



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00806**

(22) Data de depozit: **13.11.2012**

(41) Data publicării cererii:  
**30.05.2014** BOPI nr. 5/2014

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE,  
STR. EROU IANCU NICOLAE NR. 126A,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **MORJAN IULIANA, STR. CĂRĂMIDARII  
DE JOS NR. 1, BL. 76, SC. B, ET. 8, AP. 79,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE DE NANOTUBURI CARBONICE  
PRIN PROCESARE CU LASER CU CO<sub>2</sub> PENTRU APLICAȚII  
ÎN MICROELECTRONICĂ**

(57) Rezumat:

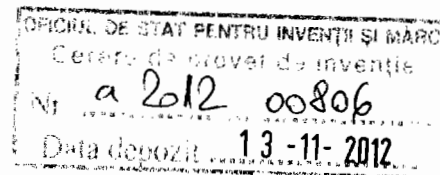
Invenția se referă la un procedeu de obținere de nanotuburi carbonice printr-o metodă de depunere chimică în stare de vapori, indusă cu laser. Depunerea se efectuează pe un substrat constând dintr-o plăcuță de siliciu, amplasată în centrul unei camere de reacție, pe plăcuța de siliciu fiind depuși în prealabil niște electrozi în formă de dinți de fierăstrău, și niște particule catalizatoare, procesul de creștere a nanotuburilor carbonice fiind realizat prin introducerea în camera de reacție a 30 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 180 sccm de NH<sub>3</sub> și 1000 sccm de Ar, gazele având debite controlate cu ajutorul unor

debitmetre masice, electronice, și fiind amestecate, înainte de a fi introduse în camera de reacție, într-un amestecător realizat din inox, produșii de reacție fiind evacuați printr-un sistem în oglindă, în condițiile în care, perpendicular pe plăcuța de siliciu, este aplicat un fascicul laser, puterea laserului fiind de 60 W, iar timpul de lucru fiind de 2 min.

Revendicări: 1

Figuri: 3



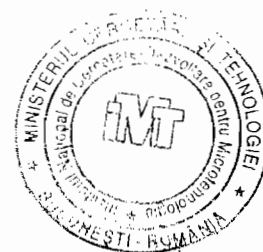
**DESCRIEREA INVENȚIEI****TITLUL INVENȚIEI****PROCEDEU DE OBTINERE DE NANOTUBURI CARBONICE PRIN PROCESARE CU LASER CU CO<sub>2</sub> PENTRU APLICAȚII ÎN MICROELECTRONICĂ****DOMENIUL TEHNIC**

Prezenta invenție se referă la sinteza de nanotuburi carbonice prin metoda de depunere chimică din stare de vapori indusă cu laserul (LCVD). În domeniul foarte actual al nanoștiinței și nanotehnologiilor, unul din obiectivele majore îl constituie posibilitatea producerii de nanomateriale (materiale cu dimensiuni mai mici de 100 nm și ale căror proprietăți depind de dimensiune) cu caracteristici controlate, în cantitate suficientă pentru abordarea de studii fundamentale (în chimie, magnetism, chimia pământului, astrofizică, sisteme ecologice) și în vederea unor aplicații industriale (nanotehnologii, metalurgie, chimia catalizatorilor, biologie, industria aeronautică, militară, electronică).

Tranziția de la scară micro la nano este însoțită de o serie de modificări ale proprietăților fizico-chimice în principal datorită raportului mare dintre aria suprafeței și volum. Acestea explică interesul deosebit al cercetătorilor pentru domeniul nanomaterialelor dar și al utilizatorilor industriali care așteaptă materiale cu proprietăți noi sau radical îmbunătățite. Astfel, interesul științific internațional este atât de natură fundamentală cât mai ales tehnologică. Nanotehnologia implică controlul și comportamentul materialelor și proceselor la nivel atomic și molecular.

Domeniul aplicațiilor laserilor ca dispozitive de procesare fină a suprafețelor, depunerea locală de nanostructuri sau filme subțiri din fază gazoasă este un domeniu de mare interes și în dezvoltare paralelă cu interesul crescut pentru obținerea de materiale cu proprietăți noi, interes ce a stimulat cercetările cu privire la dezvoltarea de metode noi de producere a nanostructurilor carbonice.

Nanotuburile carbonice (CNT) constau în tuburi cilindrice alcătuite dintr-un număr finit de pături bidimensionale grafenice. În general există două tipuri distincte de nanotuburi: „singlewall” (SWNT) – tub format dintr-o singură foaie grafenică- și „multiwall” (MWNT)- tub alcătuit din mai multe foi grafenice. Această unică structură înzestrează CNT cu diferite proprietăți superioare, spre exemplu, densitate joasă, stabilitate foarte înaltă, rezistență la încovoiere, o capacitate bună de conducție electrică și termică și o comportare electronică extraordinară (poate fi metalic sau semiconductor depinzând de modul de rulare a straturilor grafenice). Datorită proprietăților excelente, CNT au fost intens studiate și au atras o atenție deosebită în cursul ultimilor ani. Pentru integrarea cu succes la scară largă a noilor microdispozitive este încă o mare provocare dezvoltarea de tehnologii sigure și compatibile care oferă metode bine controlate de sinteză, de caracterizare, manipulare și modificare a proprietăților nanotuburilor.



