



MD 4830 B1 2022.11.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4830** (13) **B1**  
(51) Int.Cl.: *B82Y 40/00* (2011.01)  
*B32B 15/01* (2011.01)  
*H01L 21/3063* (2011.01)

### (12) BREVET DE INVENȚIE

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului

(21) Nr. depozit: a 2020 0052  
(22) Data depozit: 2020.06.09

(41) Data publicării cererii:  
2021.12.31, BOPI nr. 12/2021

(45) Data publicării hotărârii de  
acordare a brevetului:  
2022.11.30, BOPI nr. 11/2022

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD  
(72) Inventatori: MONAICO Eduard, MD; MONAICO Elena, MD; URSACHI Veaceslav, MD;  
TIGHINEANU Ion, MD  
(73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

#### (54) Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au

##### (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în special la procedee de obținere a nanomembranei perforate de Au.

Procedeul, conform invenției, include depunerea electrochimică în regim de impuls pe un substrat de n-GaAs a unui film de Au, la

2  
temperatura camerei, timp de 2 min și anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, cu detașarea ulterioară a filmului de Au, și obținerea nanomembranei perforate de Au.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4830 B1 2022.11.30

**(54) Method for producing a perforated Au nanomembrane****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to the nanostructured materials production technology, in particular to methods for producing metal nanostructured membranes.

The method, according to the invention, comprises the electrochemical deposition in a pulsed mode on an n-GaAs substrate of an Au film, at room temperature, for 2 min and anodization, at room

2  
temperature, with the application of a voltage of 4 V, with subsequent detachment of the Au film and obtaining of a perforated Au nanomembrane.

Claims: 1

Fig.: 3

**(54) Способ получения перфорированной наномембраны из Au****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к технологии производства наноструктурированных материалов, в частности к способам получения перфорированной наномембраны из Au.

Способ, согласно изобретению, включает импульсное электрохимическое осаждение на подложку n-GaAs пленки Au,

2  
при комнатной температуре, в течение 2 мин и анодирование, при комнатной температуре, с приложением напряжения 4 В, с последующим отрывом пленки Au и получением перфорированной наномембраны Au.

П. формулы: 1

Фиг.: 3

**Descriere:**

Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în special la procedee de obținere a nanomembranei perforate de Au, care pot fi folosite în procedee de separare a fazelor, precum și în microelectronică, optoelectronică și nanoelectronică.

Nanomembranele din materiale organice și anorganice sunt utilizate pe larg în procedeele de separare a fazelor, precum separarea hidrogenului la rafinării, separarea oxigenului de nitrogen, separarea bioxidului de carbon din gazul natural etc. [S.A. Rackley, Membrane separation systems. Chapter 8, in: S.A. Rackley (Eds.), Carbon Capture and Storage. Elsevier Inc., 2017, pp.187-255], separarea apei de petrol [H. Wang, X. Hu, Z. Ke, C.Z. Du, L. Zheng, C. Wang, Z. Yuan. Review: Porous Metal Filters and Membranes for Oil–Water Separation. 2018, Nanoscale Research Letters. 13, 284], în procedeele de purificarea și tratare a apei [S. Judd, C. Judd, Fundamentals. Chapter 2, in: S. Judd and C. Judd (Eds), The MBR Book. Elsevier Ltd., 2011, pp. 55-207], precum și în domeniul electronicii și optoelectronicii [C. Genet, T. W. Ebbesen. Light in tiny holes, 2007, Nature. 445 (2007) 39-46].

Membranele din materiale organice, precum cele polimerice, sunt mai ieftine, însă cele din materiale anorganice, inclusiv cele metalice, deși sunt mai costisitoare, au mai multe avantaje, precum stabilitatea la temperaturi ridicate, rezistența sporită la atacul solvenților și posibilități de sterilizare [A. K. Fard, G. McKay, A. Buekenhoudt, H. Al Sulaiti, F. Motmans, M. Khraisheh, M. Atieh. Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination, 2018, Materials. 11, 74].

