



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00066**

(22) Data de depozit: **22/01/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2016** BOPI nr. **12/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2010 BOPI nr. **6/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE, STR.EROU IANCU
NICOLAE NR.32 B, BUCUREȘTI, B, RO**

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 121713 B1; US 2008152901 (A1);
US 5962863 (A)**

(54) **MATERIAL NANOSTRUCTURAT CU PROPRIETĂȚI
ELECTROOPTICE**



RO 125565 B1

1 Inventția se referă la un material nanostructurat cu proprietăți electrooptice, al cărui
indice de refracție se schimbă la aplicarea unui câmp electric neuniform, materialul fiind
3 format dintr-o arie de nanofire.

Este cunoscut faptul că există materiale electrooptice de tip solid sau lichid care, atât
5 datorită compoziției chimice și izotopice, cât și datorită structurii cristaline, acolo unde este
cazul, prezintă proprietăți electrooptice, în sensul în care indicele lor de refracție variază cu
7 câmpul electric aplicat lor. Variația indicelui de refracție poate fi liniară cu câmpul electric,
așa cum se întâmplă în cazul efectului Pockels ce are loc numai în anumite medii cristaline,
9 sau poate fi pătratică cu câmpul electric, așa cum se întâmplă în cazul efectului Kerr ce are
loc în orice mediu lichid sau solid. Toate aceste medii se numesc medii neliniare optic, și
11 neliniaritatea lor constă în faptul că permitivitatea lor electrică variază cu câmpul electric
aplicat, lucru datorat susceptibilității lor neliniare nenule.

13 Dezavantajele acestor materiale neliniare optic sunt următoarele:

- 15 - gama de materiale disponibile, care să prezinte efect electrooptic Pockels sau Kerr
pronunțat, este relativ redusă;
- 17 - unele dintre aceste materiale sunt greu de obținut;
- 19 - unele dintre aceste materiale sunt pretențioase în ceea ce privește condițiile de
exploatare, fiind, de exemplu, higroscopice sau fragile;
- 21 - producerea unora dintre aceste medii ridică probleme de protecția mediului;
- utilizarea unui astfel de material pe o gamă de lungimi de undă cât mai mare este
extrem de dificil de realizat.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în aceea că permite obținerea unui mate-
23 rial neliniar optic, ce poate fi realizat dintr-o gamă extrem de vastă de materiale, și având un
răspuns comparabil, ca mărime, cu cel al materialelor neliniare optic existente, obținerea sa
25 fiind posibilă, la ora actuală, cu tehnologiile existente. În plus, domeniul spectral pe care un
astfel de material este utilizabil este extrem de larg.

27 Soluția propusă, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că
utilizează o arie de nanofire conductoare, semiconductoare sau dielectrice distanțate între
29 ele la un interval mai mic decât lungimea de undă a radiației optice folosite, diametrul
nanofirelor fiind, de asemenea, mai mic decât lungimea de undă menționată, în acest fel
31 rezultând un material anizotrop uniax sau, după caz, biax, axa optică fiind orientată, în cazul
materialului uniax, de-a lungul lungimii nanofirelor. Aplicarea unui câmp electric neuniform
33 face ca aceste nanofire să se îndoiească către zona de câmp mai intens, astfel încât poziția axei
optice și, prin aceasta, poziția și mărimea axelor indicatricii optice a materialului să se
35 modifice. În acest fel, indicele de refracție în lungul unei direcții oarecare variază în raport
cu câmpul aplicat.

37 Avantajele materialului nanostructurat cu proprietăți electrooptice sunt:

- 39 - poate fi produs dintr-o gamă largă de materiale, având aproape orice compoziție
chimică și izotopică;
- neliniaritatea sa optică este accesibilă pe un domeniu spectral foarte larg;
- 41 - la anumite frecvențe ale câmpului electric aplicat, neliniaritatea sa devine foarte mare.

Dăm în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...3, ce
43 reprezintă:

- 45 - fig. 1, structura materialului nanostructurat cu proprietăți electrooptice, în absența
câmpului electric aplicat;
- fig. 2, structura materialului nanostructurat cu proprietăți electrooptice, în prezența
47 câmpului electric aplicat;
- fig. 3, modul de variație al distanței dintre nanofire la înclinarea acestora.

