



MD 2859 B1 2005.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2859** ⁽¹³⁾ **B1**
(51) Int. Cl.: **B82B 3/00** (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	
(21) Nr. depozit: a 2004 0198 (22) Data depozit: 2004.08.12	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.09.30, BOPI nr. 9/2005
(71) Solicitant: ȘIȘIANU Sergiu, MD (72) Inventatori: ȘIȘIANU Sergiu, MD; ȘIȘIANU Teodor, MD; LUPAN Oleg, MD (73) Titular: ȘIȘIANU Sergiu, MD	

(54) Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și
nanocompozite (varianțe)

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la electronică, în particular la nanotehnologiile de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor.

Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform primei variante, include depunerea componentelor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete. Apoi are loc procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform variantei a doua, include depunerea componentelor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete, iar odată cu depunerea componentelor chimice are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate donoare sau acceptoare. Apoi se înfăptuiește procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform

2
5 variantei a treia, include depunerea componentelor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete, apoi se efectuează doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate donoare sau acceptoare odată cu procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

10 Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform variantei patru, include depunerea componentelor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete, apoi se efectuează doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate. Concentrația impurităților fiind maxim posibilă pentru materialul obținut.
15 Ulterior are loc procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în condițiile micșorării de la temperatura dopării până la temperatura mediului înconjurător în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

Revendicări: 10

Figuri: 3

MD 2859 B1 2005.09.30

Descriere:

Invenția se referă la electronică, în particular la nanotehnologiile de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor.

5 Invenția se referă la electronică, în particular la nanotehnologiile de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor.

Sunt cunoscute diverse nanotehnologii și metode de obținere a materialelor nanostructurate, nanocompozite și a dispozitivelor create în baza lor: de exemplu, nanotehnologie pentru materiale nestehiometrice și stehiometrice nanocompozite, obținute prin amestecarea și presarea pulberilor a doi ori mai mulți compuși de oxizi și cristale binare ca TiO_2 , CuO , BaTiO_3 , NiFe_2O_4 , TiC , SnO_2 , ZnS , GaN , NiFe_xO_y , $\text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ și altele [1, 2], nanotehnologie pentru dispozitive electronice și optoelectronice [3], nanotehnologie pentru pelicule reactive la gaze [4], nanotehnologie pentru dispozitive electrochimice și energetice [5], nanotehnologii și metode cu Procesare Termică Rapidă (RTP) pentru prelucrarea plachetelor de siliciu [6].

10 Aceste nanotehnologii înregistrează o serie de neajunsuri, printre care se numără: în primul rând, pentru a obține materiale de calitate înaltă aplică niște metode foarte sofisticate și procese tehnologice costisitoare ce nu pot fi utilizate pe larg; în al doilea rând, aceste tehnologii utilizează tratamentul termic în sobe electrice, ceea ce conduce la cheltuieli mari de energie; în al treilea rând, tratamentul termic utilizat asigură încălzirea și piroliza soluțiilor chimice depuse pe substrat fără utilizarea efectului cuantic al luminii, fără modificarea și îmbunătățirea proprietăților materialelor obținute; în al patrulea rând, aceste tehnologii nu sunt destul de flexibile pentru obținerea materialelor cu anumite proprietăți, nanostructuri și nanocompozite. În toate aceste nanotehnologii nu se utilizează procesarea fototermică rapidă (PFTR). În soluția cea mai apropiată [6] se utilizează procesarea termică rapidă (RTP) a plachetelor de siliciu în prezența concentrației mici de oxigen pentru stabilirea proprietăților suprafeței plachetei de siliciu, nivelul necesar de dopare a siliciului și formarea peliculelor subțiri de oxid de siliciu, utilizându-se doar efectul termic al acțiunii luminii, încălzirea rapidă, nu și efectul fonic, cuantic.

25 Problema pe care o rezolvă invenția constă în diversificarea posibilităților funcționale ale nanotehnologiilor, sporirea eficienței formării proprietăților materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, reducerea esențială a costului tehnologiei materialelor nanostructurate și nanocompozitelor din semiconductori, semionductori oxizi, oxizi metalici și alte materiale necesare pentru producerea dispozitivelor micro-nano-electronice și multifuncționale.

