

Propunerea de invenție se referă la nanotehnologii cu Procesare Fototermică Rapidă (PFTR) de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozite pentru dispozitive multifuncționale, inclusiv pentru senzori și dispozitive micro-nano-opto-electronice, dispozitive fotonice și optice în baza semiconductorilor, semiconductorilor-oxizi, oxizilor metalici și altor materiale.

Sunt cunoscute diferite nanotehnologii și metode de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozite și a dispozitivelor 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 cistale binare ca TiO_2 , CuO , BaTiO_3 , NiFe_2O_4 , TiC , SnO_2 , ZnS , GaN , NiFe_xO_y , BaTi_yO_z și latele [1, 2], nanotehnologie pentru dispozitivele electronice și optoelectronice [3], nanotehnologie pentru pelicule reactive la gaze [4], nanotehnologie pentru electrochimice și energetice [5], nanotehnologii și metode cu Procesare Termică Rapidă (RTP) pentru prelucrarea plachetelor de siliciu [6].

În nanotehnologiile [1-5] și multe alte tehnologii brevetate Procesare Fototermică Rapidă (PFTR) nu se utilizează ca parte componentă a tehnologiei date. În Patentul [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; în acest Patent se utilizează efectul termic (încălzirea rapidă) dar nu și cel fonic (cuantic).

Problema tehnologică și tehnică pe care o rezolvă invenția constă în lărgirea posibilităților funcționale ale nanotehnologiilor și sporirea eficienței de formare a proprietăților materialelor nanostructurate și nanocompozite din semiconductori, semiconductori-oxizi, oxizi metalici și late materiale pentru dispozitive multifuncționale, inclusiv mărirea sensibilității, selectivității și a rapidității reacției senzorilor de gaze, mărirea eficienței dispozitivelor micro-nano-opto-electronice, materialelor fotonice și optice și dispozitivelor în baza lor.

Scopul formulat este atins prin faptul că:

Într-o variantă de realizare a materialelor de semiconductori, semiconductori-oxizi ca ZnO , CuO , TiO_2 , SnO_2 , SrTiO_2 , alți oxizi metalici și late materiale, obținute prin metodele chimice, electrochimice, sol-gel, presarea pulberilor de oxizi ori alte metode, Nanotehnologia cu Procesarea Fototermică Rapidă (PFTR) de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozite pentru dispozitive multifuncționale, inclusiv pentru senzori, dispozitive micro-nano-opto-electronice și alte dispozitive, în formă se pelicule, structuri, joncțiuni, heterojoncțiuni și alte forme, se realizează în prezența razelor de lumină, preferabil ultravioletă, și peliculele obținute se supun procesării fototermice rapide (PFTR) în vid, aer ori în camera cu prezența oxigenului și/ori altor gaze. Prin optimizarea regimurilor tehnologice și fototermice se obțin materiale nanostructurate cu granule cu dimensiuni de 30-400 nm. Sub influența procesării fototermice rapide aceste granule pot fi micșorate ori mărite și parțial orientate.

În altă variantă de realizare a materialelor de semiconductori, semiconductori-oxizi ca ZnO , CuO , TiO_2 , SnO_2 , SrTiO_2 , alți oxizi metalici și alte materiale, obținute prin metodele chimice, electrochimice ori sol-gel, presarea pulberilor de oxizi ori alte metode, Nanotehnologia cu Procesarea Fototermică Rapidă de obținere a materialelor nanostructurate și nanocompozite pentru dispozitive multifuncționale, inclusiv nanostructurate și nanocompozite pentru dispozitive multifuncționale, inclusiv senzori, dispozitive micro-nano-opto-electronice și late dispozitive, se realizează odată cu doparea acestor materiale în timpul creșterii lor cu una ori mai multe impurități ca Si , Al , Sn , Ni , Cu , Fe , Cr , Sr , Er , elementele rari și alte elemente, în prezența razelor de lumină, preferabil ultravioletă, și se supun procesării fototermice rapide în vid, aer ori în camera cu prezența oxigenului și/ori altor gaze și impurități. Prin optimizarea regimurilor tehnologice și fototermice se obțin materiale nanostructurate și nanocompozite, dopate cu una ori mai multe impurități, cu conductibilitatea de tipul „n” ori „p”, diferite valori ale rezistivității și concentrației electronilor și a golurilor, cu diferite proprietăți electrice, fotoelectrice, fotoluminescente, optice și alte proprietăți.

În altă variantă de realizare, materialele de semiconductori, semiconductori-oxizi ca ZnO , CuO , TiO_2 , SnO_2 , SrTiO_2 , alți oxizi metalici și alte materiale, obținute prin metoda (r. 1), sunt dopate prin procesul de difuzie stimulată de tratamentul fototermic rapid cu una ori mai multe impurități ca Si , Al , Ti , Sn , Ni , Cu , Fe , Cr , Sr , Er , elemente rari și alte elemente. Prin executarea anumitor regimuri tehnologice și a procesării fototermice programate pot fi obținute materiale nanostructurate și nanocompozite, dopate cu una ori mai multe impurități, cu conductanța de tipul „n” ori „p”, cu diferite valori ale rezistivității și concentrației electronilor și a golurilor, diferite proprietăți electrice, fotoelectrice, fotoluminescente, optice și alte proprietăți.