## STADIUL TEHNICII

Există două grupuri principale de metode de sinteză a CNT: (i) procesele de temperatură ridicată, cum ar fi descărcarea în arc și evaporarea cu laser, în care temperatura de proces poate atinge  $T = 2.000 - 4.000$  °C, și (ii) depunerea chimică din stare de vapori (CVD), procese efectuate la temperaturi mult mai mici: în intervalul 500-1000 °C pentru CVD termică și chiar mai mici pentru CVD activată cu plasmă. În procesele de temperatură înaltă se obțin nanotuburi de mai bună calitate, însă în urma procesului se obține o funingine cu conținut de CNT care trebuie să fie prelucrată ulterior (dispersată, purificată și, în unele cazuri, funcționalizată) înainte de utilizarea acesteia în diferite aplicații. Metodele CVD de temperatură scăzută sunt compatibile cu tehnologiile microelectronice și prin urmare atrag cea mai mare atenție. Este de reținut că procesele activate cu plasmă (PE-CVD) pot promova formarea de mai bună calitate a nanotuburilor la temperaturi mai scăzute, și, astfel, PE-CVD este o tehnologie promițătoare pentru aplicații în microelectronică. Câmpurile electrice construite în plasmă, pot fi, de asemenea, utilizate pentru a oferi o creștere direcțională a nanotuburilor. Studiile asupra mecanismelor de creștere (Moshkalev S.A. et al, *J. Appl. Phys.*, 102, (2007) 044303) și căutarea unor noi metode pentru sinteză, compatibile cu tehnologiile microelectronice, trebuie să continue să ofere un control mai bun asupra proprietăților, localizarea, direcția de creștere și calitatea nanotuburilor.

O calitate mai bună (rezistență electrică mică) este caracteristică nanotuburilor produse prin metode de înaltă temperatură (arc, cu laser), comparativ cu cea convențională CVD termică. În continuare este imperios necesar optimizarea tehnologiilor de creștere și a contactelor cu scopul de a obține rezistențe mai mici ale nanotuburilor și contacte mai bune (în special, contactul direct cu pereții interni).

Studii detaliate ale rezistenței MWCNT în funcție de lungimea nanotuburilor [Moshkalev S.A. et al, *J. Nano Res.*, 3, (2008) 25] au arătat un comportament neliniar pentru tuburile de 1-2 micrometri, în măsurătorile în 2 și 4 puncte, probabil datorită creșterii conductivității în pereții interni cu creșterea lungimii tubului. Datele pot fi interpretate folosind modelul unui nanotub ca o linie de transport rezistiv format din două conductoare paralele liniare [Bourlon B. et al, *Phys. Rev. Lett.*, 93, (2004) 176806].

Deasemenea, dimensiunile particulelor catalizatoare au un rol foarte important în creșterea nanotuburilor. Pentru a demonstra acest lucru Nerushev și colaboratorii [Nerushev O.A. et al, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4185] au realizat un studiu în care au folosit drept catalizator fierul. Experimentele au fost realizate pe substraturi de siliciu pe care s-au depus filme de fier cu grosimi cuprinse între 0.5-20 nm.

Spre deosebire de tehnicile convenționale, metoda LCVD prezintă un potențial ridicat prin localizarea spotului laser de iradiere (generator de reacții chimice induse) pe domenii înguste și de forme geometrice variate.

În tehnica LCVD (când radiația laser este perpendiculară pe substrat) zona de difuzie este centrată în jurul spotului laser focalizat. Această zonă este ca o sursă punctuală care permite o difuzie tridimensională pentru gazele care difuzează dinspre și înspre zona de reacție.

Aceste localizări duc și la un control spațio-temporal al procesului de reacție și deci un control și o reproductibilitate ridicată în raport cu tehnica CVD termică clasică.

Un alt avantaj al LCVD asupra CVD este abilitatea de a genera tipare de depunere fără a fi folosită tehnica de litografiere, care rezultă tocmai din localizarea depunerii. Creșterea nanotuburilor prin LCVD utilizează în principal metoda catalizatorului plutitor. Aceasta constă



în introducerea simultană a precursorilor necesari formării atât a catalizatorilor cât și a nanotuburilor carbonice, reducând astfel plaja de control a creșterii CNT atât din punct de vedere al densității sau/și geometriei, cât și al preparării controlate a particulelor catalizatoare (natura lor chimică, formă, mărime, dispersie, etc).

