



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2004 00930**

(22) Data de depozit: **25/10/2004**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/08/2014 BOPI nr. **8/2014**

(73) Titular:
• **TEODORESCU CRISTIAN MIHAIL,**
ALEEA CÂMPUL CU FLORI NR.10, BL. A48,
SC.D, ET.3, AP.55, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **TEODORESCU CRISTIAN MIHAIL,**
ALEEA CÂMPUL CU FLORI NR.10, BL. A48,
SC.D, ET.3, AP.55, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 98/31045 A2

(54) **CUPTOR CU ÎNCĂLZIRE DIRECTĂ REZISTIVĂ PENTRU
PRODUCEREA DE NANOPARTICULE**



RO 129723 B1

1 Prezenta invenție se referă la un cuptor cu încălzire directă, rezistivă, pentru produ-
cerea de nanoparticule, folosit în procedeul pentru depunerea de straturi subțiri sub vid.

3 Depunerea de straturi subțiri sub vid este un procedeu din ce în ce mai aplicat atât
5 pentru studii fundamentale, cât și cu scopuri aplicative. Printre procedeele de obținere a stratu-
rurilor subțiri, evaporarea oferă avantajul unui ridicat control al structurii și omogenității stratu-
7 rurilor depuse. În general, evaporatoarele (celulele Knudsen) folosite în acest scop sunt con-
stituite dintr-un corp izolant (ceramică, nitrura de bor etc.), încălzit printr-un filament. Se mai
9 utilizează și evaporarea prin bombardament electronic, în care materialul de evaporat (de
regulă, metal) este bombardat cu electroni produși de un filament, accelerați de o înaltă ten-
siune. Cele două procedee enunțate oferă câteva dezavantaje, dintre care:

11 pentru celulele Knudsen:

- inerție termică ridicată;
13 - necesitatea de a se folosi piese ceramice complicate, cu creșterea implicită a
costului;

15 - limitare a temperaturii maxime accesibile (1000...1200°K);

pentru evaporatoarele cu bombardament electronic:

17 - probleme de stabilitate: materialul de evaporat se consumă pe măsura evaporării,
și aceasta influențează geometria dispozitivului și, implicit, puterea disipată în material prin
19 bombardament electronic;

- necesitatea de a se utiliza surse de alimentare de înaltă tensiune (câțiva kV) și
21 curent relativ ridicat (sute de mA);

- risc de descărcări, clacaje etc.

23 Studiul fizicii și chimiei nanoparticulelor, ca și explorarea aplicațiilor lor tehnologice
în electronică, spintronică, senzori, biologie, medicină etc. a luat o amploare considerabilă
25 de la mijlocul anilor '80 încoace. În ciuda acestui fapt, în momentul de față nu este accesibilă.
Cercetările în vederea obținerii și perfecționării unei astfel de surse sunt mai degrabă dispa-
27 rate, și fiecare echipă de cercetare "se descurcă cu mijloacele de bord", punând la punct o
tehnică specifică și cu spectru mai degrabă restrâns de aplicabilitate, pentru obținerea tipului
29 de nanoparticule dorit. În ciuda rezultatelor remarcabile obținute în aceste grupuri, transferul
de tehnologie spre un eventual producător al unui asemenea dispozitiv este cvasiinexistent.
31 Un lucru extrem de important este faptul că marea majoritate a cercetărilor actuale în
domeniul fizicii și chimiei nanoparticulelor și agregatelor se limitează la nanoparticule și agre-
33 gate obținute în mod "miraculos", utilizând anumite configurații specifice. Puține studii actuale
pornesc în mod efectiv cu nanoparticule de dimensiuni și, eventual, structură preformate,
35 definite în mod explicit de experimențatori.

Singurul producător care până în prezent a acceptat provocarea de a fabrica o sursă
37 de nanoparticule este firma americană Coltron Research Co. (www.colutron.com), însă sursa
de nanoparticule comercializată are randament scăzut și flux limitat de nanoparticule; de
39 asemenea, parametri de producere sunt greu controlabili. În invenția de față se propune o
sursă de nanoparticule cu parametri controlabili, putând fi utilizată pentru obținerea de
41 nanoparticule cu un spectru larg atât din punct de vedere al legăturilor chimice, cât și al
naturii atomice și al aplicațiilor posibile (agregate metalice, covalente sau ionice, nanoparti-
43 cule magnetice, agregate cu proprietăți de luminescență sau fotochimice, nuclee active
pentru ingineria enzimelor etc.).

