



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01143**

(22) Data de depozit: **14.11.2011**

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. **6/2013**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,
STR. EROU IANCU NICOLAE NR. 126A,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MOAGĂR-POLADIAN GABRIEL,
ALEEA FUIORULUI NR. 6, BL. Y3A, SC. 1,
ET. 6, AP. 27, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A NANOPARTICULELOR SEMICONDUCTOARE DE ACEEAȘI DIMENSIUNE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune. Procedeu conform invenției constă din folosirea unei suspensii de particule semiconductoare imersate într-un lichid inert la întuneric, dar activ la lumină, care este iluminat cu o lumină monocromatică, ai cărei fotoni au o energie mai mare sau egală cu lărgimea benzii interzise a materialului semiconductor care intră în compoziția nanoparticulelor, acest tip de iluminare

făcând ca în materialul semiconductor să fie generați purtători de sarcină liberi, care schimbă echilibrul electrochimic la interfața material-lichid, dând naștere unui proces chimic de corodare a materialului, în funcție de intensitatea luminii incidente, materialul fiind porozificat sau fotocorodat.

Revendicări: 9



PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPARTICULELOR SEMICONDUCTOARE DE ACEEAȘI DIMENSIUNE

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanoparticulelor din materiale semiconductoare, nanoparticulele rezultate în urma aplicării acestui procedeu având toate aceeași dimensiune sau, în anumite situații, având o distribuție foarte îngustă a dispersiei dimensionale a anamblului de nanoparticule.

Este cunoscut un procedeu de obținere a nanoparticulelor care constă în măcinarea unui material într-o moară cu bile sau în alt sistem cunoscut.

Este de asemenea cunoscută o metoda de obținere a nanoparticulelor care constă în precipitarea acestora în soluție, folosind anumiți reactanți, în urma procesului respectiv rezultând un coloid / suspensie.

Este de asemenea cunoscută o metodă de obținere a nanoparticulelor care constă în depunerea chimică din fază de vapori, pornind de la anumite gaze de lucru.

Dezavantajele procedurii de măcinare sunt:

- particulele care rezultă au dimensiunile cuprinse într-un interval relativ larg de valori, funcția de distribuție a dimensiunii nanoparticulelor fiind de tip Gauss.
- nu se pot obține nanoparticule poroase.
- procesul de măcinare introduce defecte structurale în grăunții nanocristalini formați, ceea ce alterează proprietățile acestora.

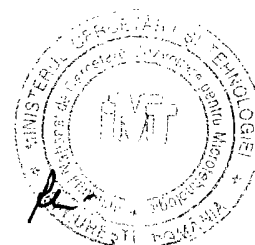
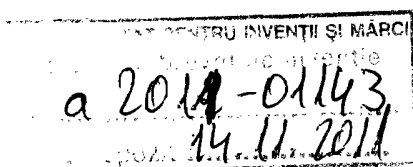
Dezavantajele metodei de precipitare în soluție sunt:

- particulele care rezultă au dimensiunile cuprinse într-un interval relativ larg de valori, ceea ce face ca, în aplicațiile în care este necesară utilizarea unui ansamblu de nanoparticule având aceeași dimensiune, să fie necesară un proces de filtrare după dimensiuni al acestora.

- nu se pot obține nanoparticule poroase.

Dezavantajele metodei de depunere chimică din fază de vapori sunt :

- particulele care rezultă au dimensiunile cuprinse într-un interval relativ larg de valori, determinat de condițiile locale de germinare a grăunților nanocristalini.
- nanoparticulele formează un strat depus pe substratul de interes, acestea neputând fi separate și utilizate individual.
- nu se pot obține nanoparticule poroase.



Problema pe care o rezolvă invenția constă în aceea că nanoparticulele rezultate în urma aplicării procedurii descris în invenție au toate aceeași dimensiune sau, în anumite situații, au o distribuție după dimensiuni foarte îngustă. În plus, nanoparticulele pot fi obținute în așa fel încât să aibă o structură poroasă.

Soluția propusă conform invenției elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că folosește drept procedeu de obținere a nanoparticulelor fotocorodarea chimică umedă în lumină monocromatică. Lichidul în care se află imersate nanoparticulele este inert la întuneric, adică nu atacă nanoparticulele, dar devine activ la iluminarea cu lumină având anumite lungimi de undă. Acest lucru face ca, în cazul materialelor semiconductoare, procesul de fotocorodare să se oprească de la sine atunci când dimensiunea particulelor a atins o anumită valoare.