În cazul folosirii unui substrat catalizator există posibilitatea selectării catalizatorului dorit dintr-o plajă largă de nanomateriale care pot diferi atât prin natura lor chimică cât și prin dimensiune, dispersabilitate și cristalinitate. Prin controlarea dimensiunilor particulelor catalizatoare, precum și a parametrilor de proces (presiune, temperatură, flux de gaze) se controlează creșterea de SWNT sau/și MWNT de diferite morfologii, deasemenea diametrul și lungimea acestora. Se pot obține MWNT atât cu pereți drepți, tip bambus cât și de formă elicoidală.

Prin substituirea atomilor de carbon cu dopanți de azot, proprietățile electrice și structurale ale nanotuburilor de carbon se modifică, dobândind caracteristici specifice structurilor de tip bambus. Este de interes deosebit sinteza nanotuburilor de carbon dopate cu azot, deoarece acestea sunt de așteptat să fie metalice, independent de diametrul și chiralitatea tuburilor. Acest lucru este motivat de predicția teoretică a existenței unor structuri tubulare stabile. Astfel, pentru includerea atomilor de azot în nanotuburile de carbon au fost făcute diferite abordări, inclusiv depunere prin pulverizare în regim magnetron, piroliza produselor chimice organice bogate în azot, și descărcare în arc în atmosfera de azot. Dar nanotuburile sintetizate sunt încă departe de stoechiometrica nitruă de carbon CN. Solubilitatea azotului în straturile de grafit este raportată a fi 5 at. % în cele mai multe amestecuri de nanotuburi de carbon dopate cu azot. Cu toate acestea, nanotuburi cu conținut ridicat de azot, de 10-19 at.%, au fost de asemenea identificate și unele nanodomenii pot conține concentrația de azot până la 30 at. %. Chiar și la nivel scăzut de dopaj, aceste nanotuburi prezintă deja proprietăți electronice și structurale diferite.

#### PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENȚIA O REZOLVĂ

În fabricarea de dispozitive electronice la scală nanometrică, manipularea nanotuburilor este dificil de realizat. Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de nanotuburi carbonice direct în zona dintre doi electrozi depuși pe plăcuțele de Si/SiO<sub>2</sub>. În plus, temperatura de creștere a nanotuburilor carbonice este suficient de mică permițând obținerea acestora inclusiv pe electrozi care au temperatura de topire relativ joasă (în domeniu 300-450 °C) în mai puțin de 2 minute.

#### EXPUNEREA INVENȚIEI

Principalele componente ale instalației LCVD (Fig.1) sunt camera de reacție, sursa de radiație laser, sistemul de amestec de gaze și zona de evacuare a gazelor. Această instalație constă în mod esențial dintr-un reactor în flux, care este supus vidării prin intermediul unei pompe mecanice și un laser cu CO<sub>2</sub> cu funcționare în undă continuă, care emite la lungimea de undă  $\lambda=10.6 \mu m$  (944 cm<sup>-1</sup>). Substratul pe care se efectuează depunerea și care constă dintr-o plăcuță de siliciu de 1 cm<sup>2</sup>, a fost montat pe un suport în centrul reactorului în flux. Fasciculul laser este direcționat perpendicular pe substratul de Si/SiO<sub>2</sub> pe care se depun în prealabil nanoparticulele catalizatoare, păstrându-se o configurație transversală în raport cu curgerea gazelor de-a lungul substratului. Geometria de iradiere perpendiculară, aleasă pentru instalația de



creștere de nanotuburi carbonice, se bazează pe analiza proceselor pirolitice ce au loc la suprafața substratului iradiat. Un flux de argon este folosit pentru curățarea continuă și evitarea contaminării ferestrei transparente la radiația laserului cu CO<sub>2</sub>, pe unde se direcționează intrarea fasciculului în camera de reacție. Alegerea precursorului (materie primă pentru eliberarea atomilor de carbon și creșterea nanotubului), afectează atât procesul de creștere cât și structura nanotubului. Hidrocarburi nesaturate cum este acetilena, produc randamente mai mari și rate de depunere mai importante față de gazele saturate (de exemplu, de 100 ori mai mare decât etilena). Principalele moduri fundamentale de vibrație ale moleculei de acetilenă:  $\nu_1=3374\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2=1974\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=3287\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4=612\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_5=729\text{ cm}^{-1}$  sunt departe de linia de emisie a laserului CO<sub>2</sub> de la 10.6  $\mu\text{m}$  (944  $\text{cm}^{-1}$ ) și pentru acest lucru se introduce în amestecul reactiv gazos un sensibilizator, un agent de transfer energetic, care absoarbe radiația laser și transferă energia absorbită, prin coliziuni, celorlalte molecule. Sensibilizatorii cunoscuți ce prezintă absorbție pentru radiația laserului cu CO<sub>2</sub> sunt: etilena, hexafluorura de sulf și amoniacul.