RO 125565 B1

Materialul nanostructurat cu proprietăți electrooptice, conform invenției, este alcătuit dintr-o arie de nanofire **1** așezate perpendicular sau la un anumit unghi, același pentru toate, pe un substrat **2**, distanța dintre nanofire fiind mai mică decât lungimea de undă a luminii folosite la citirea indicelui de refracție al acestui material. Între aceste fire se află mediul fluid **3** care poate fi un lichid, un gaz sau o plasmă, respectiv, poate fi vid.

Deoarece atât dimensiunea nanofirelor, cât și distanța dintre ele sunt mai mici decât lungimea de undă a luminii care este incidentă, rezultă că putem vorbi despre un indice de refracție efectiv, dat de următoarele caracteristici:

- materialul din care sunt făcute nanofirele **1**;
- materialul din care este alcătuit mediul **3**;
- forma secțiunii nanofirelor;
- diametrul nanofirelor;
- distanța dintre nanofire.

Dacă nanofirele sunt egal distanțate atât în lungul unei axe din planul substratului **2**, cât și de-a lungul axei plane perpendiculare pe aceasta, avem un material optic anizotrop uniax. Acest lucru rezultă din faptul că avem un indice de refracție constant în planul substratului **2**, dar un alt indice de refracție de-a lungul lungimii nanofirelor **1**. De exemplu, dacă vom considera nanofirele **1** ca fiind formate din nanotuburi de Carbon conductoare, atunci conductivitatea materialului în lungul nanofirului este egală cu conductivitatea nanotubului Carbon, și este mai mare decât cea a materialului în lungul oricărei axe din planul substratului **2**.

Dacă nanofirele sunt distanțate diferit de-a lungul axelor plane paralele cu substratul **2**, atunci rezultă un material optic anizotrop biax.

Neliniaritatea propusă în acest caz nu este dată de proprietățile intrinseci ale atomilor și moleculelor constituente ale nanofirelor, așa cum se întâmplă în cazul materialelor neliniare optic uzuale. În cazul acestora, norul electronic atomic/molecular se deformează ca urmare a aplicării câmpului electric, rezultând astfel doi poli induși de câmpul electric. Acești dipoli induși fac ca, la frecvențe optice, indicele de refracție al materialului să varieze. În cazul materialului propus în această invenție, neliniaritatea este dată de faptul că, la aplicarea câmpului electric, orientarea nanofirelor **1** se schimbă și, totodată, se schimbă distanța dintre ele. În acest fel, atât orientarea axelor indicatricii optice, cât și mărimea acestora variază datorită câmpului electric aplicat. Cum unghiul de înclinare al nanofirelor depinde de valoarea câmpului și a gradientului de câmp, rezultă că avem de-a face cu efect electrooptic. Dacă este să îl denumim riguros, luând în considerare mecanismul fizic prin care această neliniaritate apare, atunci îl putem numi efect electro-mecano optic sau efect electro-piezooptic, în sensul în care câmpul electric exercită o acțiune mecanică asupra firelor, îndoindu-le, iar această mișcare mecanică produce, la rândul ei, variația indicelui de refracție.

Materialul conform invenției funcționează numai în câmp electric neuniform, astfel încât gradientul de câmp să producă forța necesară îndoirii nanofirelor **1**.

O comportare mecanică interesantă apare atunci când câmpul electric are o frecvență egală cu frecvența de rezonanță mecanică a nanofirelor **1**, este vorba despre frecvența de rezonanță de îndoire a acestora. În acest caz, nanofirele **1** vor oscila cu amplitudine mult mai mare decât în cazul unui câmp similar ca mărime, dar la o frecvență diferită, rezultând astfel un efect electrooptic mai mare. Acest tip de comportare rezonantă în raport cu frecvența câmpului electric aplicat este specific acestui tip de material electrooptic.