Este cunoscut un procedeu de obținere a nanomembranelor perforate din Au, care include frezarea cu un fascicul de ioni focalizat (FIB) a nanoperofațiilor într-o nanomembrană de Au de pe un substrat de nitrură de siliciu [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în producerea nanoperofațiilor una câte una, ceea ce necesită foarte mult timp, și, respectiv, este costisitor. Suprafața perforată este limitată de spațiul de lucru al instrumentului FIB, iar utilajul este foarte costisitor. Un alt dezavantaj al procedurii este contaminarea nanomembranei perforate cu Ga, ionii de  $Ga^+$  fiind de regulă utilizați pentru frezare.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au, care include: (i) prepararea unui șablon de Si modelat cu nanoperofații, (ii) depunerea pe șablon a unui film de sacrificiu de Cu, cu grosimea de 50 nm, (iii) depunerea filmului de Au cu grosimea de 50...100 nm, utilizând evaporarea termică sau cu fascicul de electroni, (iv) decaparea stratului de sacrificiu de Cu într-o soluție de  $FeCl_3$ . Atunci când adâncimea găurilor în șablonul de Si este mai mare decât grosimea sumară a filmelor de Cu și Au, are loc detașarea nanomembranei perforate de Au de pe șablonul de Si. Prin acest procedeu se obțin nanomembrane de Au cu grosimea de 50...100 nm și diametrul perforațiilor de 200 nm [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în utilizarea pașilor tehnologici multipli și depunerea filmelor metalice prin evaporare, ceea ce necesită un consum ridicat de energie.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în simplificarea procedurii de obținere a nanomembranelor perforate de Au, aplicând un număr redus de pași tehnologici și proceduri tehnologice cost-efective.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajul menționat mai sus prin aceea că include depunerea electrochimică în regim de impuls pe un substrat de n-GaAs a unui film de Au, la temperatura camerei timp de 2 min și anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, cu detașarea ulterioară a filmului de Au, și obținerea nanomembranei perforate de Au.

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea nanomembranelor perforate de Au cu o grosime de până la 100 nm, și nanoperofații cu diametrul mediu de la câțiva nanometri până la 100 nm, în funcție de durata impulsului de curent aplicat la depunerea filmului de Au. Procedeu de depunere constă doar din doi pași tehnologici, ambii fiind realizați prin metode electrochimice la temperatura camerei, ceea ce asigură un consum redus de energie, cu utilaj ieftin și simplu în exploatare.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3 care reprezintă:

- fig. 1, prezentarea schematică a pașilor tehnologici aplicați la prepararea nanomembranei perforate din Au: A - depunerea electrochimică în regim de impuls pe substratul de n-GaAs a filmului de Au, B - anodizarea cu aplicarea tensiunii de 3 V, C - anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, D - substrat de n-GaAs, E - filmul de Au de pe, F - stratul poros de GaAs, G - nanoparticule de Au rămase pe suprafața stratului poros de GaAs;

- fig. 2, a) imaginea SEM a nanomembranei de Au pliată de 5 ori pe suport de GaAs poros, b) imaginea mărită a suprafeței nanomembranei de Au preparate prin aplicarea impulsurilor de curent cu durată de 10  $\mu$ s, c) analiza cu dispersia energetică a razelor X (EDX) a nanomembranei de Au atașate la suportul de GaAs poros;

5 - fig. 3, imaginea SEM a nanomembranei perforate de Au preparate cu aplicarea impulsurilor de curent cu durată de 300  $\mu$ s, insertul are dimensiuni de 2x2  $\mu$ m<sup>2</sup>.

Exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

10 Un substrat de n-GaAs (100) cu grosimea de 500- $\mu$ m dopată cu Si, cu concentrația electronilor de  $1.2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, de la MaTeck GmbH, Germania, utilizată în calitate de substrat, este curățată în acetonă timp de 5 min într-o baie cu ultrasunet. Ulterior, substratul este spălat în apă distilată, este uscat și scufundat timp de 3 min într-o soluție de HCl:H<sub>2</sub>O cu raportul 1:3 pentru a îndepărta oxidul nativ de pe suprafață.