O particularitate importantă a geometriei de iradiere LCVD o constituie modul de introducere și respectiv evacuare a gazelor. Fluxul de gaze reactante pătrunde în camera de reacție printr-o duză rectangulară, creându-se un flux de gaz paralel și apropiat substratului de Si. Evacuarea produșilor gazoși de reacție este realizat printr-un sistem în oglindă cu cel de introducere a gazelor reactive. Astfel se asigură:

1. o excitare laser eficientă a moleculelor situate într-un volum localizat, delimitat pe de-o parte de dimensiunea fasciculului laser și pe de-altă parte de dimensiunea geometrică a fluxului de gaz paralel cu suprafața
2. o curgere dinamică a produșilor de reacție datorită gradientului de presiune creat între intrarea gazelor în instalație și pompa de vid preliminar, precum și a presiunii exercitate de Ar introdus pentru curățarea ferestrei de NaCl, poziționată în partea superioară a celulei de reacție. Această particularitate permite în primul rând o înprospătare rapidă a gazului reactant, precum și un volum mic de reacție.

O apertură cu geometrie variabilă controlează densitatea de putere în zona de expunere și elimină posibilitatea unor reflexii ale fasciculului în direcții necontrolate. Camera de reacție este montată pe un sistem mecanic de deplasare xyz, care permite poziționarea fasciculului laser focalizat în punctul dorit. În plus, sistemul este prevăzut cu 2 ferestre orizontale pentru vizualizare.

În vederea orientării nanotuburilor formate prin sinteza LCVD și creării unei punți între electrozii de Au s-au realizat: 1) un sistem format din placa de Si/SiO<sub>2</sub> de 1  $\text{cm}^2$  pe care au fost depuși electrozi din Au cu structură zimțată (tip fierăstrău) la anumite distanțe, de ordinul zecilor de microni (Fig.3). Aceste plăcuțe au fost montate pe suporturi de sticlă de 2  $\text{cm}^2$  și pe care s-au realizat 2 contacte electrice prevăzute cu sisteme de conectare la trecerea etanșă (cu care a fost prevăzută celula de creștere a CNT în sistemul LCVD); 2) un circuit electric extern în care au fost întreconectate următoarele: a) sursa de alimentare stabilizată în tensiune și reglabilă, stabilindu-se un palier de tensiune cuprins între 0 și 1 V, iar o rezistență de 10 M $\Omega$  fiind folosită ca protecție, limitând curentul atunci când se creează puntea de nanotuburi între electrozii de Au; b) un voltmetru, conectat în paralel cu rezistența, având rolul de a indica momentul realizării punții de nanotuburi.

## PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENȚIEI ÎN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Avantajele acestei invenții sunt următoarele:



1. Se obțin nanotuburi carbonice cu pereți multipli (MWNT) cu lungimi  $> 500 \mu\text{m}$  într-un timp relativ scurt (2 minute).
2. Există posibilitatea selectării catalizatorului dorit dintr-o plajă largă de nanomateriale care pot diferi atât prin natura lor chimică cât și dimensiune, dispersabilitate și cristalinitate.
3. Suprafața de creștere a nanotuburilor carbonice este bine delimitată și poate fi variată, aceasta depinzând pe de-o parte de suprafața de depunere a materialului catalizator și pe de altă parte de dimensiunea fasciculului laser.
4. Grosimea nanotuburilor poate fi controlată prin natura gazelor precursorare și debitele de gaz introduse.
5. Metoda propusă asigură reproductibilitatea necesară în cazul unei aplicații industriale, datorită controlului riguros al parametrilor de proces (debitele de gaze sunt controlate prin controloare de debite masice, presiunea este controlată cu un sistem de măsurare și stabilizare constantă cu ajutorul unui baratron, puterea laser este controlată și monitorizată cu ajutorul unui sistem optic în timp real).

## PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

### FIG.1. SCHEMA STRUCTURALĂ BLOC.

Prezintă cele mai importante sisteme componente ținând cont atât de succesiunea lor temporală cât și de ordinea tehnologică în care acestea sunt operaționale:

a) Sistemul optic care cuprinde:

- sistemul de generare a fasciculului,
- sistemul de prelucrare-transport fascicul și reglare densitate de putere,
- sistemul de vizualizare a zonei de procesare,
- sistemul de control a duratei de expunere.

b) Sistemele preprocesare cuprind:

- sistemul de alimentare-control masic de gaze,
- sistemul de poziționare cu mare precizie a celulei de reacție, care permite poziționarea fasciculului laser focalizat în punctul dorit,
- sistemul de preprocesare suport,
- sistemul de măsură și control al presiunii.

c) Sistemele postprocesare cuprind:

- sistemul de evacuare gaze,
- sistemul de evacuare suport.

### FIG.2. MODELAREA ZONEI DE REACȚIE

Prezintă principalele elemente care participă la realizarea sintezei de nanotuburi. Se identifică injectorul de gaze reactive, fluxul de gaze paralel și apropiat suportului format din placuța de Si/SiO<sub>2</sub> pe care au fost depuși electrozii și nanoparticulele catalizatoare, colectorul de evacuare a gazelor, fasciculul laser incident care are caracteristicile spațiale și temporale foarte bine determinate și controlate. Poziția lor este bine precizată și arată zona de creștere a nanotuburilor, respectiv între electrozii componentelor microelectronice.