Avantajele procedurii propusă conform invenției sunt:

- toate nanoparticulele rezultate în urma aplicării procedurii au aceeași dimensiune
- mărimea nanoparticulelor este riguros controlată de către lungimea de undă a luminii folosite
- se pot obține nanoparticule având suprafața poroasă prin simpla alegere a valorii intensității luminii incidente

- nu se introduc defecte structurale
- nanoparticulele sunt procesate individual și în paralel, adică toate nanoparticulele în același timp
- procedeul este compatibil cu oricare dintre tehnicile menționate de obținere a nanoparticulelor
- nanoparticulele pot fi obținute într-un timp scurt, de ordinul zecilor de minute, și în cantitate mare

Dăm în continuare descrierea invenției.

Procedeul pornește de la o suspensie de particule semiconductoare imersate într-un lichid care, în condiții normale, la întuneric, nu atacă particulele respective. Un exemplu în acest sens îl constituie particulele de siliciu imersate în soluție de acid fluorhidric HF. Aceste particule sunt obținute prin oricare dintre tehnicile în sine cunoscute enumerate mai sus. De asemenea, suspensia respectivă poate fi formată din particule filtrate, adică particule având o dimensiune minimă aleasă de utilizator sau, după caz, din particule având o distribuție oarecare a valorii dimensiunilor, de exemplu, o distribuție de tip Gauss.

Pentru a obține nanoparticule pornind de la această suspensie, iluminăm lichidul respectiv cu lumină monocromatică, lumină ai cărei fotoni au energia mai mare sau egală cu lărgimea benzii interzise a materialului semiconductor care intră în compoziția particulelor. După cum se știe din literatura de



specialitate, acest tip de iluminare face ca în materialul semiconductor să fie generați purtători de sarcină liberi, purtători care schimbă echilibrul electrochimic la interfața material-lichid. Astfel, apare un proces chimic de corodare a materialului în prezența luminii. În funcție de intensitatea luminii incidente, materialul este porozificat sau, după caz, fotocorodat. De regulă, la intensități mici ale luminii incidente apare porozificarea, în timp ce la intensități peste o anumită valoare, dependentă de material și de lungimea de undă a luminii, apare fotocorodarea.

După cum este de asemenea cunoscut, structura de benzi de energie a nanoparticulelor variază cu dimensiunea acestora, ceea ce face ca și energia necesară creării de purtători de sarcină liberi să varieze cu dimensiunea respectivă. Un caz concret este cel al Siliciului care are în mod normal o structură de benzi indirectă în timp ce nanoparticulele de Siliciu având dimensiuni sub 10 nm au o structură de benzi directă. Lărgimea benzii interzise crește cu scăderea dimensiunii particulei. Acesta este și mecanismul folosit de către procedeu: suspensia de particule este iluminată cu lumină monocromatică, lumină ai cărei fotoni au energia egală cu E_1 , unde E_1 este mai mare decât lărgimea benzii interzise a particulelor inițiale. Dacă intensitatea luminoasă este suficient de mare, are loc procesul de fotocorodare a particulelor. Acest procedeu se desfășoară în paralel pentru toate particulele. Dimensiunea acestora scade ca urmare a fotocorodării până când structura de benzi de energie a acestora se modifică conform celor menționate mai sus. În momentul în care lărgimea benii interzise în cazul nanoparticulelor astfel obținute depășește cu puțin valoarea E_1 , procesul de fotocorodare se oprește deoarece lumina nu mai poate genera purtători de sarcină liberi. În acest fel, toate particulele inițiale sunt aduse la aceeași dimensiune. Alegând convenabil lungimea de undă a luminii incidente se alege astfel dimensiunea finală a nanoparticulelor. Pericolul supra-corodării complete a particulei este astfel interzis automat, ceea ce reprezintă un avantaj pentru procedeu descris în invenție.

Dacă se pornește de la o suspensie inițială de particule filtrată, de exemplu care conține numai particule cu dimensiunea peste o anumită valoare d_0 la care nu apar încă efectele de modificare a structurii de benzi de energie, atunci toate nanoparticulele obținute la final au aceeași dimensiune și, astfel, au aceleași proprietăți, cum ar fi spectrul de fotoluminescență. Dacă se pornește de la o suspensie inițială de particule nefiltrată, care conțin și particule cu dimensiuni mai mici decât cea care se dorește obținută, atunci suspensia finală de nanoparticule va conține un maxim de concentrație de nanoparticule având dimensiunea dorită urmată de o "coadă" de concentrație mai redusă ale cărei dimensiuni sunt situate sub cea dorită.