45 Utilizatorii potențiali ai unei asemenea surse de nanoparticule aparțin fizico-chimiei
catalizei, studiul legăturilor chimice în nanoparticule libere și impactul lor asupra mediului,
47 sărăcirea stratului de ozon și modalități de a se preveni aceasta, obținerea și prelucrarea cauciucului
sintetic și a altor polimeri, nanoparticule cu aplicații în enzimologie, în optoelectronică,

RO 129723 B1

magneto-electronică, spintronică, memorii de înaltă densitate, producția de nanosenzori și nanoactuatori. Practic, în fiecare laborator european de știința materialelor există cel puțin un grup a cărui activitate este axată pe nanoparticule, deci piața estimată pentru acest tip de sursă este considerabilă.	1 3
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de temperaturi ridicate (peste 2000°K), fără a se folosi surse de alimentare de înaltă tensiune, cu stabilitate ridicată și inerție termică foarte scăzută.	5 7
Cuptorul cu încălzire directă rezistivă, pentru producerea de nanoparticule, folosit în procedeul pentru depunerea de straturi subțiri sub vid, conform invenției, este constituit din:	9
- două tuburi concentrice, prin care se trece un curent de valoare ridicată, pentru încălzirea acestora, tubul interior încălzindu-se considerabil mai puțin decât cel exterior;	11
- un suport de ceramică fixat la o extremitate a celor două tuburi concentrice;	13
- un inel de diametru exterior (d_2) și diametru interior (d_1) prin care se conectează cele două tuburi concentrice la cealaltă extremitate;	15
- un ecran termic suplimentar, pentru creșterea temperaturii atât a tubului exterior, cât și a tubului interior;	17
- un dispozitiv de introducere a gazului tampon (Ar) prin spatele cuptorului, în dispozitiv fiind prevăzută o celulă încălzită, pentru vaporizarea elementelor care sublimază ușor, S, Se, P, As, vapori ce pot fi introduși în gazul tampon împreună cu alte gaze diatomice (N_2 , O_2), printr-un robinet, separat; și	19
- o celulă separată, pentru introducerea în gazul tampon atât a gazelor diatomice, de tipul azot, oxigen, cât și a vaporilor sublimați în scopul producerii de nanoparticule cu stoichiometrie variabilă, de tipul oxizi sau sulfuri de Fe, GaN , P_M , Cd_N , Te_N .	21 23
Conform unui alt aspect al invenției, în scopul selecționării ulterioare a nanoparticulelor ionizate în funcție de dimensiuni, cuptorul mai conține un electrod suplimentar, pentru accelerarea nanoparticulelor.	25
Conform unui alt aspect al invenției, tubul interior se încălzește considerabil mai puțin decât tubul exterior, astfel că tubul exterior este confecționat din inox.	27
Avantajele care decurg din aplicarea invenției sunt:	29
(i) un nou sistem de încălzire rezistivă directă a cuptoarelor pentru evaporarea sub vid. Acest sistem oferă o stabilitate crescută a temperaturii, inerție termică redusă, și evită recurgerea la surse de alimentare de înaltă tensiune;	31
(ii) o sursă de nanoparticule folosind principiul de încălzire sus-menționat și destinarea adiabatică fie a vaporilor încălziți, fie asistată de un gaz tampon. Această sursă de nanoparticule produce atât nanoparticule neutre, cât și nanoparticule ionizate. Nanoparticulele pot fi monoatomice, obținute din materialul încălzit în cuptor, sau poliatomice, obținute în urma reacției vaporilor din cuptor cu molecule introduse în gazul tampon aflat în destindere adiabatică.	33 35 37
Se dă în continuare un exemplu de realizare a cuptorului cu încălzire directă, rezistivă, pentru producerea de nanoparticule, conform invenției, în legătură cu fig. 1...3, ce reprezintă:	39
- fig. 1 - schema de principiu a cuptorului cu încălzire directă, rezistivă, pentru producerea de nanoparticule, conform invenției;	41
- fig. 2 - diagrama temperaturilor în funcție de valoarea curentului la cuptorul conform invenției;	43
- fig. 3 - schema constructivă a cuptorului cu încălzire directă, rezistivă, pentru producerea de nanoparticule, conform invenției.	45
Schema de principiu a cuptorului-evaporator este data în fig. 1. Este vorba de două tuburi 1 și 2 concentrice, de diametre $d_1 = 2r_1$ și $d_2 = 2r_2$, cu pereți foarte subțiri (0,1...0,2 mm), prin care se trece un curent de valoare ridicată. Cele două tuburi 1 și 2 sunt fixate pe un suport 3 de ceramică, la o extremitate, iar la cealaltă extremitate sunt conectate printr-un inel 4 de diametru exterior $\approx d_2$ și diametru interior $\approx d_1$. Valorile tipice constructive pentru un	47 49 51