### FIG. 3. DETALIU CONSTRUCTIV PRIVIND FORMA ELECTROZILOR

Prezintă configurația laturilor active ale electrozilor, care au formă zimțată, tip fierăstrău.

### PREZENTAREA ÎN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE

Realizarea procedurii de obținere de nanotuburi carbonice prin procesare cu laser cu CO<sub>2</sub> pentru aplicații în microelectronică se poate realiza urmărind îndeplinirea condițiilor pentru iradiere ce sunt asigurate de cele 3 grupuri principale de sisteme prezentate în Fig. 1: sistemul optic, sistemele preprocesare și sistemele postprocesare.

Sistemul de generare a fascicului trebuie să asigure o limită minimă de putere de 400 W în undă continuă sau cu o frecvență de pulsuri mai mare de 20 kHz, cu o structură modală TEM<sub>00</sub> pentru asigurarea omogenității transversale a fascicului. Sistemul de prelucrare-transport fascicul și reglare a densității de putere este compus din elemente optice reflective și transmissive, pasive și active, urmărind o combinație optimă pentru obținerea condițiilor tehnologice propuse. Pentru poziționarea fascicului laser, înainte de iradiere, se face o prealinieră cu un sistem de vizualizare reflexiv. Obturatorul controlează prin excludere cele două sisteme: de vizualizare și de procesare.

Din etapa de preprocesare fac parte următoarele: particule de Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu diametru mediu de 5 nm se stabilizează în acid oleic și se suspendă în toluen (20g/l). Din această soluție se picură 2.4 μl (cu ajutorul unei micropipete reglabile) între electrozi din Au cu structură zimțată (tip fierăstrău) (Fig.3) depuși pe plăcuțele de Si/SiO<sub>2</sub>. Înainte de creșterea propriu-zisă a nanotuburilor, proba este supusă unui procedeu de etching astfel: în camera de reacție se introduc 180 sccm de NH<sub>3</sub> și 1000 sccm de Ar la presiunea de 450 mbar, puterea laserului cu CO<sub>2</sub> pentru etching fiind 65 W. Fasciculul laser este direcționat perpendicular pe substratul de Si (Fig.2) prin intermediul unei oglinzi, păstrându-se o configurație transversală (în raport cu curgerea gazelor de-a lungul substratului). Deasemenea fasciculul se focalizează, cu ajutorul unei lentile de ZnSe cu distanța focală de 300 mm, pata focală fiind Φ=5 mm. Acest procedeu de etching se realizează timp de 1 minut pentru a îndepărta stratul oxidic format pe suprafața particulelor pe bază de Fe și a facilita procesul de nucleație.

Procesul de creștere a nanotuburilor carbonice se realizează prin introducerea în camera de reacție a 30 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 180 sccm de NH<sub>3</sub> și 1000 sccm de Ar la fereastra de NaCl. Gazele cu debite controlate cu ajutorul unor debitmetre masice, electronice, sunt amestecate într-un amestecător realizat din inox și ghidate către camera de reacție. Fluxul de gaze reactante pătrunde în camera de reacție printr-o duză rectangulară iar produsii de reacție sunt evacuați printr-un sistem în oglindă. Aceasta configurație crează un flux de gaz paralel și apropiat substratului de Si (Fig. 2). Puterea laser este de 60 W. Timpul de lucru este de 2 minute.

Evacuarea gazelor rezultate în timpul procesului, din etapa postprocesare, se face cu ajutorul unei pompe de vid preliminar și sunt reținute într-o trapă răcită cu azot lichid. Probele au fost caracterizate prin spectroscopie Raman, spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS), microscopie electronică prin transmisie (TEM) și de baleiaj (SEM) astfel dovedindu-se existența nanotuburilor carbonice dopate cu azot precum și eficiența metodei LCVD în sinteza acestui tip de nanostructuri.





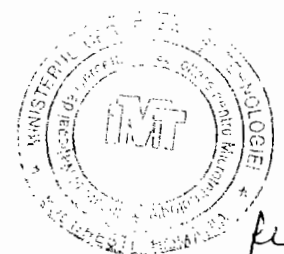
## MODUL ÎN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Integrarea în paralel a nanotuburilor carbonice în matrice de electrozi prefabricați se poate realiza într-o singură etapă în procesul de creștere in-situ. Tehnica bazată pe laser promite o abordare de încredere și scalabilă pentru a realiza sisteme electronice bazate pe nanotuburi carbonice.