Dacă se lucrează cu intensități luminoase mici, atunci se obține o porozificare a particulelor respective. O variantă de lucru este cea în care se pornește de la o suspensie inițială filtrată în care



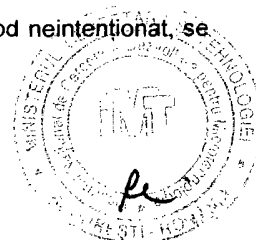
particulele au dimensiunea minimă peste cea care se dorește a fi obținută și în care se face mai întâi un proces de fotocorodare la intensitate mare a luminii incidente, rezultând astfel o micșorare a particulelor până la o dimensiune intermediară, după care se scade intensitatea și, după caz, se crește energia fotonilor incidenți, astfel încât particulele intermediare să fie porozificate. Porozificarea se poate face total, adică în întreg volumul nanoparticulei, sau parțial, în acest al doilea caz rezultând o nanoparticulă având un nucleu compact învelit într-un strat porozificat.

Intensitatea luminoasă poate fi constantă pe durata procesului sau poate fi variată în timp după o anumită lege.

Deoarece se pornește de la particule având dimensiuni inițiale de ordinul micronilor sau zecilor de microni, procedeul de aducere al acestora la dimensiunea dorită este foarte scurt, de ordinul minutelor sau al zecilor de minute, după caz. De asemenea, deoarece este iluminată toată masa de suspensie în același timp, rezultă că în acest fel se poate obține o cantitate mare de nanoparticule într-un timp relativ scurt, ceea ce face ca procedeul să fie aplicabil pe scară industrială. Se poate lucra cu o suspensie statică sau cu una aflată în flux, după caz.

Fascicolul de lumină poate ilumina total sau parțial suspensia. Poate fi fix sau poate baleia volumul suspensiei, după caz. Fascicolul de lumină este monocromatic, lungimea de undă a sa putând fi fixă sau putând fi variată după nevoi și având valori cuprinse între 190 nm și 2000 nm. De asemenea, fascicolul de lumină aplicat suspensiei poate fi coerent, parțial coerent sau necoerent, poate fi polarizat, parțial polarizat sau nepolarizat, intensitatea sa la nivelul suspensiei putând fi variată după nevoi între 1 pW/cm² și 100 MW/cm². De asemenea, fascicolul poate fi de tip undă continuă sau în impulsuri, durata impulsurilor fiind cuprinsă între 1 fsec și 1 sec, frecvența de repetiție a acestora fiind cuprinsă între 0,1 Hz și 1 GHz.

În realitate, poate să mai apară o supra-corodare datorată stărilor de suprafață existente la suprafața nanoparticulei chiar dacă lărgimea benzii interzise este mai mare decât energia fotonilor incidenți. Este de așteptat ca acest efect să fie mic în comparație cu absorbția de volum și astfel nanoparticulele respective să nu fie corodate complet. Este posibil ca să aibă loc o porozificare a suprafeței lor. Rezultatul poate fi faptul că în loc să avem un ansamblu de nanoparticule având toate riguros aceeași dimensiune, dimensiunea acestora să aibă în realitate o distribuție foarte îngustă având maximul distribuției la dimensiunea dorită. Ceea ce este important, alături de lungimea de undă a luminii incidente și de intensitatea acesteia, este timpul de iluminare și, respectiv, modul de variație al intensității luminoase pe durata procesului. Acestea pot reduce supracorodarea datorată stărilor de suprafață, mai ales dacă se lucrează în flux. De asemenea, pentru a reduce stratul porozificat în mod neintenționat, se



poate aplica un flash cu o energie a fotonilor mai mare decât lărgimea benzii interzise a nanoparticulelor, astfel încât stratul porozificat să fie corodat fără a afecta restul particulei.

Pentru a estima timpul de iluminare este util să se facă anumite calibrări. Acestea se pot realiza astfel: se pomește de la o suspensie de particule filtrate atât ca dimensiune maximă cât și ca dimensiune minimă, preferabil fiind ca variația dimensiunii în cadrul ansamblului să nu depășească +/- 1 % față de valoarea centrală. Această suspensie este supusă procedurii de fotocorodare la diferite lungimi de undă și la diferite intensități. Din timp în timp se prelevează eșantioane din suspensie și se determină dimensiunea nanoparticulelor prin metode în sine cunoscute.