De asemenea, trebuie menționat faptul că timpul de răspuns al acestui material este semnificativ mai mare decât timpul de răspuns al unui material electrooptic uzual. Acest lucru se datorează faptului că, în cazul acestui material, avem de-a face cu o mișcare de reorientare

RO 125565 B1

1 a nanofirelor, mișcare cu atât mai lentă cu cât mediul 3 este mai dens și mai vâscos. În plus,
viteza de reorientare a firelor depinde de geometria și de proprietățile mecanice ale acestora.
3 În cazul materialelor electrooptice uzuale, timpul de răspuns este dat de redistribuirea norului
de electroni la nivel atomic și molecular, redistribuire care se face în 10^{-15} s și chiar mai puțin.
5 Prin timp de răspuns se înțelege intervalul de timp, măsurat de la aplicarea câmpului electric
considerat a fi de tip treaptă, în care mediul își stabilește răspunsul electrooptic la 90% din
7 valoarea sa de echilibru.

9 O altă caracteristică a acestui material conform invenției este dată de faptul că este
un material piezooptic. Dacă asupra materialului se aplică oscilații mecanice periodice sau
neperiodice, atunci nanofirele 1 vor oscila și astfel va apare o variație a indicelui de refracție
11 indusă de către oscilația mecanică. Efectul este maxim la frecvența de rezonanță a nano-
firelor 1.

13 Modul de aranjare a nanofirelor 1 pe substratul 2 poate fi ordonat sau poate fi
dezordonat/aleator, dar respectând în fiecare dintre situații cerința ca diametrul nanofirelor
15 și distanța dintre acestea să fie mai mici decât lungimea de undă a luminii folosite la
determinarea variației de indice de refracție a materialului. În cazul aranjării ordonate,
17 dispunerea nanofirelor 1 pe substratul 2 poate fi făcută după anumite configurații specifice,
cum ar fi pătrate, dreptunghiuri, paralelograme, triunghiuri, hexagoane sau oricare altă
19 combinație de figuri geometrice. De asemenea, nanofirele 1 pot fi așezate pe substratul 2
sub forma diferitelor figuri geometrice, cum ar fi, de exemplu, spirale sau orice alte figuri
21 geometrice, aceste figuri având dimensiuni de câțiva microni sau, în alte situații, mai mici
decât lungimea de undă a luminii utilizate pentru interogarea materialului, și repetându-se
23 în mod periodic sau neperiodic de-a lungul celor două axe paralele cu substratul 2.

25 Fie d_0 distanța dintre nanofirele 1 în poziție verticală, în absența câmpului electric, și
fie α unghiul de înclinare al acestora atunci când se aplică respectivul câmp electric.
Menționăm faptul că, dacă nanofirele nu sunt foarte rigide, atunci ele vor avea o formă ușor
27 curbată. În cazul în care sunt rigide, cum ar fi, de exemplu, nanotuburile, atunci putem
aproxima îndoirea respectivă cu înclinarea. În cazul înclinării, distanța dintre nanofirele
29 înclinate devine:

$$31 \quad d = d_0 \cdot \cos(\alpha)$$

33 Cum indicele de refracție depinde și de distanța dintre nanofire, rezultă că indicele
de refracție pe direcția înclinării, perpendicular pe lungimea nanofirelor, se modifică și el.
35 Dacă inițial materialul era uniax, prin înclinarea nanofirelor devine biax.

În ceea ce privește parametrii geometrici, nanofirele 1 pot avea diametrul cuprins
37 între 1 nm și 100 nm, iar lungimea lor poate fi cuprinsă între 250 nm și 10 μ m. Distanța dintre
nanofirele 1 poate fi cuprinsă între 100 nm și 5 μ m, de preferință între 100 nm și 200 nm.
39 Secțiunea nanofirelor 1 poate avea orice formă geometrică. De asemenea, nanofirele 1 pot
fi pline, ca niște nanobare, sau pot fi de tip nanotub, în sensul că sunt goale în interior.

41 Ca material pentru nanofirele 1 poate fi utilizat orice material dielectric, semiconductor
sau conductor, care poate forma nanofire de dimensiunea dorită.

43 Substratul 2 poate fi din orice material pe care se pot depune nanofirele 1 dorite.
Poate fi plan sau curbat, important fiind ca rugozitatea sa să fie foarte mică, sub 50 nm. De
45 asemenea, suprafața sa trebuie să fie cât mai netedă, fără vârfuri.

