usucă în termostat la temperatura de 45...50°C timp de 3...5 ore.

Exemplul 5

- 55 În condiții normale de temperatură și presiune se pregătește soluția care conține compusul coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ – 1 mg și propilamină – 1 ml. Soluția se pregătește la temperatura de 18...25°C timp de 4...20 ore. Soluția finală reprezintă un lichid omogen fără culoare. Din soluția obținută se prepară probele necesare pe diferite substraturi

(sticlă, polietilentereftalat etc.), sub formă de straturi, care se usucă în termostat la temperatura de 45...50°C timp de 3...5 ore.

Compusul coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ bis(tenoiltrifluoroacetato)bis(trifenilfosfinoxid)(mononitrat)europiu(III) a fost obținut după metoda analogică descrisă în literatură (Verlan V., Iovu M., Culeac I., Nistor Y., Turta C., Zubareva V. Photoluminescence properties of PVP/Eu(TTA)₂(Phen₃PO)₂NO₃ nanocomposites. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357, p. 1004-1007).

Sinteza compusului coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$

În 10 ml de etanol (96%) fierbinte (40...60°C) au fost dizolvate 0,44 g (2 mmol) de tenoiltrifluoroacetonă și 0,56 g (2 mmol) de trifenilfosfinoxid. La soluția obținută s-au adăugat 2 ml soluție de hidroxid de sodiu. Apoi a fost adăugată prin picurare la amestecare continuă soluția din 1 mmol de nitrat de europiu în 5 ml de apă. În amestec s-a format imediat un precipitat în formă de cremă de culoare brună-deschisă. Precipitatul a fost filtrat, spălat cu etanol, uscat complet în aer. S-a obținut compusul coordinativ cu masa de 0,85 g, randamentul sintezei este de 69,9%.

Pentru $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{EuNO}_9\text{P}_2\text{S}_2$

Calculat, %: C = 51,49; H = 3,16; N = 1,15; S = 5,28.

Determinat, %: C = 51,49; H = 3,48; N = 0,95; S = 5,14.

Depunerea compozitului fotoluminofor se efectuează prin metode cunoscute în literatură: metoda de depunere prin picături, metoda de „menisc”, metoda de centrifugare cu ajutorul unor dispozitive mecanice etc. Grosimea stratului de compozit fotoluminofor este dirijabilă și variază în funcție de concentrația semiconductorului în soluție, de tehnologia de depunere etc. Grosimea straturilor fotosensibile constituie de obicei 0,2...6,0 μm. Proprietățile optice și fotoluminescența straturilor fotoluminofore au fost cercetate prin metode spectrale. Pentru măsurările optice de transmisie în domeniile de lungimi de undă ultraviolet – vizibil (200...800 nm) s-au utilizat aparatele Specord-UV și VIS, firma CARL ZEISS Jena, iar pentru măsurarea fotoluminescenței – monocromatorul MDR-12 dirijate de computer. Măsurările s-au efectuat la temperatura de 18...25°C la excitarea fotoluminescenței cu radiație laser N_2 ($\lambda = 0,337 \mu\text{m}$). Calculul parametrilor optici și al pragului lor de absorbție a fost efectuat cu ajutorul metodei descrise în literatură (Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983, vol. 16, p. 1214-1222).

Măsurările spectrelor de transmisie ale straturilor subțiri ale compozitului $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ au arătat coincidența pragului lor de absorbție cu cel al stratului din materialul chalcogenic As_2S_3 , ceea ce demonstrează că structura moleculară a compozitului se menține aceeași și servește ca matrice pentru nanocristalele de $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$. În afară de aceasta, pragul corespunde pragului de absorbție cunoscut din literatură pentru semiconductorul calcogenic amorf As_2S_3 respectiv (Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983, vol. 16, p. 1214-1222 și Popescu M., Andrieș A., Ciumaș V., Iovu M., Șutov S., Țiuleanu D. Fizica sticlelor calcogenice, „I.E.P. Știința”, 1996, Chișinău, p. 486), obținut prin metoda de evaporare termică în vid din material sintetizat As_2S_3 . În spectrul de fotoluminescență al compozitului $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ se evidențiază maximumurile de luminescență caracteristice ionului Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_i$ ($i = (0,1,2,3,4,5)$) (fig. 4), banda principală de emisie $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ este centrată la 612 nm.