15 Pe substratul preparat este depus filmul de Au prin depunere electrochimică la temperatura camerei într-o baie de 5g/l Au (DODUCO). Depunerea electrochimică este efectuată în configurația cu doi electrozi, în care substratul de GaAs joacă rolul de electrod de lucru, iar un fir de Pt este utilizat ca contra-electrod. Impulsuri dreptunghiulare de tensiune catodică cu amplitudinea de -16 V cu durată de 10  $\mu$ s sunt aplicate de la un generator. Durata de timp dintre impulsuri este de o secundă. Pentru recuperarea concentrației ionilor în electrolit, soluția este amestecată cu un amestecător magnetic. După o durată de depunere de 2 min, substratul de GaAs cu filmul de Au depus (proba), este supus anodizării la temperatura camerei în regim potențiosstatic în configurația cu trei electrozi: o plasă din Pt cu suprafața de 6 cm<sup>2</sup>, utilizat ca contra-electrod, un electrod de referință de Ag/AgCl și proba, utilizată ca electrod de lucru. Un contact electric din pastă de Ag este depus pe probă, iar proba este presată pe O-inel al unei celule din teflon cu electrolit de 1M HNO<sub>3</sub>, suprafața probei supuse anodizării fiind de 0,2 cm<sup>2</sup>.

25 În rezultatul anodizării la tensiunea de 3V, pe suprafața substratului de GaAs, sub filmul de Au este format un strat poros de GaAs, filmul de Au rămânând atașat la substratul de GaAs, după cum este arătat în schema din fig. 1. Dacă anodizarea este efectuată cu aplicarea tensiunii de 4V, atunci are loc detașarea filmului de Au în rezultatul anodizării, fiind obținută o nanomembrană de Au, imaginea căreia este ilustrată în fig. 2a, luată la un microscop electronic de scanare (SEM) TESCAN Vega TS 5130 MM echipat cu un sistem Oxford Instruments INCA Energy operat la tensiunea de 20 kV pentru măsurarea compoziției chimice, utilizând dispersia energetică a razelor X (EDX).

30 Din fig. 2a se vede că nanomembrana de Au cu grosimea de sub 100 nm este transparentă pentru raza de electroni, fiind văzut prin ea și suportul poros de GaAs. Totodată pliarea de 5 ori a nanomembranei de Au demonstrează flexibilitatea excelentă a nanomembranei. Datorită durtății nanomembranei, ea poate pluti în stare liberă într-un lichid (electrolitul de HNO<sub>3</sub> în cazul nostru), sau poate fi ușor transferată pe un alt suport, de exemplu o plasă de examinare a microscopului electronic de transmisie (TEM) pentru un studiu ulterior. Sticla, substraturi semiconductoare, dielectrice, sau alte materiale pot servi, de asemenea, ca suport pentru nanomembranele de Au obținute.

40 Nanomembrana obținută cu aplicarea impulsurilor cu durată de 10  $\mu$ s este compusă din nanoparticule de Au cu diametrul mediu în jur de 20...30 nm, după cum se vede din imaginea SEM prezentată în fig. 2b. Între nanoparticulele de Au se formează pori cu dimensiuni de câțiva nanometri. Puritatea nanomembranei de Au este demonstrată în analiza EDX din fig. 2c, din care se vede că, în afară de Au, Ga și As din suportul poros de GaAs, nu sunt alte impurități.

Exemplul 2

50 Un alt exemplu de preparare a nanomembranei perforate de Au este ilustrat în imaginea SEM din fig. 3, pentru nanomembrana obținută prin depunerea Au cu aplicarea impulsurilor cu durată de 300  $\mu$ s, anodizarea substratului de GaAs după depunerea filmului de Au fiind efectuată în aceleași condiții ca și în exemplul precedent. După cum se vede din insertul din fig. 3, nanomembrana de Au este perforată cu pori cu diametrul mediu în jur de 100 nm. Astfel, diametrul nanoporificațiilor poate fi ajustat prin schimbarea duratei impulsurilor aplicate la depunerea electrochimică a aurului.