Datorită zonei de reacție mici și a gradientului mare de temperatură folosite în LCVD, condițiile de depunere și materialele rezultate pot fi foarte diferite de cele din CVD termică. Metoda de depunere chimică din stare de vapori indusă cu laserul propusă în acest brevet are potențialul de a depăși dezavantajele asociate cu tehnicile convenționale CVD. Tehnica LCVD, în general, are mai multe avantaje importante incluzând rate de depunere ridicate de obicei de 100-1000 de ori mai mari decât ratele maxime obținute prin tehnicile CVD, care este favorabilă pentru producția de nanotuburi de carbon la scală mare. În al doilea rând se observă deteriorări minime ale substratului și ale nanotuburilor, datorită încălzirii extrem de localizate, a excelenței rezoluției spațiale și de control a procesului. În al treilea rând, temperaturile implicate în procesările chimice cu laserul sunt, în general, mai mari decât cele din procesele convenționale și sunt de așteptat densități mai mici de defecte și un grad mai mare de grafitizare pentru nanotuburile de carbon obținute prin metoda LCVD. În plus, această metodă are capacitatea de a realiza rețele de nanotuburi carbonice și modele (tipare) de creștere, prin depunere în zona selectată.

În metoda LCVD pirolitică, un fascicul laser este utilizat pentru a crea la nivel local un punct fierbinte pe suprafața substratului. Depunerea chimică din vapori are loc la interfața gaz-substrat atunci când moleculele reactante primesc suficientă energie și pirolizează pe suprafața substratului, ulterior formându-se materialele dorite. În cazul creșterii nanotuburilor de carbon prin LCVD, nanoparticulele metalice de pe substrat sunt încălzite fie prin iradierea directă cu laserul, fie prin transmiterea energiei termice din substratul fierbinte. Acest lucru conduce la sinteza de nanotuburi prin mecanisme de creștere similare celor din tehnicile convenționale CVD.

Dezavantajele asociate cu tehnicile anterioare LCVD includ: (1) incapacitatea de a controla dimensiunea particulelor metalice catalizatoare, și (2) dificultățile asociate cu controlul reacțiilor din fază gazoasă induse cu laserul, care complică producția la scală mare și poate scădea calitatea nanotuburilor prin contaminarea fazei gazoase. În plus, pentru pregătirea CNT orientate este necesar a se porni de la suprafețe plane bine definite și a se controla selectivitatea carbonului, geometria, densitatea de CNT cât și conductivitatea electrică de la interfața cu substratul. Densitatea și dimensiunea nanoparticulelor metalice catalitice depuse anterior pe substrat determină în cea mai mare parte densitatea și mărimea ulterioară a CNT. Una dintre principalele provocări în pregătirea dispozitivelor bazate pe CNT se adresează particulelor catalitice de dimensiuni controlate într-o locație controlată. Multe dintre tehnicile de pregătire și de dispersie a nanoparticulelor catalitice au fost descrise în literatura de specialitate, incluzând cele de imprimare, depunere electrochimică, metodele de pulverizare și evaporare.





## REVENDICARE

Procedeu de obținere de nanotuburi carbonice prin procesare cu laser cu CO<sub>2</sub>, cu funcționare în undă continuă ( $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ ), pentru aplicații în microelectronică, plecând de la nanoparticule catalizatoare pe bază de Fe, **caracterizat prin aceea că**, asigură reproductibilitate datorită controlului riguros al tuturor parametrilor implicați în proces (puterea laser, presiune, debitele gazelor introduse Ar, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>), suprafața de creștere a nanotuburilor carbonice este bine delimitată (depinde de suprafața de depunere a materialului catalizator și pe de alta parte de dimensiunea fasciculului laser), temperatură relativ scăzută ce permite obținerea nanotuburilor inclusiv pe electrozi care au temperatura de topire relativ joasă (în domeniul 300-450 °C) în mai puțin de 2 minute.