RO 129723 B1

1 cuptor-evaporator de utilizat în incinte standard de vid înaintat sau ultravid sunt $d_{1,2}$
2 $\approx 10...30$ mm. În condiții standard de funcționare, pierderile energetice cele mai importante
3 sunt prin radiație. La o temperatură de 900°K , un metal utilizat în mod standard pentru astfel
4 de dispozitive, tantalul, are rezistivitatea electrică de circa $4 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$. Se poate calcula că
5 un ansamblu de tuburi 1 și 2 cu lungime de 100 mm, diametru tub interior $d_1 = 10$ mm și
6 diametru tub exterior $d_2 = 15$ mm, grosime $g = 0,1$ mm pentru ambele tuburi va avea
7 rezistență dată de relația:

$$R = \frac{l\rho}{\pi g} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) \approx 0,02\Omega \quad (1)$$

9
11

13 Deci un curent $I = 100$ A va produce o putere $P = RI^2 \approx 200$ W. Această putere va
14 conduce la încălzirea sistemului la temperatura sus-menționată, după cum se va detalia în
15 paragraful 2.2. Această putere se disipă în două căi:

16 1) *Radiativ*. În cele ce urmează, se folosește în mod extensiv teoria radiației corpului
17 negru, pentru a evalua toate pierderile prin radiație. Vom folosi, pentru densitatea radiației
18 emise de un corp încălzit la temperatura T : $\phi = \sigma T^4$, unde crește constanta Ștefan-
19 Boltzmann, $\sigma = 5,670512 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$. Cu aceasta, se poate calcula că un tub de
20 diametru $d_2 = 15$ mm și lungime $l = 100$ mm, încălzit la $T = 900^\circ\text{K}$, radiază $175,3$ W.

21 2) *Prin conductivitate termică*. La temperatura sus-menționată, ceramica are un
22 coeficient de conducție termică de circa $8 \text{ W}/(\text{m K})$. Gradientul de temperatură va fi de circa
23 $900...273^\circ\text{K}$ pe o distanță de circa 20 mm (lungimea suportului de ceramică), adică
24 $31\ 350 \text{ K/m}$, corespunzător unui flux de căldură de $250\ 800 \text{ W/m}^2$. Dacă aria totală de
25 contact al tuburilor 1 și 2, încălzite cu suportul 3 de ceramică, este de ordinul 1 cm^2 , rezultă
26 o pierdere de circa 25 W prin conductivitate termică, circa 10% din pierderea totală.

27 Având în vedere faptul că pierderile prin radiație sunt proporționale cu puterea a patra
28 a temperaturii, este de la sine înțeles că, la temperaturi și mai ridicate, aceste pierderi vor
29 reprezenta cvasitotalitatea pierderilor energetice în sistem. În continuare, ne vom concentra
în exclusivitate asupra bilanțului acestor pierderi.

31 *Considerații asupra ecranării termice*

Așa cum s-a precizat, vom folosi în exclusivitate legile radiației corpului negru.

33 a) Un corp (1) izolat, de arie S_1 , încălzit cu puterea P_1 , se va stabiliza la temperatura
34 T_1 astfel încât pierderile sale prin radiație să compenseze puterea injectată în sistem:

35

$$P_1 = S_1 \sigma T_1^4 \quad (2)$$

37

De aici se deduce temperatura la care ajunge corpul, odată ce știm puterea injectată.

39 Fie

$$T_1^{(0)} = [P_1 / (\sigma S_1)]^{1/4} \quad (3)$$

43 această temperatură.

44 b) Principiul ecranării termice simple. Acum considerăm corpul din exemplul anterior
45 ca fiind în totalitate înconjurat de un ecran (2) de arie $S_2 > S_1$, ecran care se va încălzi prin
46 radiația emisă de corpul (1) la temperatura $T_2 < T_1$, astfel încât bilanțul energetic total al
47 sistemului este:

$$P_1 = S_2 \sigma T_2^4 \quad (4)$$

49

RO 129723 B1

În ceea ce privește corpul (1), el se va afla, în afară de câmpul de radiație emis de el însuși, într-un fond de radiație de temperatură constantă T_2 emis de corpul (2) spre interior, astfel:

$$P_1 + S_1 \sigma T_2^4 = S_1 \sigma T_1^4 \quad (5)$$

De unde deducem:

$$T_1 = T_1^{(0)} \left(1 + \frac{S_1}{S_2} \right)^{1/4} \quad (6)$$

În cazul extrem în care corpul (2) este foarte apropiat de corpul (1), adică $S_2 \approx S_1$, rezultă o posibilă creștere a temperaturii corpului (1) prin simpla ecranare cu un factor $2^{1/4} \approx 1.1892$, deci cu circa 19%.

c) Ecranul termic încălzit. De data aceasta, injectăm puterea P_1 în corpul din interior (1) de arie S_1 , și puterea P_2 în corpul exterior (2) de arie S_2 . Bilanțul energetic va fi:

- pentru corpul (2), conservarea energiei totale:

$$P_1 + P_2 = S_2 \sigma T_2^4 \quad (7)$$

- pentru corpul (1) rămâne același bilanț ca în cazul anterior, adică dat de relația (5). Rezolvarea sistemului de ecuații (5) și (7) conduce la:

$$T_2 = \left(\frac{P_1 + P_2}{S_2 \sigma} \right)^{1/4} \quad (8a)$$

$$T_1 = T_1^{(0)} \left[1 + \frac{S_1}{S_2} \left(1 + \frac{P_2}{P_1} \right) \right]^{1/4} = \left\{ \left(\frac{P_1}{S_1 \sigma} \right) \left[1 + \frac{S_1}{S_2} \left(1 + \frac{P_2}{P_1} \right) \right] \right\}^{1/4} \quad (8b)$$

O aplicație simplă este cazul extrem în care $P_2 = P_1$ și $S_2 \approx S_1$. În acest caz, se obține $T_1 = T_1^{(0)} \times 3^{1/4} \approx 1,302$, ceea ce reprezintă o creștere a temperaturii corpului interior față de cazul încălzirii simple (punctul a) de mai sus) cu circa 30%.

Calculul temperaturilor cuptorului

Revenim la cuptorul a cărui schemă de principiu este dată în fig. 1. În continuare, vom nota prin $r_{1,2}$ și $g_{1,2}$ razele și grosimile pereților tuburilor interior **1**, respectiv, exterior **2**. Lungimea ambelor tuburi **1** și **2** este l . Presupunem cele două tuburi **1** și **2** formate din același material sau din materiale cu proprietăți similare (rezistivitate, coeficient termic al rezistivității). Puterile disipate vor depinde de rezistivitatea materialului, care și ea este în funcție de temperatură. Vom presupune că această dependență este liniară în domeniul de interes 500...2 500°K, de genul $\rho = \beta T$. Cu aceasta, puterile disipate pe cele două tuburi **1** și **2** vor fi:

$$P_{1,2} = T_{1,2} \beta \frac{l}{2\pi r_{1,2} g_{1,2}} I^2 \quad (9)$$

Înlocuindu-se aceste puteri în ecuațiile (8) cu $S_{1,2} = 2\pi r_{1,2}l$, se obține un sistem de ecuații neliniare:

$$\begin{cases} T_1^4 = T_2^4 + \frac{I^2 \beta}{4\pi^2 \sigma r_1^2 g_1} T_1 \\ T_2^4 = \frac{I^2 \beta}{4\pi^2 \sigma} \left(\frac{T_1}{r_1 r_2 g_1} + \frac{T_2}{r_2^2 g_2} \right) \end{cases} \quad (10)$$

Rezolvarea acestui sistem de ecuații neliniare se face numeric, după algoritmul următor: se pornește de la două estimări ale temperaturilor T_1 și T_2 , care se introduc în membrul drept al ecuațiilor (10), după care se evaluează noile temperaturi T_1 și T_2 , care, la rândul lor, se introduc în membrul drept al ecuațiilor ș.a.m.d., până când diferența între două valori succesive (obținute în iterații succesive) pentru $T_{1,2}$ este mai mică de o valoare stabilită.

O aproximație interesantă, permițând a deduce niște soluții simple ale ecuațiilor (10), poate fi făcută dacă se poate neglija produsul $r_1 g_1$ față de produsul $r_2 g_2$: $r_1 g_1 \ll r_2 g_2$. În acest caz:

$$T_1 \approx \left(\frac{I^2 \beta}{4\pi^2 r_1 r_2 g_1 \sigma} \right)^{1/3} \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1} \right)^{1/3} \quad (11a)$$

$$T_2 \approx \left(\frac{I^2 \beta}{4\pi^2 r_1 r_2 g_1 \sigma} \right)^{1/3} \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1} \right)^{1/12} \quad (11b)$$

Soluții ale ecuațiilor (10), precum și curbele obținute din aproximările (11) sunt date în fig. 2, pentru trei cazuri de interes practic:

- (a) diametre ale tuburilor de 7 și 20 mm, grosimi de 0,1, respectiv, 0,2 mm;
- (b) diametre de 7 și 20 mm, grosimi de 0,15 și 0,2 mm;
- (c) diametre de 7 și 30 mm, aceleași grosimi ca în cazul (b).

Ca material, s-au folosit datele pentru tantal (Ta), cu rezistivitatea dată de $\rho_{Ta} [\Omega m] \approx 4,508 \times 10^{-10} T [K]$. Iterațiile succesive de rezolvare a sistemului (10) au fost sistate când diferența de temperaturi între două iterații a fost sub $0,01^\circ K$. Se observă că soluția tehnologică propusă este absolut viabilă, și anume:

Se pot obține temperaturi ridicate, cu valori nu foarte mari ale curentului care străbate tuburile: $T_1 \approx 1500...1700^\circ K$, cu $I \approx 150 A$; temperaturi de peste $2000^\circ K$, folosindu-se intensități ale curentului de ordinul a 200 A.