30 Esența invenției constă în aceea că nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform primei variante, include depunerea componentilor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete. Apoi are loc procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

35 Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform variantei a doua, include depunerea componentilor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete, iar odată cu depunerea componentilor chimici are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate donoare sau acceptoare. Apoi se înfăptuiește procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

40 Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform variantei a treia, include depunerea componentilor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete, urmând doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate donoare sau acceptoare, odată cu procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

45 Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform variantei patru, include depunerea componentilor chimici pe un substrat în prezența razelor ultraviolete, urmând doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate. Concentrația impurităților fiind maxim posibilă pentru materialul obținut. Ulterior are loc procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în condițiile micșorării de la temperatura dopării, până la temperatura mediului înconjurător în vid sau în aer, sau în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

50 Lumina influențează asupra reacțiilor chimice și proceselor tehnologice, depunerea componentilor chimici, difuzia, oxidarea, prin doi factori decisivi: factorul termic - prin excitarea fononilor și încălzirea materialului; factorul cuantic prin excitarea sistemului de electroni și modificarea proprietăților materialului. Prin combinarea acțiunilor acestor doi factori asupra unui material, de exemplu, semiconductor, pot fi obținute efecte și proprietăți noi, ca: micșorarea energiei de activare a proceselor tehnologice, mărirea coeficientului de difuzie a impurităților, accelerarea reacțiilor fizico-chimice și altele. Anume în baza acestor efecte au fost obținute materiale nanostructurate și nanocompozite pure și dopate cu diferite impurități.

55 Nanotehnologiile de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozite cuprind acțiunea ambilor factori de influență a luminii: factorul termic și cel cuantic ce asigură o serie de priorități esențiale față de tehnologiile convenționale. Totodată se lărgesc posibilitățile funcționale ale tehnologiilor de depunere a peliculelor subțiri de materiale prin metode chimice, electrochimice, sol-gel, epitaxiale, evaporate în vacuum

etc. Poate fi aplicată pentru obținerea diferitor materiale, structurilor și dispozitivelor de semiconductori, semiconductori oxidici, oxizi metalici, altor materiale necesare pentru electronică (dispozitive multifuncționale, inclusiv senzori, dispozitive micro-nano-optoelectronice, materiale și dispozitive fotonice și optice etc.);

Aceste nanotehnologii asigură îmbunătățirea, modificarea și optimizarea proprietăților fundamentale ale materialelor, nu numai în procesul depunerii componentelor chimici, dar și după obținerea materialelor supuse procesării fototermice rapide, asigură formarea și modificarea morfologiei suprafeței, nanostructurilor și nanocompozitelor materialelor de semiconductori, semiconductori oxizi, oxizi metalici, altor materiale necesare pentru dispozitive multifuncționale, inclusiv pentru senzori, dispozitive micro-nano-opto-electronice, materiale și dispozitive fotonice și optice.

Se obține o economie substanțială de energie, materiale și timp. Sub influența factorilor termici și cuantici, energia de activare a proceselor tehnologice (difuzia, oxidarea, reacțiile chimice) se micșorează, procesele tehnologice se desfășoară la viteze mai mari, la temperaturi mai joase și într-un timp mai redus față de tehnologiile convenționale.

Rezultatele obținute sunt confirmate prin diverse testări ale proprietăților materialelor obținute (ZnO , CuO_2 , SiO_2): proprietăților fundamentale (electrice, fotoelectrice, optice, fotoluminescente), proprietăților structurale (morfologia suprafeței, nanostructuri, nanodefekte) și a compoziției materialelor (compoziția chimică, doparea cu impurități). Au fost obținute pelicule subțiri de semiconductori oxidici de diverse grosimi ($0,1\ldots 5\mu\text{m}$), cu diverse valori ale rezistivității ($10\ldots 10^6 \Omega\text{cm}$) și diverse spectre ale fotoluminescenței.