*Handwritten signature*

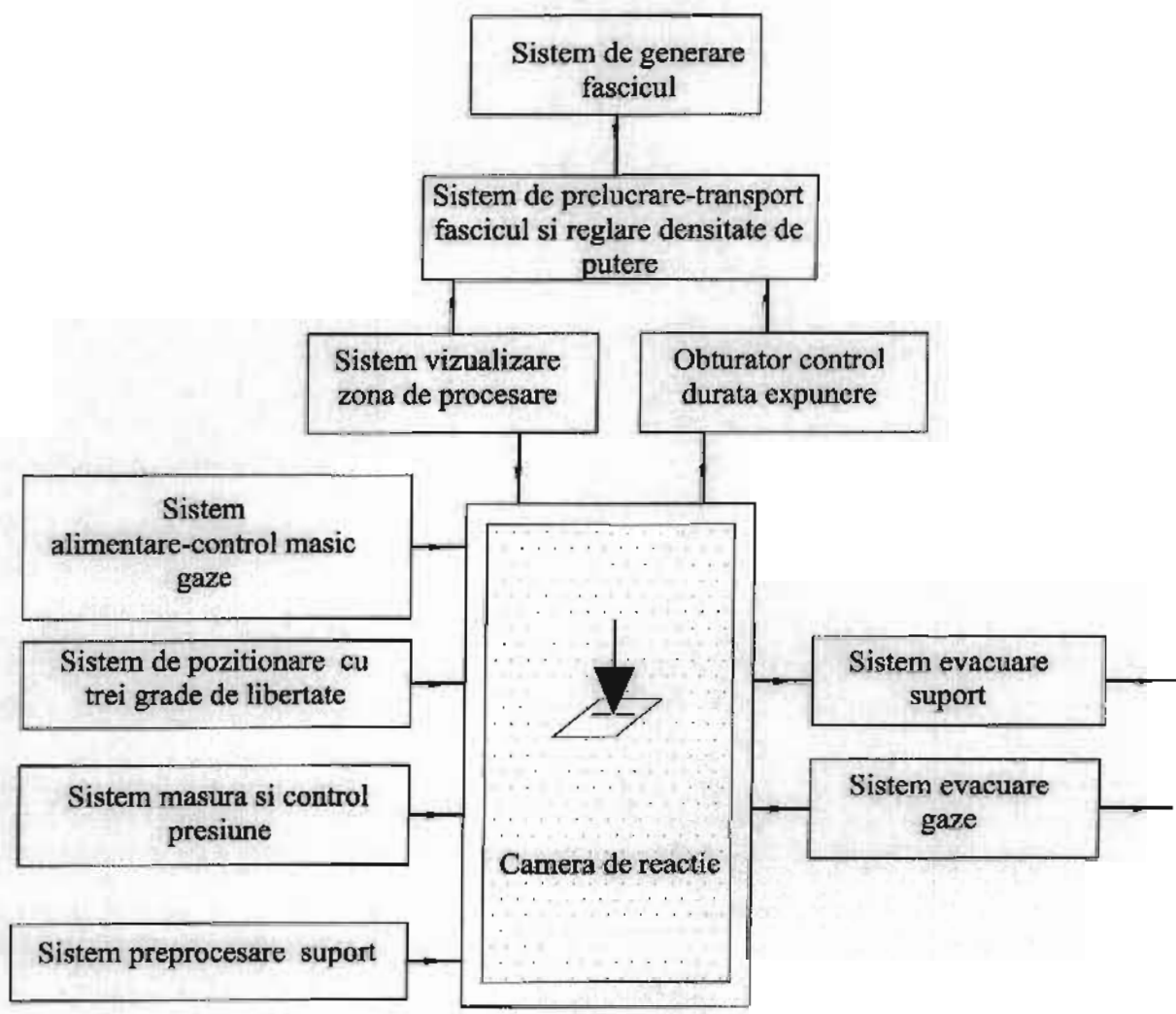


FIG.1. SCHEMA STRUCTURALĂ BLOC



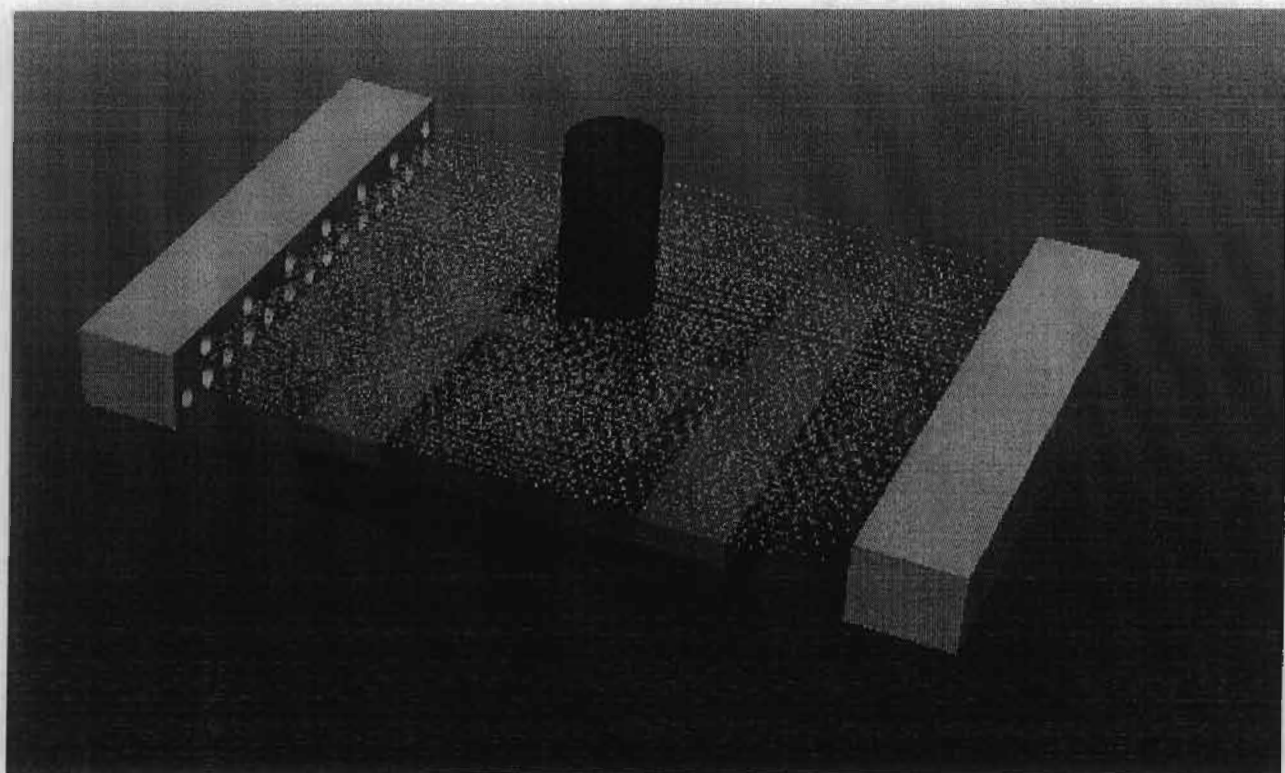