Tubul interior 1 se încălzește considerabil mai puțin decât cel exterior 2. La limită, pentru temperaturi ale tubului interior 1 nedepășind $1500^\circ K$, tubul exterior 2 nu depășește temperaturi de ordinul a $1100^\circ K \approx 800^\circ C$; cu alte cuvinte, în această situație tubul exterior 1 nu ar trebui în mod neapărat să fie confecționat dintr-un metal refractar (Ta, Mo), ci poate fi confecționat și din inox, de exemplu. Aceasta va reduce considerabil costul de fabricație a cuptorului.

De asemenea, se remarcă proporționalitatea destul de bună între soluțiile aproximative (11) și soluțiile exacte ale sistemului (10).

Producerea de nanoparticule prin destindere adiabatică

Principiul destinderii adiabatice. Dimensiunea medie a nanoparticulelor produse prin condensare într-un jet în destindere adiabatică

Principiul destinderii adiabatice se bazează pe destinderea unui gaz pornind de la o presiune relativ ridicată, spre vid, printr-un orificiu de diametru redus. În cursul destinderii, gazul nu efectuează lucru mecanic, ceea ce justifică denumirea de destindere adiabatică. Cum densitatea gazului se micșorează prin destindere, rezultă de aici răcirea gazului și posibila lui

condensare spre a forma nanoparticule. În invenția de față, se va presupune că gazul în destindere adiabatică este fie (i) format din vaporii unui material încălzit folosindu-se procedeul descris în capitolul precedent, fie (ii) este un gaz nobile (cel mai adesea Ar), care "transportă" vaporii evaporați.

Pentru simplitate, vom considera numai cazul (i), pentru vaporii monoatomici (de exemplu, vaporii metalici). Fie n și T densitatea, respectiv, temperatura gazului, iar n_0 , respectiv, T_0 densitatea și temperatura inițiale ale gazului, înaintea procesului de destindere adiabatică (de exemplu, în interiorul celulei de evaporare). Ecuația destinderii adiabatică este:

$$nT^{-3/2} = n_0T_0^{-3/2} = \text{constantă} \quad (12)$$

Jetul de vaporii se va afla în destindere până la termalizarea sa. O presupunere rezonabilă este că jetul aflat în destindere adiabatică se răcește până când temperatura sa devine egală cu temperatura ambiantă (T_r), iar densitatea sa egală cu densitatea gazului rezidual (n_r). În acel moment, însă, jetul de vaporii nu va mai fi format din atomii izolați, ci din nanoparticule cu o anumită distribuție, după dimensiuni. Pentru simplitate și numai pentru evaluarea ordinelor de mărime, vom presupune că toate nanoparticulele au aproximativ aceeași dimensiune medie, pe care o vom nota cu $\langle N \rangle$. Densitatea de atomii la sfârșitul procesului de destindere va fi egală cu dimensiunea medie a nanoparticulelor înmulțită cu densitatea de nanoparticule, care am presupus că este egală cu cea a gazului rezidual, n_r . Cu alte cuvinte, se obține:

$$n_{\text{nanoparticule}} = \frac{n_0}{\langle N \rangle} \left(\frac{T_r}{T_0} \right)^{3/2} \approx n_r \quad (13)$$

De aici e dimensiunea medie a nanoparticulelor:

$$\langle N \rangle \approx \frac{n_0}{n_r} \left(\frac{T_r}{T_0} \right)^{3/2} \quad (14)$$

În continuare, se va utiliza ecuația Boltzmann ($p_j = n_j k_B T_j$) atât pentru vaporii înaintea procesului de destindere, cât și pentru gazul rezidual (indicii j dinainte vor fi "0" și "r"), adică se presupune că gazul este în echilibru în ambele situații. De asemenea, pentru presiunea vaporilor aflați la o anumită temperatură T_0 , se va utiliza formula:

$$P_0 = C_0 \exp \left(- \frac{W_0}{T_0} \right) \quad (15)$$

unde parametrii C_0 și W_0 pot fi găsiți în literatură. Înlocuindu-se P_0 în ecuația Boltzmann, se deduce densitatea n_0 și, de aici, din (14), dimensiunea medie a nanoparticulelor:

$$\langle N \rangle \approx \frac{C_0}{P_r} \left(\frac{T_r}{T_0} \right)^{5/2} \exp \left(- \frac{W_0}{T_0} \right) \quad (16)$$

Parametrii controlabili din exterior sunt: (i) temperatura cuptorului, egală cu temperatura inițială a destinderii adiabatică T_0 ; (ii) presiunea gazului rezidual (prin varierea vitezei de pompare) P_r . Vom considera temperatura gazului rezidual ca fiind aproximativ temperatura ambiantă, 300°K.

