



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **14/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2017** BOPI nr. 5/2017

(41) Data publicării cererii:
28/06/2013 BOPI nr. 6/2013

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE- DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,
STR. EROU IANCU NICOLAE NR.126 A,
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**F. A. HOULE, "BASIV MECHANISMS IN
LASER ETCHING AND DEPOSITION",
APPLIED PHYSICS A, VOL. 41,
PP. 315-330, 1986; K. ZIMMER, A. BRAUN,
R. BOHME, "ETCHING OF FUSED SILICA
AND GLASS WITH EXCIMER LASER AT
351 NM", APPLIED SURFACE SCIENCE,
VOL. 208-209, PP. 199-204, 2003;
US 5486264**

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

Examinator: **ing. ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de
acordare a acesteia

RO 128498 B1

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

În **F. A. Houle Basic Mechanisms in Laser Etching and Deposition, Applied Physics A, 41, p 315-330, 1986** sunt prezentate mecanisme de bază în corodarea și depunerea cu laser.

K. Zimmer, A. Braun, R. Böhme, Etching of fused silica and glass with excimer laser at 351 nm, Applied Surface Science, Vol. 208-209, p. 199-204, 15 Martie 2003 descrie corodarea silicei și a sticlei topite cu laser excimer la 351 nm.

US 5486264 dezvăluie o tehnică de corodare cu laser a unui substrat semiconductor care este amplasat într-o soluție de corodare.

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 necesar un proces de filtrare a acestora după dimensiuni;
- 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 tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor nanoparticule care au toate aceeași dimensiune sau, în anumite situații, au o distribuție foarte îngustă a dimensiunii. În plus, nanoparticulele obținute au o structură poroasă.

Procedeu conform invenției elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că va cuprinde următoarele etape:

- introducerea particulelor de material în lichidul de lucru și agitarea suspensiei astfel rezultate;
- aplicarea luminii asupra suspensiei, astfel încât aceasta să fie luminată cât mai uniform;
- aplicarea la anumite intervale de timp a unor impulsuri scurte de radiație ultravioletă de mică putere, urmărindu-se spectrul de fluorescență emis de particulele din suspensie;
- determinarea dimensiunii particulelor la anumite intervale de timp; și oprirea iluminării la obținerea dimensiunii dorite pentru nanoparticule.

Procedeu de obținere a nanoparticulelor constă în 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.	1
Avantajele procedurii propuse conform invenției sunt:	7
- toate nanoparticulele rezultate în urma aplicării procedurii au aceeași dimensiune;	
- mărimea nanoparticulelor este riguros controlată de către lungimea de undă a luminii folosite;	9
- se pot obține nanoparticule cu suprafața poroasă prin simpla alegere a valorii intensității luminii incidente;	11
- nu se introduc defecte structurale;	13
- nanoparticulele sunt procesate individual și în paralel, adică toate nanoparticulele în același timp;	15
- procedeu este compatibil cu oricare dintre tehnicile menționate de obținere a nanoparticulelor;	17
- nanoparticulele pot fi obținute într-un timp scurt, de ordinul zecilor de minute, și în cantitate mare.	19
Procedeu 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. 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.	21
Lichidul utilizat nu reacționează cu particulele aflate în suspensie, ci doar la iluminarea suspensiei cu o lumină cu o lungime de undă mai mică decât lungimea benzii interzise a materialului semiconductor care intră în compoziția particulelor.	23
Pentru a obține nanoparticule pornind de la această suspensie, se iluminează 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, 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.	25
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 cu dimensiuni sub 10 nm au o structură de benzi directă. Lărgimea benzii interzise crește cu scăderea dimensiunii particulei. Acesta este și mecanismul folosit de 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.	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

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 benzii 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 inhibat în mod automat, ceea ce reprezintă un avantaj pentru procedeul 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 a fi obținută, atunci suspensia finală de nanoparticule va conține un maximum 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 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 căse poate obține, în acest fel, 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.

Fasciculul de lumină poate ilumina total sau parțial suspensia, și poate fi fix sau poate baleia volumul suspensiei, după caz. Fasciculul de lumină este monocromatic, lungimea sa de undă putând fi fixă sau variată, după nevoi, și având valori cuprinse între 190 nm și 2000 nm. De asemenea, fasciculul 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, fasciculul poate fi de tip undă continuă sau în impulsuri, durata impulsurilor fiind cuprinsă între 1 fs și 1 s, frecvența de repetiție a acestora fiind cuprinsă între 0,1 Hz și 1 GHz.