FIG.2. MODELAREA ZONEI DE REACȚIE



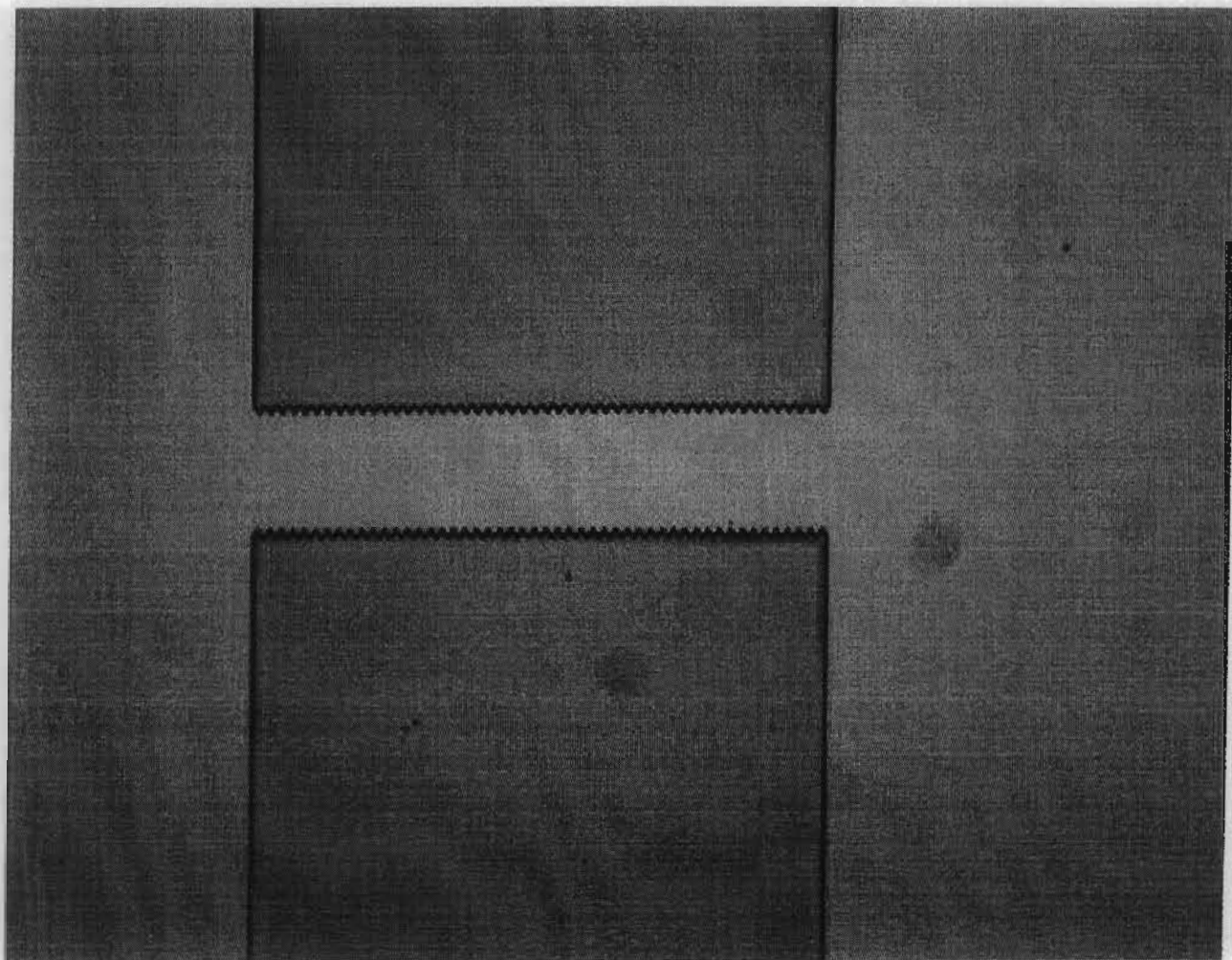


FIG. 3. DETALIU CONSTRUCTIV PRIVIND FORMA ELECTROZILOR