De asemenea, din timp în timp se pot aplica impulsuri de radiație ultravioletă pentru a verifica spectrul de emisie prin fotoluminescență al particulelor și a determina, astfel, dimensiunea la care acestea au ajuns pe durata procesului. Din datele respective se poate determina dacă procesul trebuie să continue sau poate fi oprit.

Dăm în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Astfel, considerăm o suspensie de particule de Siliciu obținute prin măcinare în Argon, particulele fiind filtrate după dimensiune în așa fel încât toate particulele sunt mai mari de 10 microni. Aceste particule de Siliciu se află într-o soluție de acid fluorhidric 50 %. Aceste particule trebuie reduse în dimensiune până la aproximativ 10 nm, atunci când pot să emită lumină vizibilă, prin fotoluminescență, cu lungimea de undă de 632 nm. Asupra suspensiei se aplică un fascicol laser cu o lungime de undă de 640 nm și o intensitate de 20 W/cm^2 . Acesta este menținut constant un anumit interval de timp, pe durata căruia se aplică impulsuri de radiație ultravioletă de mică putere și se măsoară spectrul de fotoluminescență. Atunci când apare fotoluminescență la lungimea de 650 nm, procesul mai este continuat pentru două secunde.

Un alt exemplu de realizare este cel în care se dorește obținerea unor nanoparticule de Siliciu cu dimensiunea de 10 nm dar care să aibă un strat poros de aproximativ 2 nm. În acest caz, se procedează ca în exemplul anterior, după care intensitatea luminii incidente este scăzută la 1 mW/cm^2 și este aplicată pentru o durată de 0,5 secunde.



Revendicări

1. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform invenției caracterizat prin aceea că constă în iluminarea unei suspensii conținând particulele a căror dimensiune se dorește a fi redusă, particulele fiind situate într-un lichid cu care nu reacționează la întuneric dar care în prezența iluminării cu lumină monocromatică având energia fotonilor mai mare sau egală cu lărgimea benzii interzise a materialului semiconductor care intră în compoziția particulelor suspensiei corodează sau, după caz, porozifică aceste particulele.
2. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că permite obținerea de nanoparticule porozificate, porozificarea putând fi totală, în întreg volumul nanoparticulei, sau parțială, stratul poros fiind situat la suprafața nanoparticulei și având o grosime și o porozitate determinate de condițiile de lucru cum ar fi intensitatea luminii incidente, lungimea de undă a acesteia, durata de iluminare și modul de variație în timp al intensității luminii incidente.
3. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că dimensiunea nanoparticulelor obținute este dependentă de lungimea de undă folosită.
4. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în funcție de distribuția de dimensiuni a particulelor inițiale din suspensie, nanoparticulele obținute au dimensiunea cuprinsă într-un interval îngust în jurul valorii dorite sau, în altă situație, au o distribuție după dimensiuni cu un maxim în dreptul valorii dorite urmat de o coadă de distribuție descrescătoare către particule cu dimensiuni mai mici decât cea dorită.
5. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că permite monitorizarea și controlul procesului prin aplicarea unor impulsuri scurte, de mică putere, de radiație ultravioletă și urmărirea spectrului de fotoluminescență al nanoparticulelor rezultat ca urmare a acestei iluminări.
6. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se poate realiza prin iluminarea totală sau parțială a suspensiei, fascicolul de lumină putând fi fix sau putând baleia volumul suspensiei, respectiv suspensia poate fi statică sau poate curge prin dreptul fascicolului de lumină.
7. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se poate aplica la materiale semiconductoare elementare cu ar fi Siliciul sau Germaniul sau unor semiconductori compuși.



8. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform

revendicării 1, caracterizat prin aceea că este compatibil cu metodele existente de obținere a nanoparticulelor.

9. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform

revendicării 1, caracterizat prin aceea că fascicolul de lumină este monocromatic, lungimea de undă a sa putând fi fixă sau putând fi variată după nevoi și având valori cuprinse între 190 nm și 2000 nm, de asemenea fascicolul de lumină aplicat suspensiei poate fi coerent, parțial coerent sau necoerent, poate fi polarizat, parțial polarizat sau nepolarizat, intensitatea sa la nivelul suspensiei putând fi variată după nevoi între 1 pW/cm^2 și 100 MW/cm^2 , fascicolul putând fi de tip undă continuă sau în impulsuri, durata impulsurilor fiind cuprinsă între 1 fsec și 1 sec, frecvența de repetiție a acestora fiind cuprinsă între 0,1 Hz și 1 GHz.