Nanotehnologia de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozite cuprinde următoarele etape:

- selectarea componentelor chimici pentru obținerea materialului necesar, de exemplu ZnO , CuO_2 , Si_2O etc.;
- obținerea suspensiei ori a soluției apoase a materialului necesar cu o anumită compoziție $\text{M}_x\text{M}_y\text{M}_z$, unde x, y, z reprezintă elementele chimice, M – cantitatea substanței în moli;

- încălzirea suspensiei până la temperatura optimă pentru substanța dată ($60\ldots 97^\circ\text{C}$ – intervalul pentru diferite substanțe);

- selectarea și pregătirea substratului cu fața plană de sticlă, sau de siliciu (Si), sau de oxid de siliciu (SiO_2/Si), sau de alte materiale; curățirea suprafeței substratului cu soluții chimice, prin spălare cu apă distilată și apă deionizată;

- scufundarea succesivă a substratului în soluție apoasă în prezența razelor ultraviolete, într-un anumit număr de cicluri, pentru a obține grosimea necesară a peliculei; urmând clătirea peliculelor în apă deionizată și uscarea la temperatura de $130\ldots 170^\circ\text{C}$; pentru semiconductorii oxizi o scufundare permite obținerea unui strat subțire cu grosimea de aproximativ $\Delta L = 70 \text{ nm}$; deci grosimea peliculei (L) și numărul de scufundări (N) pot fi calculat după formula $L = \Delta L \times N$.

Invenția se explică prin figurile 1...3.

În fig. 1 este prezentată morfologia peliculei de ZnO ne-dopat. Pelicula de ZnO dopat obținută prin metoda chimică în prezența luminii ultraviolete din soluția complexă Na_2ZnO_2 cu concentrația 0.006M , durata 460s , la temperatura 70°C . Procesarea fototermică rapidă (PFTR) s-a efectuat la temperatura de 550°C timp de 16 s în vid.

Prin optimizarea regimului tehnologic și a procesării fototermice rapide poate fi dirijată compoziția, structura și morfologia suprafeței peliculei, obținând materiale nanostructurate și/ori nanocompozite.

În fig. 2 este prezentată dependența rezistivității peliculei de ZnO , dopată cu Sn. Pelicula de ZnO , dopată cu Sn, obținută prin metoda chimică în prezența luminii ultraviolete din soluția $\text{ZnSO}_4 - \text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SnO}_3$ cu concentrațiile respective $0.5\text{M} - 6\text{M} - 0.2\text{M}$, dizolvată în apa deionizată până la concentrația finală de 0.11M , durata 660s , la temperatura 86°C . Procesarea fototermică rapidă (PFTR) s-a efectuat la temperatura de 650°C timp de 20s în vid. Prin optimizarea regimului tehnologic și a procesării fototermice rapide poate fi dirijată compoziția, structura, morfologia suprafeței și proprietățile fundamentale ale peliculei, obținând materiale nanostructurate și/ori nanocompozite.

Se constată că în urma procesării fototermice rapide în vid, rezistivitatea materialului se micșorează de la $18 \Omega\text{cm}$ până la $4 \Omega\text{cm}$, pe când în aer, invers, rezistivitatea crește de la $18 \Omega\text{cm}$ până la $95 \Omega\text{cm}$.

Micșorarea rezistivității peliculei de ZnO în rezultatul PFTR în vid se explică prin micșorarea concentrației de oxigen în urma evaporării lui de pe suprafața granulelor de ZnO , mărirea concentrației vacanțelor de oxigen și a concentrației electronilor, micșorarea depărtării și a barierei de contact dintre granule. Și invers, mărirea rezistivității peliculei de ZnO în rezultatul PFTR în aer este motivată de mărirea concentrației de oxigen în peliculele de ZnO , micșorarea concentrației vacanțelor de oxigen și a concentrației electronilor, mărirea depărtării și a barierei de contact dintre granule. În cazul reacției oxigenului cu atomii impurităților prezente pot să se formeze complecși, nanocompoziți și compuși ai lor, formând materiale nanostructurate și nanocompozite.