Mediul 3 poate fi un lichid dielectric sau un gaz cu presiunea cuprinsă între 10^{-12} Torr
47 și 10 atm, precum și plasmă cu un grad de ionizare cuprins între 10^{-10} și 1.

RO 125565 B1

Variația indicelui de refracție poate fi determinată/măsurată prin mai multe metode. 1
O metodă este cea refractometrică, materialul fiind sub forma unui strat subțire, așezat pe
substratul **2**. În acest caz, se pot aplica metodele uzuale de determinare a indicilor de 3
refracție în straturi subțiri. De asemenea, se poate folosi metoda interferometrică. O altă
metodă utilizabilă este cea conoscopică, prin transmisie sau prin reflexie. Deoarece toate 5
aceste metode sunt descrise în literatura de specialitate și sunt în sine cunoscute, nu vom
aprofunda aceste aspecte aici. Bibliografia oferă informațiile necesare. 7

Acest tip de material poate avea diferite aplicații, dintre care menționăm câteva.

Prima aplicație se referă la detectarea și măsurarea gradientului de câmp electric, 9
câmp ce poate fi constant sau variabil în timp. Modul de aplicare este evident și a fost expli-
cat mai sus, atunci când a fost descris mecanismul de comportare al acestui material atunci 11
când se aplică asupra lui un câmp electric de gradient nenul. A doua aplicație se referă la
afișajul color. În acest caz, lungimea de undă reflectată de stratul subțire format de acest 13
material depinde de grosimea și de indicele de refracție ale materialului. Aplicarea câmpului
electric modifică indicele de refracție, dar și grosimea materialului, ceea ce face ca lungimea 15
de undă corespunzătoare reflexiei maxime să varieze față de cazul când câmpul electric nu
este aplicat. Aceasta face ca, în lumină albă, să apară o variație de culoare a stratului. A 17
treia aplicație se referă la detectarea vibrațiilor, detectare făcută prin mecanismul prezentat
mai sus, referitor la efectul piezooptic. 19

Ca o concluzie a celor menționate, referitor la mecanismele de obținere a efectului
electrooptic, putem afirma faptul că acest material are un comportament, în câmp electric, 21
asemănător cristalelor lichide, cu deosebirea că structura de material este alta. Mecanismele,
cum ar fi reorientarea moleculară, în cazul cristalelor lichide, respectiv, a nanofirelor **1**, în cazul 23
acestui material, sunt însă foarte asemănătoare. De asemenea, față de cristalele lichide, acest
material are avantajul că poate lucra pe o gamă extrem de largă de temperaturi, nefiind legat 25
de o anumită structură/fază structurală care există pe un domeniu redus de temperatură.

În continuare prezentăm exemple referitoare la structura acestui material și ale 27
aplicațiilor sale.

Astfel, într-una dintre situații, nanofirele **1** sunt formate din nanotuburi de Carbon cu 29
diametrul de 60 nm și lungimea de 1 μm , așezate conform unei rețele pătrate pe substratul **2**
din Siliciu semiizolator, distanța dintre nanofire fiind de 100 nm. 31

Într-o altă situație, nanofirele **1** sunt formate din Aur, parametrii geometrici fiind ca mai 33
sus. Într-o altă situație, nanofirele **1** sunt realizate din Siliciu. Într-o altă situație, nanofirele **1**
sunt realizate dintr-un material izolator, cum ar fi sticla sau un oxid metalic cu bandă interzisă 35
mare. În toate aceste situații, nanofirele pot fi pline în interior sau pot fi goale în interior.

Substratul **2** poate fi din metal, de exemplu, un strat subțire de Aur sau de Cupru, 37
semiconductor cum ar fi, de exemplu, Siliciu sau GaAs, sau izolator, cum ar fi, de exemplu,
sticla, sau un oxid metalic cu bandă interzisă mare.

Mediul **3** aflat între nanofirele **1** poate fi apă distilată. Într-o altă situație, mediul **3** poate 39
fi un dielectric de tip organic sau anorganic, cum ar fi acetona, glicerina, hexanul sau,
respectiv, uleiul siliconic sau uleiul de transformator. De asemenea, mediul **3** poate fi aer aflat 41
la presiune atmosferică normală, sau plasmă de argon cu un grad de ionizare egal cu 0,5.