Dependența intensității fotoluminescenței de concentrația compusului coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ în compozitul $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ este arătată în tabel. Cu creșterea concentrației $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ în As_2S_3 intensitatea de fotoluminescență crește cu o tendință de saturare. Măsurarea fotoluminescenței a tuturor probelor a fost efectuată în aceleași condiții de excitare.

După cum se observă în fig. 4 spectrul de transparență optică are pragul de absorbție care corespunde pragului de absorbție cunoscut din literatură pentru semiconductorul calcogenic amorf As_2S_3 , obținut prin metoda de evaporare în vid din material sintetizat separat.

Tabel

Parametrii caracteristici ai straturilor subțiri din compozitul $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$

Concentrația $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ în compozit, %	Banda energetică interzisă a com-pusului, eV	Poziția maximu-mului dominant de fotoluminescență, nm	Intensitatea integrală de fotoluminescență, un. rel.
0	2.45	–	–
2,00	2.45	612	250
10,00	2.48	614	800
20,00	2.52	613	1200
100,00	3.52	612	2500

5

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Popescu M., Velea A., Simandan I. D., Sava F., Lőrinczi A., Ghervase L., Pavelescu G., Mihailescu I. N., Socol G., Georgescu S. Luminescence of arsenic sulphide dots doped with europium, prepared by thermal evaporation and pulsed laser deposition methods. Chalcogenide Letters, 2011, vol. 8, nr. 12, p. 719-724
2. Popescu M., Lőrinczi A., Velea A., Simandan I. D., Sava F., Pavelescu G., Niciu G. H., Niciu D. O., Mihailescu I. N., Socol G., Stefan N. Luminescence of europium in arsenic sulphide matrix. Chalcogenide Letters, 2011, vol. 8, nr. 11, p. 699-702

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a unui compozit luminifer pe baza semiconductorului calcogenic amorf As_2S_3 și compusului coordinativ $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$, care include dizolvarea separată a semiconductorului As_2S_3 și compusului $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ în propilamină sau monoetanolamină la temperatura de 18...25°C, timp de 4...20 ore, amestecarea acestor soluții pentru obținerea compozitului cu următorul raport masic, %: $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{NO}_3$ – 2,0...20,0, As_2S_3 – restul, și omogenizarea la temperatura de 18...25°C și o presiune atmosferică normală, timp de 20...30 ore, depunerea amestecului lichid obținut pe un substrat și uscarea la temperatura de 45...50°C timp de 3...5 ore.

Șef adjunct Direcție Brevete :

IUSTIN Viorel

Șef Secție Examinare:

GROSU Petru

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

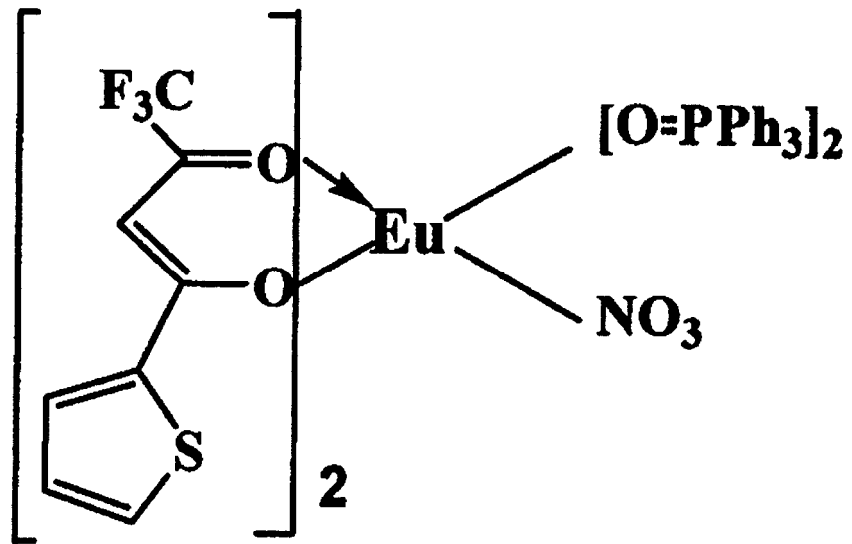


Fig. 1

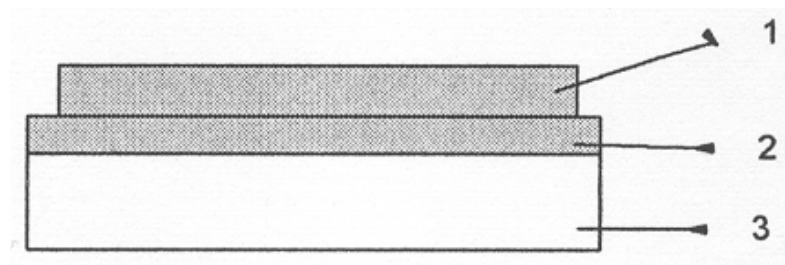


Fig. 2

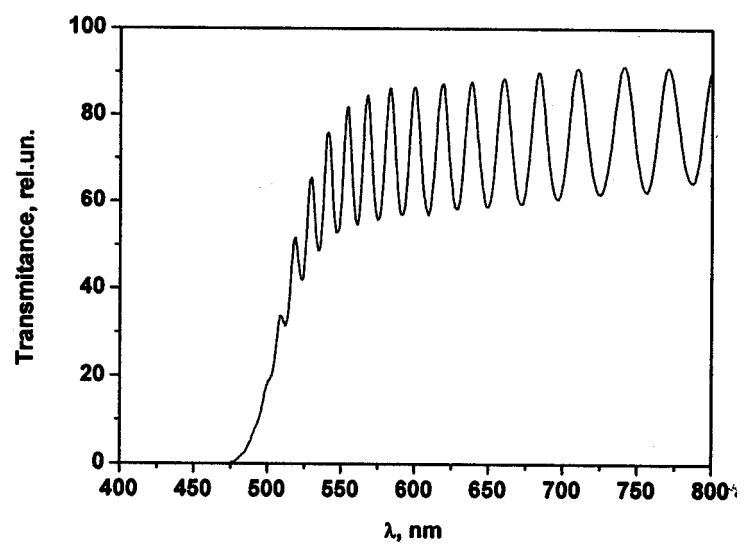


Fig. 3

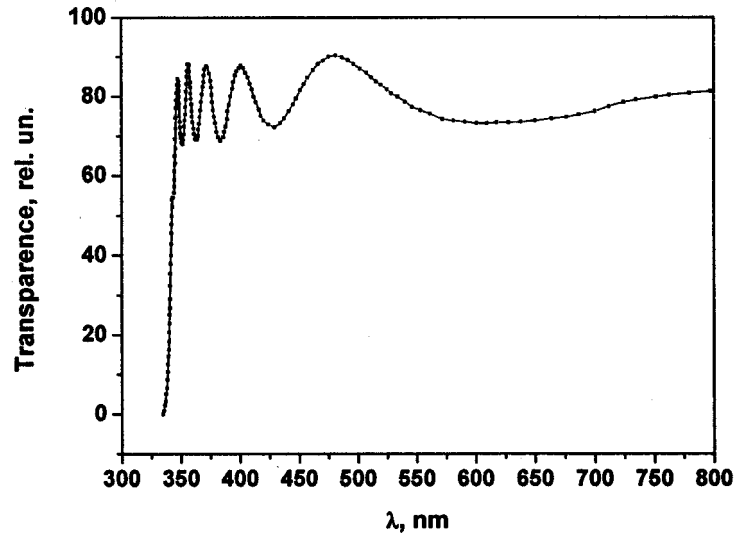


Fig. 4

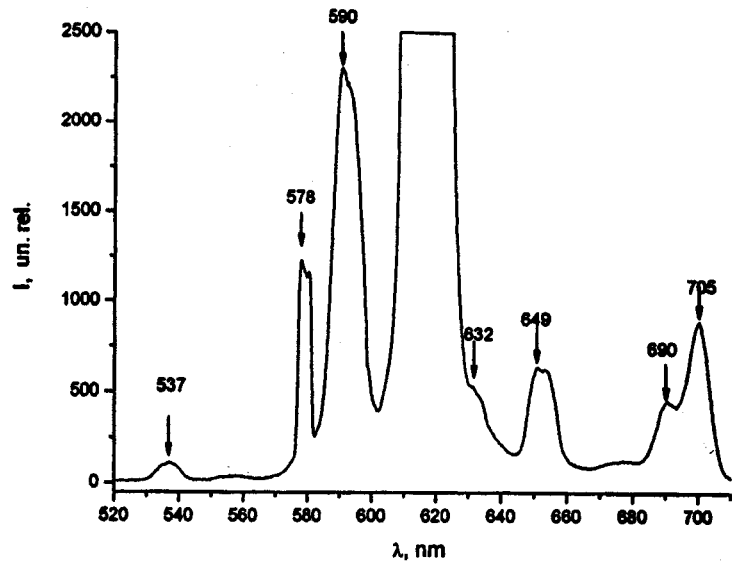


Fig. 5