În fig. 3 este prezentată dinamica schimbării caracteristicii spectrale ale fotoluminescenței peliculei de ZnO , dopată cu aluminiu, supusă unor cicluri consecutive de procesare fototermică rapidă în vacuum: 1,2 – inițiale, 3 – $T=500^\circ\text{C}$, $t=60\text{s}$; 4 – $T=400^\circ\text{C}$, $t=60\text{s}$; 5 – $T=450^\circ\text{C}$, $t=2 \times 10\text{s}$; 6 – 500°C , $t=2 \times 10\text{s}$; 7 – 650°C , $t=2 \times 10\text{s}$; maximumul $E_1=3.36\text{eV}$ caracterizează fotoemisia dintre banda valentă și cea conductibilă, $E_2=3.33\text{eV}$ se referă la prezența impurității de Al; celelalte maxime aparțin disipării Raman și diferitor defecte, ca vacanțe, atomi în interstii, complecși atomici, nanocompoziți și compuși ai lor. Se observă că cu ajutorul PFTR în vacuum pot fi

MD 2859 B1 2005.09.30

5

excluse diferite defecte din rețeaua cristalină, intensificând fotoluminiscența dintre benzi, $E_1=3.36\text{eV}$, și cea cu participarea impurității de Al, $E_2=3.3\text{eV}$. În alte experiențe cu TFTR în aer, ori în camera cu prezența oxigenului, în condițiile de precipitare a atomilor impurității date și a reacției lor cu oxigenul, fotoluminiscența a arătat prezența defectelor noi – complecși atomici, nanocompoziți și compuși lor, care formează proprietățile materialului nanostructurat și nanocompozit.

(57) Revendicări:

1. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor care include depunerea componentelor chimici pe un substrat, **caracterizată prin aceea că** depunerea componentelor chimici pe un substrat are loc în prezența razelor de lumină, apoi are loc procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute.

2. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor care include depunerea componentelor chimici pe un substrat, **caracterizată prin aceea că** odată cu depunerea componentelor chimici are loc doparea materialelor obținute cu cel puțin o impuritate, în prezența razelor de lumină, apoi se efectuează procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute.

3. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor care include depunerea componentelor chimici pe un substrat, **caracterizată prin aceea că** depunerea componentelor chimici pe un substrat are loc în prezența razelor de lumină, apoi are loc doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate odată cu procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute.

4. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor care include depunerea componentelor chimici pe un substrat, **caracterizată prin aceea că** depunerea componentelor chimici pe un substrat are loc în prezența razelor de lumină, apoi are loc doparea prin difuzie cu cel puțin o impuritate, concentrația impurităților fiind maxim posibilă pentru materialul obținut, urmată de procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute în condițiile micșorării temperaturii de la temperatura dopării până la temperatura mediului înconjurător.

5. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform revendicării 1, 2, 3, **caracterizată prin aceea că** se utilizează lumină ultravioletă.

6. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform revendicării 2, 3, 4, **caracterizată prin aceea că** doparea materialelor obținute are loc cu cel puțin o impuritate donoare.

7. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform revendicării 2, 3, 4, **caracterizată prin aceea că** doparea materialelor obținute are loc cu cel puțin o impuritate acceptoare.

8. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform revendicării 1, 2, 3, 4, **caracterizată prin aceea că** procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute are loc in vid.

9. Nanotehnologie de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozitelor, conform revendicării 1, 2, 3, 4, **caracterizată prin aceea că** procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute are loc în aer.

10. Procedeu de obținere a nanostructurilor și nanocompozitelor, conform revendicării 1, 2, 3, 4, **caracterizat prin aceea că** procesarea fototermică rapidă a materialelor obținute are loc în camera cu gaze, de exemplu, cu oxigen.