RO 129723 B1

1 Aplicații ale formulei anterioare:

3 Pentru Ca, $P_0 = 1,36 \times 10^{15}$ Pa, $W_0 = 9517^\circ\text{K}$, iar valorile obținute pentru dimensiunile
medii ale nanoparticulelor sunt date în tabelul 1. Am ales exemplul Ca, în principal din cauza
interesului fundamental (studiul evoluției legăturilor chimice de la legătura van der Waals la
5 legătura metalică), dar și aplicativ: interes în aplicații biomedicale.

7 Pentru Fe, $P_0 = 1,38 \times 10^{26}$ Pa, $W_0 = 19\,574^\circ\text{K}$, iar valorile obținute pentru dimensiunile
medii ale nanoparticulelor sunt date în tabelul 2. Fierul a fost ales ca exemplu din cauza
interesului foarte actual în ceea ce privește magnetismul sistemelor cu dimensionalitate
9 redusă, aplicații în spintronică, senzori de câmp magnetic, dispozitive cu injecție de purtători
de sarcină polarizați în spin.

11 *Tabelul 1*

13 *Dimensiuni medii ale nanoparticulelor $\langle N \rangle$, pentru Ca, în funcție
de presiunea gazului rezidual și temperatura sursei de nanoparticule*

15 $P_r(\text{Pa})$ $T_0(\text{K})$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
17 500	-	-	-	-	7,54	75,4	735,6
600	0,93	9,33906	93,3906	933,906	9339,09	93390,6	933906
19 650	14,3	143,1	1431	14311	143110	$1,43 \times 10^6$	$1,43 \times 10^7$
675	48,0	480,3	4804	48035	480351	$4,80 \times 10^6$	$4,80 \times 10^7$
21 700	147,7	1477	14767	147676	$1,48 \times 10^6$	$1,48 \times 10^7$	$1,48 \times 10^8$

23 *Tabelul 2*

25 *Dimensiuni medii ale nanoparticulelor $\langle N \rangle$, pentru Fe, în funcție
de presiunea gazului rezidual și temperatura sursei de nanoparticule*

27 $P_r(\text{Pa})$ $T_0(\text{K})$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
29 1200	-	-	-	-	-	2,75	27,5
1250	-	-	-	-	1,18	11,86	118,6
1350	-	-	-	1,59	15,87	158,7	1586,8
31 1400	-	-	-	5,04	50,42	504,2	5041,6
1450	-	-	1,48	14,77	147,7	1477,2	14772

33 Din tabelele anterioare se poate deduce și temperatura necesară funcționării sursei
35 de nanoparticule. Observăm că, pentru presiuni reziduale de ordinul a 10^{-5} Pa (10^{-7} Torr),
pentru începerea procesului de condensare a unui metal alcalino-pământos (Ca) sunt necesare
37 temperaturi de ordinul a 500...600°K, în timp ce pentru un metal de tranziție (Fe) sunt
absolut necesare temperaturi mult mai ridicate, de ordinul a 350°K.

39 *Descrierea schemei constructive a sursei de nanoparticule*

41 Schema de construcție a sursei de nanoparticule este data în fig. 3. Cele două tuburi
1 și 2 concetrice sunt fixate pe un suport 3 de ceramică. S-a adăugat un ecran 5 termic
suplimentar, pentru creșterea temperaturii atât a tubului 1 și 2 exterior, cât și a tubului interior.
43 De asemenea, s-a figurat dispozitivul de introducere 6 a gazului tampon (Ar) prin spatele
cuptorului. În circuitul de introducere de gaz s-a prevăzut eventualitatea unei celule 7 încălzite,

RO 129723 B1

pentru vaporizarea elementelor care sublimează ușor, cum ar fi S, Se, P, As. Acești vapori pot fi introduși în gazul tampon, după cum se pot introduce și alte gaze diatomice (N_2 , O_2) printr-un robinet **8** separat. Scopul introducerii în gazul tampon atât a gazelor diatomice de tipul azot, oxigen, cât și a vaporilor sublimați într-o celulă **9** separată este de a se putea produce nanoparticule cu stoichiometrie variabilă, de tipul oxizi sau sulfuri de Fe (de interes în hematologie, enzimologie), $Ga_N P_M$, $Cd_N Te_N$ (de interes în optoelectronică) etc.