55

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Fürjes, Péter, Controlled Focused Ion Beam Milling of Composite Solid State Nanopore Arrays for Molecule Sensing. *Micromachines*, vol. 10, 2019
2. Jia, Peipei & Zuber, Kamil & Guo, Qiuquan & Gibson, Brant & Yang, Jun & Ebendorff-Heidepriem, Heike, Large-area Freestanding Gold Nanomembranes with Nanoholes. *Materials Horizons*, vol. 6, 2019

**(57) Revendicări:**

Procedeu de obținere a nanomembranei perforate de Au care include depunerea electrochimică în regim de impuls pe un substrat de n-GaAs a unui film de Au, la temperatura camerei, timp de 2 min și anodizarea, la temperatura camerei, cu aplicarea tensiunii de 4 V, cu detașarea ulterioară a filmului de Au, și obținerea nanomembranei perforate de Au.

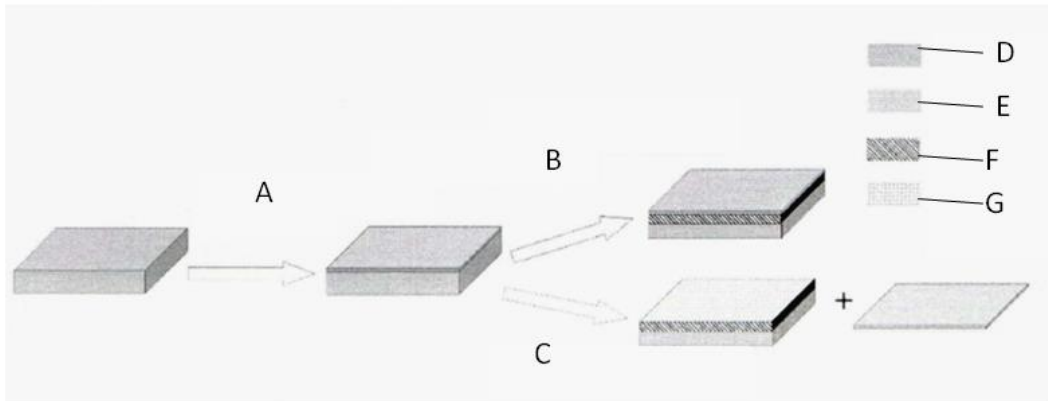


Fig. 1

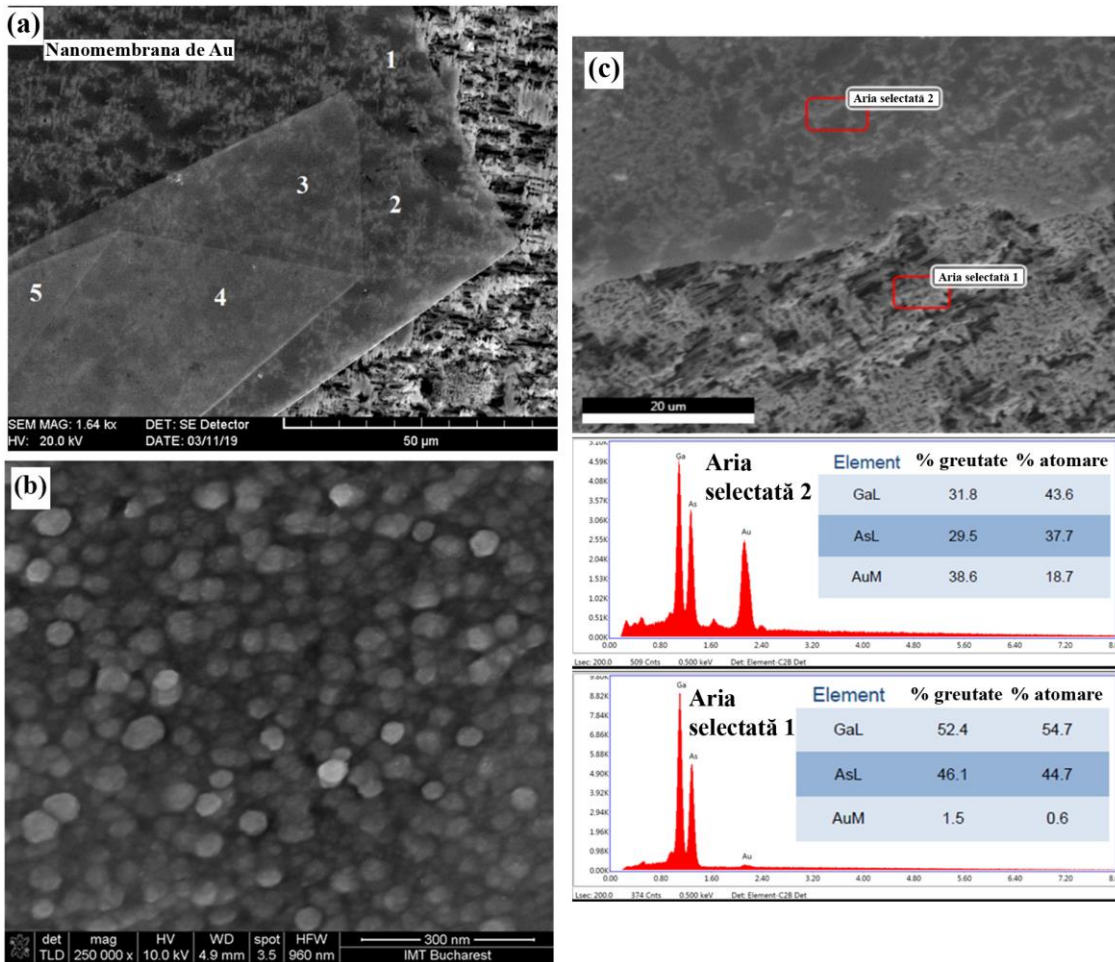


Fig. 2

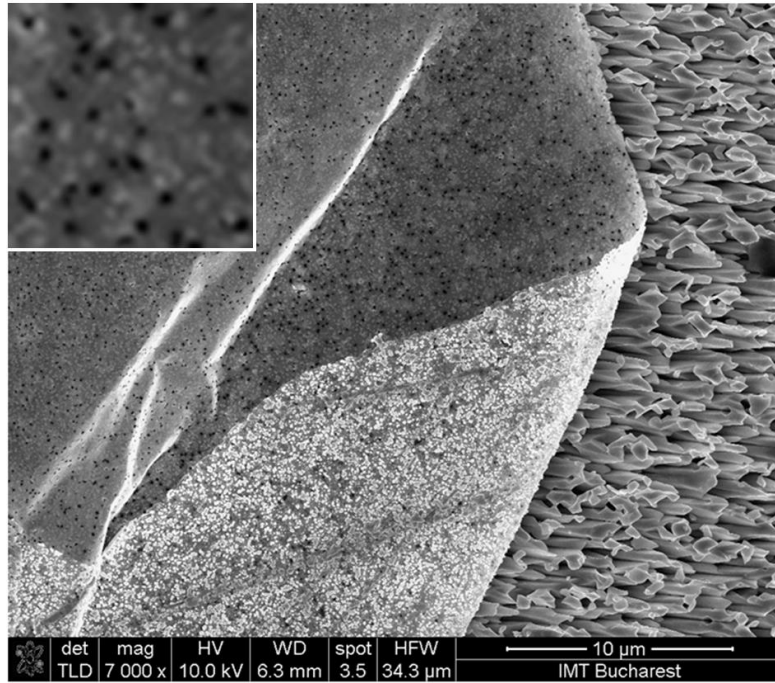


Fig. 3