(56) Referințe bibliografice:

1. US6607779 2003.07.19
2. US6607821 2003.07.19
3. US6569518 2003.01.16
4. US6471848 2002.10.29
5. WO9901895 1999.01.14
6. US6576355 2002.11.14

Șef Secție:

NEKLIUDOVA Natalia

Examinator:

COJOCARU Ala

Redactor:

UNGUREANU Mihail

MD 2859 B1 2005.09.30

6

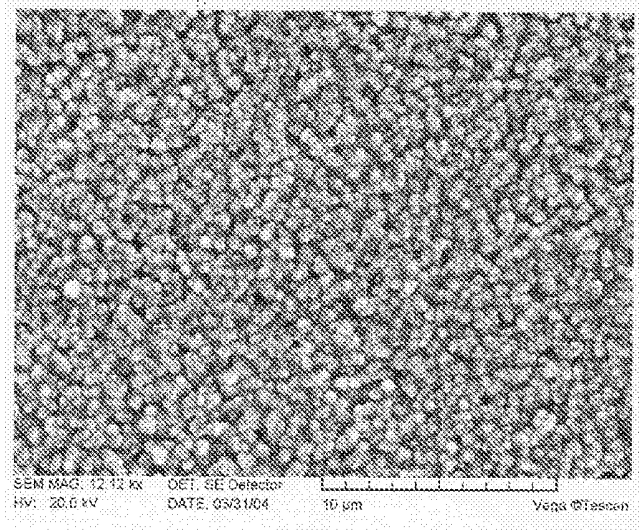


Fig. 1

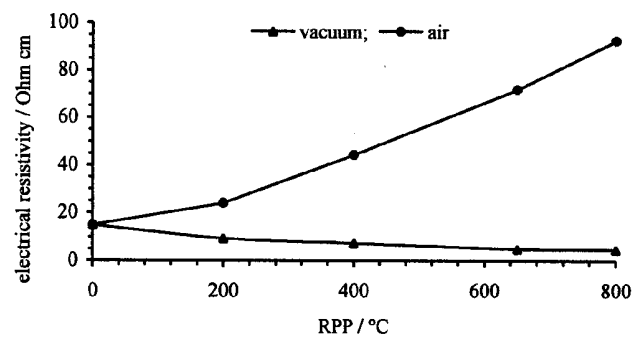


Fig. 2

MD 2859 B1 2005.09.30

7

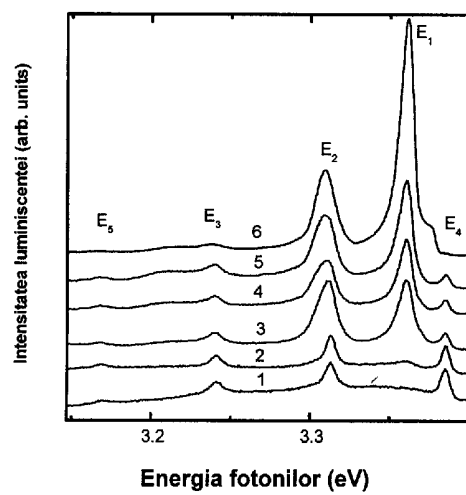


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2004 0198	
(22) Data depozit: 2004.08.12	
(51) ⁷ : B 05 D 1/02, 5/12; B 32 B 5/16; B 05 P 5/12; C 25 D 5/48; G 01 N 7/00; H 01 C 7/00 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Nanotehnologie cu procesare fototermică rapidă (PFTR) de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozite pentru dispozitive multifuncționale (71) Solicitantul : ȘIȘIANU Sergiu, MD Termeni caracteristici : a) limba română: nanotehnologie, nanocompozite b) limba engleză: nanotechnology, nanocomposition	
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. ⁷ B82B	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
MD Perioada: 1993-2004 brevete, cereri BI, cereri MU, certificate MU. EA Perioada: 1996-2004 brevete, cereri BI. SU Perioada: 1972-1993 (pe suport hartie); brevete, certificate ESP@CENET - WORLDWIDE (WO, EP, CH, DE, GB, FR, US, JP...) brevete, cereri BI.	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	US6607779 2003.07.19	4
A	US6607821 2003.07.19	4
A	US6569518 2003.01.16	4
A	US6471848 2002.10.29	4
A	WO9901895 1999.01.14	4
A	US6576355 2002.11.14	4
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția E - document anterior dar publicat la data
		X - document de relevanță deosebită: invenția

depozit național reglementar sau după aceasta data	revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau 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 când 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 divulgare	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	2005.06.22
Examinatorul	Cojocaru Ala