Experiențele preliminare au arătat că fluxul de nanoparticule conține și o proporție deloc neglijabilă de nanoparticule ionizate. Apariția acestor procese de ionizare este datorată radiației termice emise de capătul cuptorului. Acesta este un efect pozitiv, întrucât deschide posibilitatea selecționării ulterioare a nanoparticulelor ionizate în funcție de dimensiuni. În vederea acestei posibilități, s-a prevăzut un electrod **10** suplimentar, pentru accelerarea nanoparticulelor.

Concluzii

Prezenta invenție propune:

(i) un nou sistem de încălzire rezistivă directă a cuptoarelor, pentru evaporarea sub vid. Acest sistem oferă stabilitate crescută a temperaturii, inerție termică redusă și evită recurgerea la surse de alimentare de înaltă tensiune;

(ii) o sursă de nanoparticule folosind principiul de încălzire sus-menționat și destinderea adiabatică fie a vaporilor încălziți, fie asistată de un gaz tampon. Această sursă de nanoparticule produce atât nanoparticule neutre, cât și nanoparticule ionizate. Nanoparticulele pot fi monoatomice, obținute din materialul încălzit în cuptor, sau poliatomice, obținute în urma reacției vaporilor din cuptor cu molecule introduse în gazul tampon aflat în destindere adiabatică.

RO 129723 B1

Revendicări

1

3

1. Cuptor cu încălzire directă, rezistivă, pentru producerea de nanoparticule, folosit în procedeul pentru depunerea de straturi subțiri sub vid, **caracterizat prin aceea că** este constituit din:

5

- două tuburi (**1** și **2**) concentrice, prin care se trece un curent de valoare ridicată, pentru încălzirea acestora, tubul (**1**) interior încălzindu-se considerabil mai puțin decât cel exterior (**2**);

7

9

- un suport (**3**) de ceramică fixat la o extremitate a celor două tuburi (**1** și **2**) concentrice;

11

- un inel (**4**) de diametru exterior (d_2) și diametru interior (d_1), prin care se conectează cele două tuburi (**1** și **2**) concentrice la cealaltă extremitate;

13

- un ecran (**5**) termic suplimentar, pentru creșterea temperaturii atât a tubului (**1**) exterior, cât și a tubului (**2**) interior;

15

- un dispozitiv de introducere (**6**) a gazului tampon (Ar) prin spatele cuptorului, în dispozitiv (**6**) fiind prevăzută o celulă (**7**) încălzită, pentru vaporizarea elementelor care sublimază ușor, S, Se, P, As, vapori ce pot fi introduși în gazul tampon împreună cu alte gaze diatomice (N_2 , O_2), printr-un robinet (**8**) separat;

17

19

- o celulă (**9**) separată, pentru introducerea în gazul tampon atât a gazelor diatomice, de tipul azot, oxigen, cât și a vaporilor sublimați, în scopul producerii de nanoparticule cu stochiometrie variabilă, de tipul oxizi sau sulfuri de Fe, Ga_NP_M , Cd_NTe_N .

21

23

2. Cuptor conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în scopul selecționării ulterioare a nanoparticulelor ionizate, în funcție de dimensiuni, mai conține un electrod (**10**) suplimentar, pentru accelerarea nanoparticulelor.

25

27

3. Cuptor conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** tubul interior (**1**) se încălzește considerabil mai puțin decât tubul exterior (**2**), astfel că tubul exterior (**1**) este confecționat din inox.

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01);

B82Y 30/00 (2011.01);

C23C 16/46 (2006.01)