Ca exemple de aplicații, menționăm măsurarea gradientului câmpului electric folosind 43
o arie ca cele exemplificate mai sus. De asemenea, menționăm o arie de afișare color, folosind
o arie ca cele exemplificate mai sus. Mai menționăm un dispozitiv de vizualizare a vibrațiilor 45
mecanice, folosind o arie ca cele exemplificate mai sus

RO 125565 B1

Revendicări

1

3 1. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, **caracterizat prin aceea că**
este format dintr-o arie de nanofire (1) așezate uniform și perpendicular, respectiv, înclinate
5 la un anumit unghi pe un substrat (2), între nanofire (1) aflându-se mediul (3) de tip lichid,
gaz sau plasmă, distanța dintre nanofire (1) fiind mai mică decât lungimea de undă a luminii
7 folosite la interogarea materialului, orientarea și mărimea axelor indicatricii optice depinzând
de poziția și distanța dintre nanofire (1), unghiul nanofirelor (1) față de substrat (2), precum
9 și distanța dintre nanofire (1) putând fi variate cu ajutorul unui câmp electric având gradient
nenul, variația acestui unghi și a distanței dintre nanofire (1) conducând la variația orientării
11 și mărimii axelor indicatricii optice ale materialului, câmpul electric aplicat putând fi constant
sau variabil în timp.

13 2. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracte-**
rizat prin aceea că nanofirele (1) sunt realizate din materiale conductoare, semiconductoare
15 sau izolatoare, alegerea unuia sau altuia dintre aceste tipuri de materiale făcându-se în funcție
de proprietățile electrooptice și de dispersia optică pe care trebuie să le prezinte materialul
17 nanostructurat și, respectiv, în funcție de spectrul luminii utilizate la iluminarea acestui
material.

19 3. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracte-**
rizat prin aceea că substratul (2) este conductor, semiconductor sau dielectric.

21 4. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracte-**
rizat prin aceea că mediul (3) este un lichid transparent la lungimea de undă a luminii folosite
23 la citirea efectului electrooptic, și care nu reacționează la întuneric și/sau la lumină cu
nanofirele (1).

25 5. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracte-**
rizat prin aceea că mediul (3) este un gaz cu presiunea cuprinsă între 10^{-12} Torr și 10 atm,
27 transparent la lungimea de undă a luminii folosite la citirea efectului electrooptic, și care nu
reacționează la întuneric și/sau la lumină cu nanofirele (1).

29 6. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracte-**
rizat prin aceea că mediul (3) este o plasmă cu un grad de ionizare cuprins între 10^{-10} și 1,
31 transparentă la lungimea de undă a luminii folosite la citirea efectului electrooptic, și care nu
reacționează la întuneric și/sau la lumină cu nanofirele (1).

33 7. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracte-**
rizat prin aceea că diametrul nanofirelor (1) este cuprins între 1 nm și 100 nm, lungimea lor
35 este cuprinsă între 250 nm și 10 μ m, distanța dintre ele este cuprinsă între 100 nm și 5 μ m,
de preferință între 100 nm și 200 nm, nanofirele (1) putând fi pline, ca niște nanobare, sau
37 pot fi de tip nanotub, goale în interior.

39 8. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracte-**
rizat prin aceea că nanofirele (1) sunt așezate pe substrat (2) în mod ordonat sau dezordonat/
41 aleator, dar respectând în fiecare dintre situații cerința ca diametrul nanofirelor și distanța
dintre acestea să fie mai mici decât lungimea de undă a luminii folosite la determinarea
43 variației de indice de refracție a materialului, respectiv, nanofirele (1) să fie așezate pe
substrat (2) sub forma diferitelor figuri geometrice, precum spirale sau orice alte figuri geo-
45 metrice, aceste figuri având dimensiuni de câțiva microni sau, în alte situații, mai mici decât
lungimea de undă a luminii utilizate pentru interogare materialului, și repetându-se în mod
periodic sau neperiodic de-a lungul celor două axe paralele cu substratul (2).