În realitate, poată să mai apară o supra-corodare datorată stărilor de suprafață existente în cazul 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 ca, astfel, nanoparticulele respective să nu fie corodate complet. Este posibil să aibă loc o porozificare a suprafeței lor. Rezultatul poate fi faptul că, în loc să avem

RO 128498 B1

un ansamblu de nanoparticule având toate riguros aceeași dimensiune, dimensiunea acestora să aibă, în realitate, o distribuție foarte îngustă având maximumul 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 pornește 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 $\pm 1\%$ 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.

Se dau, în continuare, 2 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

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 $10\ \mu\text{m}$. Aceste particule de siliciu se află într-o soluție de acid fluorhidric 50%. Aceste particule trebuie reduse în dimensiune până la aproximativ $10\ \text{nm}$, atunci când pot să emită lumină vizibilă, prin fotoluminescență, cu lungimea de undă de $632\ \text{nm}$. Asupra suspensiei se aplică un fascicul laser cu o lungime de undă de $640\ \text{nm}$ și o intensitate de $20\ \text{W}/\text{cm}^2$. 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 $650\ \text{nm}$, procesul mai este continuat pentru 2 s.

Exemplul 2

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

Revendicări

1. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform invenției, **caracterizat prin aceea că** va consta din următorii pași:

- introducerea particulelor de material semiconductor în lichidul de lucru și agitarea suspensiei astfel rezultate;

- aplicarea luminii asupra suspensiei, astfel încât suspensia să fie iluminată cât mai uniform;

- aplicarea, la anumite intervale de timp, a unor impulsuri scurte de radiație ultravioletă, de mică putere, urmărindu-se spectrul de fluorescență emis de către particulele din suspensie;

- determinarea dimensiunii particulelor la anumite intervale de timp;

- dacă sunt necesare particule cu exterior porozificat, atunci se efectuează varierea intensității luminii aplicate în timp, de exemplu prin scăderea acesteia, astfel încât să se obțină nanoparticule cu porozitate 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;

- oprirea iluminării în momentul în care este obținută dimensiunea dorită a nanoparticulelor;

- separarea nanoparticulelor din lichidul de lucru prin metode în sine cunoscute, putând fi introduse ulterior într-un alt lichid.

2. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** lumina folosită în timpul procesului de obținere a nanoparticulelor semiconductoare are următoarele caracteristici:

- nu reacționează cu particulele aflate în suspensie, la întuneric;

- reacționează cu particulele aflate în suspensie la iluminarea cu lumină cu o lungime de undă mai mică decât lungimea de undă corespunzătoare lățimii benzii interzise a nanoparticulelor care se obțin.

3. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** particulele de material sunt selectate dintre materialele semiconductoare elementare, cum ar fi siliciul sau germaniul, sau dintre semiconductorii de compuși de tipul A(III) - B(V), A(II) - B(VI), A(I) - B(VII), A(II) - B(IV), A(IV) - B(VI), A(IV) - B(IV), A(II) - B(V).

4. Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare de aceeași dimensiune conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** lumina folosită în timpul procesului de obținere a nanoparticulelor semiconductoare are următoarele caracteristici:

- lungimea de undă mai mică sau egală cu lungimea de undă corespunzătoare lățimii benzii interzise a nanoparticulelor care se doresc a fi obținute;

- lungimea de undă poate varia în timp, având valori cuprinse între 190 nm și 2000 nm;

- lumina aplicată suspensiei poate avea orice grad de coerență, preferată fiind cea de coerență redusă;

- intensitatea luminii la nivelul suspensiei poate fi variată, după nevoi, între 1 pW/cm² și 100 MW/cm²;

- lumina poate avea orice grad de polarizare, preferată fiind lumina nepolarizată;

- lumina poate fi aplicată în undă continuă sau în impulsuri, durata impulsurilor fiind cuprinsă între 1 fs și 1 s, frecvența de repetiție a acestora fiind cuprinsă între 0,1 Hz și 1 GHz.