În altă variantă de realizare, materialele de semiconductori, semiconductori-oxizi ca ZnO , CuO , TiO_2 , SnO_2 , SrTiO_2 , alți oxizi metalici și alte materiale, obținute prin metodele (r. 2) ori (r. 3), dopate cu una ori mai multe impurități cu concentrații maxime la temperaturi înalte, se supun procesării fototermice programate, în vid, aer ori în camera cu prezența oxigenului și/ori altor gaze și impurități, preferabil în prezența oxigenului, de la temperaturi înalte la temperaturi mai joase, asigurând procesul de precipitare prin difuzie a atomilor impurităților din nodurile rețelei cristaline în defectele rețelei și defectele din jurul granulelor cristaline, unde prin reacția cu oxigenul opri alte gaze și impurități, formează diferiți nanocompoziți de oxizi metalici, de exemplu, SiO_2 , CuO , TiO_2 , SnO_2 și alți oxizi și compuși ai lor. Prin executarea anumitor regimuri tehnologice și a procesării fototermice programate pot fi monitorizate concentrația, compoziția, structura și configurația acestor nanocompoziți, obținând astfel materialele nanostructurate și nanocompozite multifuncționale, de exemplu, pelicule de ZnO cu nanocompoziți de SiO_2 , ori CuO , ori TiO_2 , ori SrTiO_2 , ori alți oxizi și compuși ai lor. Aceste materiale au proprietăți noi și pot fi aplicate ca materiale și dispozitive multifuncționale și, în primul rând, ca senzori de gaze cu sensibilitatea, selectivitatea și rapiditatea înalte, dispozitive micro-nano-opto-electronice, ca materiale fotonice, optice și dispozitive în baza lor.

Esența invenției constă în modificarea și completarea nanotehnologiilor chimice, electrochimice, sol-gel, presare a pulberilor de oxizi metalici și alte metode de obținere a materialelor de semiconductori, semiconductori-oxizi, oxizi metalici și altor materiale:

- prin prezența razelor de lumină, preferabil ultravioletă, și procesarea fototermică rapidă (PFTR) în vid, aer ori în camera cu prezența oxigenului și/ori altor gaze și impurități, conform unui regim programat specific pentru fiecare material,
- prin selectarea impurităților de dopare și optimizarea valorii concentrației lor,
- prin optimizarea temperaturii soluției chimice în timpul depunerii peliculelor,
- prin optimizarea compoziției soluției chimice din sare se depun peliculele,
- prin selectarea substratului pe care se vor depune peliculele,
- prin optimizarea regimului și a numărului de scufundări a substratului în soluție.

Avantajele invenției constau în:

- lărgirea posibilităților funcționale ale nanotehnologiilor și sporirea eficienței de formare a proprietăților materialelor nanostructurate și nanocompozite,
- dirijarea proceselor acțiunea comună a luminii și a temperaturii,
- controlul și dirijarea rapidă a morfologiei suprafeței peliculelor și formarea materialelor nanostructurate și nanocompozite de semiconductori, semiconductori-oxizi, oxizi metalici, altor materiale pentru dispozitive multifuncționale, inclusiv pentru senzori, dispozitive micro-nano-opto-electronice, materiale și dispozitive fotonice și optice,
- Nanotehnologiile cu Procesarea Fototermică Rapidă (PFTR) sunt cele mai moderne, precise și economice în energie, materiale și timp.

Rezultatele obținute sunt confirmate prin diferite cercetări ale structurii materialelor, proprietăților electrice, fotoelectrice, optice, caracteristicilor spectrale ale fotoluminescenței etc.

În fig. 1 este prezentată structura tipică a peliculei de ZnO, dopat cu Sn, obținute prin metoda chimică în prezența luminii ultravioletă din soluția $ZnSO_4 - NaOH - Na_2SnO_3$ cu concentrațiile respective 0.5M – 6M – 0.2M, dizolvată în apa deionizată până la concentrația finală de 0.11M, procesată cu tratamentul fototermic rapid (PFTR) la temperatura de 650°C timp de 20 sec în vid. Prin optimizarea regimului tehnologic și a procesării fototermice rapide pot fi dirijate compoziția, structura și morfologia suprafeței peliculei, obținând materiale nanostructurate și/ori nanocompozite conform r. 1 – r. 4 ale acestei invenții.

În fig. 2 este prezentată dependența rezistivității peliculei de ZnO, dopat cu Sn, de temperatura procesării fototermice rapide (PFTR) în vid și în aer în intervalul de temperaturi 300-800°C. Se observă că în urma procesării fototermice rapide în vid rezistivitatea materialului se micșorează de la 18 Ω -cm până la 4 Ω -cm, pe când în aer, invers, rezistivitatea crește de la 18 Ω -cm până la 95 Ω -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 conform r. 2 – r. 4.

În fig. 3 este prezentată dinamica schimbării caracteristicii spectrale ale fotoluminescenței peliculei de ZnO, dopat cu aluminiu, supuse unor cicluri consecutive de procesare fototermică rapidă în vacuum: 1,2 – inițiale; 3 – T=500°C, t=60s; 4 – T=400°C, t=60s; 5 – T=450°C, t=2x10s; 6 – 500°C, t=2x10s; 7 – 650°C, t=2x10s; maximumul E1=3.36eV caracterizează fotoemisii din benzile valență și cea conductibilă, E2=3.33eV se referă la prezența impurității de Al; celelalte maxime aparțin disipării Raman și diferitor defecte, ca vacanțe, atomi în interstiții, complecși atomari, nanocompoziți și compuși ai lor. Se observă că cu ajutorul PFTR în vacuum pot fi excluse diferite defecte din rețeaua cristalină, intensificând fotoluminescența din benzile, E1=3.36eV, și cea cu participarea impurității de Al, E2=3.3eV. 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 oxigenului, fotoluminescența a arătat prezența defectelor noi – complecși atomari, nanocompoziți și compuși ai lor, care formează proprietățile materialului nanostructurat și nanocompozit conform r. 4 a acestei invenții.