RO 125565 B1

9. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** efectul electrooptic devine maxim ca mărime atunci când frecvența câmpului electric aplicat este egală cu frecvența de rezonanță mecanică a nanofirelor (1). 1
3
10. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă efect piezooptic în regim variabil, indicele de refracție al materialului după cele două direcții ortogonale paralele cu substratul (2) variind atunci când materialul este supus unor vibrații periodice sau neperiodice în timp, efectul fiind maxim atunci când frecvența vibrațiilor este egală cu frecvența de rezonanță mecanică a nanofirelor (1). 5
7
11. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se aplică la detectarea și măsurarea gradientului câmpului electric, acest câmp electric putând fi constant sau variabil în timp. 9
11
12. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este aplicat ca element de afișare color, lungimea de undă reflectată interferențial depinzând atât de grosimea stratului în absența, respectiv, în prezența câmpului electric, cât și de indicii de refracție în absența și, respectiv, în prezența câmpului electric, precum și de unghiul de incidență al fasciculului de lumină reflectat pe material. 13
15
13. Material nanostructurat, cu proprietăți electrooptice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se aplică la detectarea vibrațiilor, detecția făcându-se prin măsurarea variației indicelui de refracție al materialului. 17
19

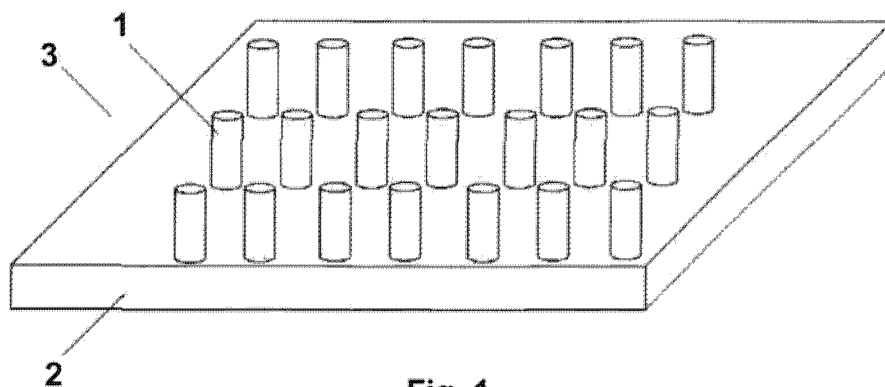


Fig. 1

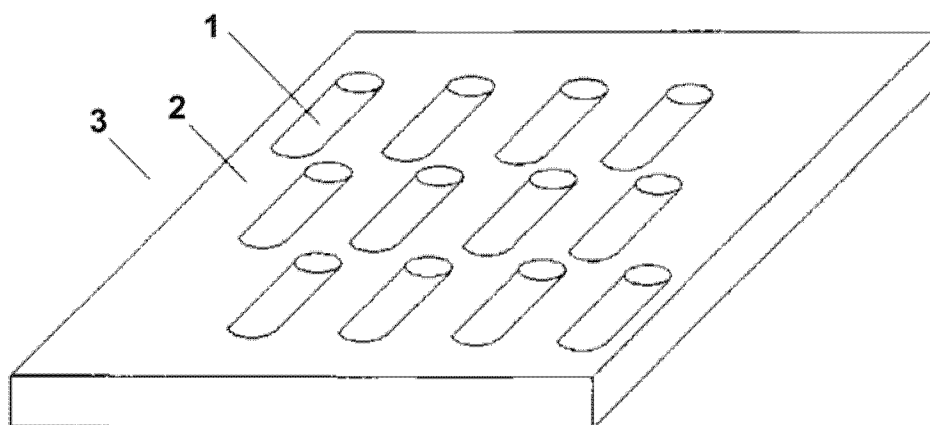


Fig. 2

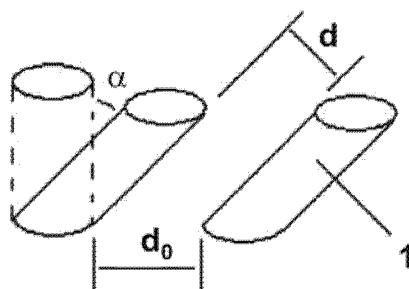


Fig. 3