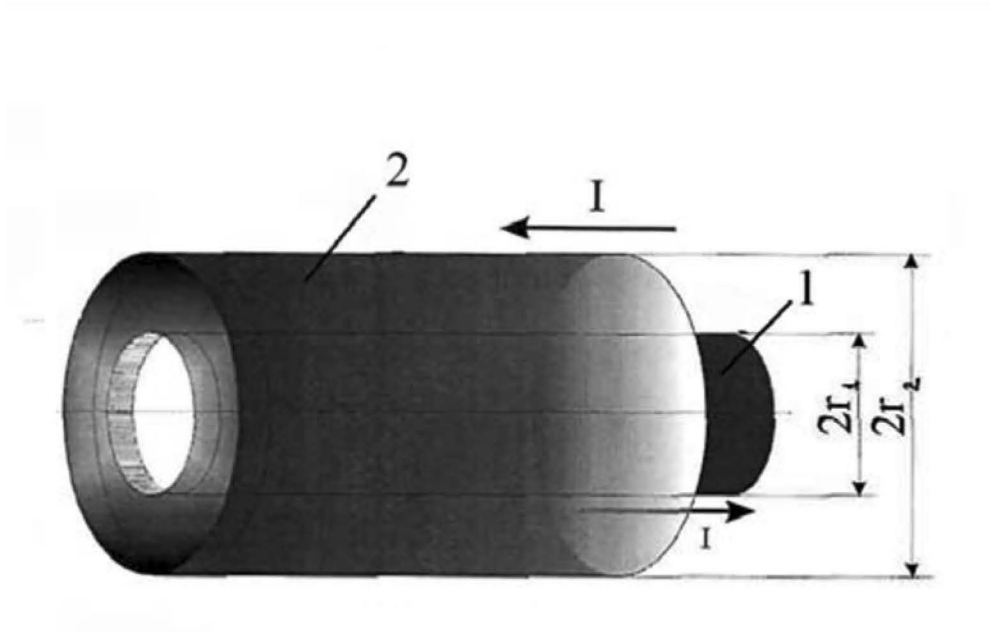


Fig. 1

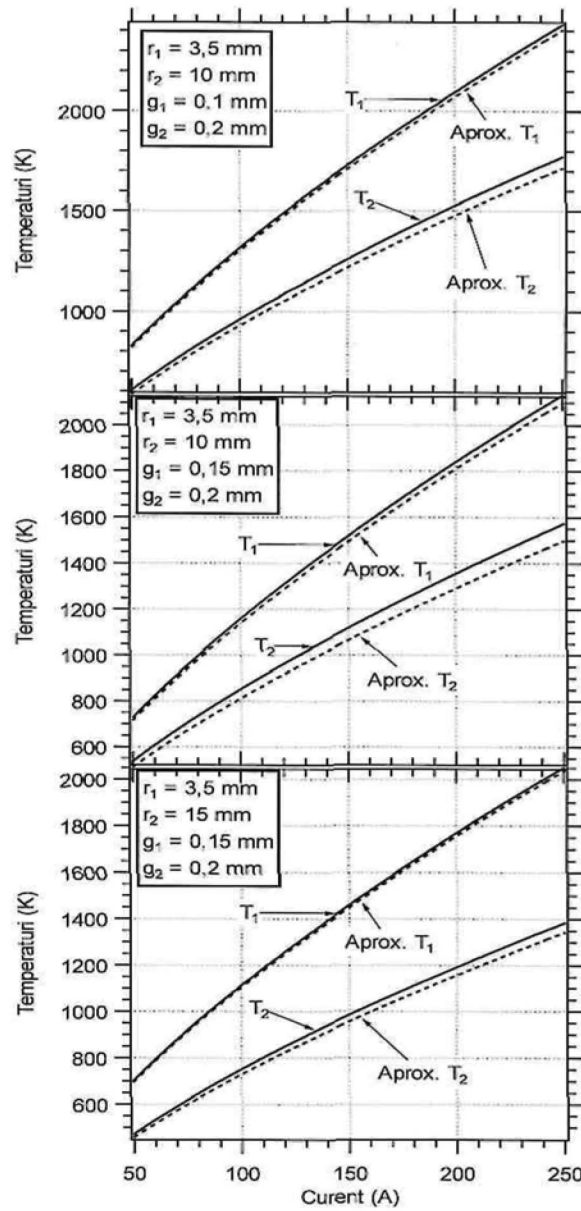


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01),

B82Y 30/00 (2011.01),

C23C 16/46 (2006.01)

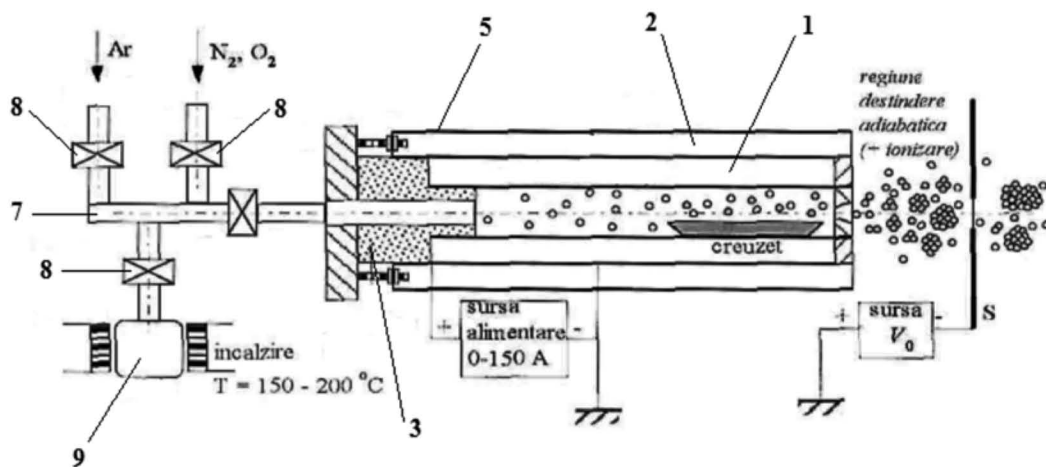


Fig. 3

