



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0903802-7 A2**



* B R P I 0 9 0 3 8 0 2 A 2 *

(22) Data de Depósito: 17/09/2009
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)

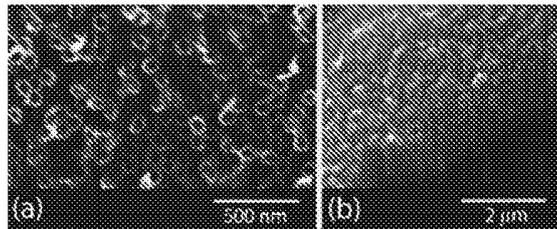
(51) *Int.Cl.:*
C25D 11/02 2006.01

(54) Título: **PROCESSO DE CRESCIMENTO E DOPAGEM DE MATRIZES SEMICONDUTORAS NANOESTRUTURADAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO, E PRODUTO OBTIDO**

(73) Titular(es): CRBS-Indústria e Comércio de Máquinas e Equipamentos Industriais Ltda, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Adriano Friedrich Feil, Lívio Amaral, Pedro Migowski da Silva, Sérgio Ribeiro Teixeira

(57) Resumo: PROCESSO DE CRESCIMENTO E DOPAGEM DE MATRIZES SEMICONDUTORAS NANOESTRUTURADAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO, E PRODUTO OBTIDO. É descrito um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização que compreende, em uma primeira modalidade, o controle da concentração do elemento dopante na solução anodizante seguido de tratamento térmico. Em uma segunda modalidade, o processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização compreende o controle da estrutura cristalina do semicondutor por um pré-tratamento do material-base seguido da dopagem in situ durante a anodização. Ambas as modalidades provêm matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas in situ.





Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE CRESCIMENTO E DOPAGEM DE MATRIZES SEMICONDUCTORAS NANOESTRUTURADAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO, E PRODUTO OBTIDO

5

Campo da Invenção

A presente invenção diz respeito a um processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização e produto obtido. Mais especificamente compreende um processo para o crescimento controlado de nanoestruturas dopadas durante o processo de anodização para aumentar a faixa de radiação absorvida do espectro solar pelo semicondutor e, por conseqüência, sua eficiência como fotocatalisador para a produção de energia.

15

Antecedentes da Invenção

A crescente procura por processos de geração de energia através de fontes renováveis tem direcionado as pesquisas para a geração de energia através da conversão de materiais. Uma das mais promissoras formas de geração de energia limpa e armazenamento é a molécula de hidrogênio, um dos gases mais abundantes da Terra.

20

O hidrogênio pode ser utilizado para produção de eletricidade em células à combustível, ou em motores à combustão, tendo a água como o único subproduto. No entanto, uma fonte ambientalmente amigável de hidrogênio ainda é um grande desafio, uma vez que o próprio processo industrial para geração de H₂ ainda é dependente de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, geram grandes quantidades de gases de efeito estufa. Antes de utilizá-lo como combustível, é necessário separá-lo do oxigênio. Neste cenário, a dissociação fotocatalítica da água em H₂ e O₂ aparece como uma alternativa interessante.

25

30

Foi demonstrado que materiais semicondutores como o TiO₂, por exemplo,

fotocatalítica da molécula da água tendo como fonte única de energia a radiação solar (Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* 1972, 238, 37-&.). Além disso, devido ao seu custo relativamente baixo e a sua estabilidade química, o TiO_2 é reconhecidamente um material promissor para aplicações fotoquímicas (Augustynski, J. *Electrochimica Acta* 1993, 38, 43-46).

Entre os vários processos disponíveis para a preparação de nanomateriais à base de TiO_2 (Chen, X.; Mao, S. S. *Chemical Reviews* 2007, 107, 2891-2959), as sínteses de nanotubos (NT's) de TiO_2 , através da anodização de superfícies metálicas de Ti apresenta várias vantagens, desde a simplicidade do processo de síntese, as propriedades de transporte e o baixo custo em grande escala que o processo apresenta. Além disso, matrizes nanotubulares (NT's) obtidas por processos de anodização apresentam maior atividade fotocatalítica em comparação com nanopartículas (NP's) e nanotubos preparados por outros processos, como pelo processo de sol-gel (hidrotermais) (Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Letters* 2007, 7, 69-74).

Uma das maiores limitações dos semicondutores é relativa à faixa do seu *band gap*. Em muitos casos, o semicondutor absorve apenas a luz ultravioleta (UV) do espectro da radiação solar. Uma vez que a luz UV representa apenas cerca de 5% da radiação solar que atinge a superfície da Terra, a incapacidade de utilizar a radiação da luz visível e a radiação do infravermelho limita a eficiência do semicondutor de modo geral para a produção fotocatalítica de hidrogênio pela dissociação da água usando energia solar.

O estado da técnica descreve diferentes estratégias para melhorar a eficiência fotocatalítica de alguns semicondutores, como a dopagem com nanopartículas metálicas juntamente com a dopagem com metais e íons não-metálicos (Thompson, T. L.; Yates, J. T. *Chemical Reviews* 2006, 106, 4428-4453), acoplamento com semicondutores de baixo *band gap* (Serpone, N.; Borgarello, E.; Gratzel, M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1984, 342-344) e suporte metálico/óxido de nanopartículas sobre a superfície, a fim de promover a transferência eletrônica e favorecer as reações na interface semicondutor/substrato (Duonghong, D.; Borgarello, E.; Gratzel, M.

Journal of the American Chemical Society 1981, 103, 4685-4690, e Bahnemann, D. W.; Monig, J.; Chapman, R. *Journal of Physical Chemistry* 1987, 91, 3782-3788).

De forma adicional, a atividade fotocatalítica dos semicondutores nanoestruturados também pode ser ativada por dopagem com íons metálicos e não-metálicos, através de sensibilização com semicondutores com baixos *band gap* ou com o suporte de nanopartículas metálicas na superfície das nanoestruturas. A dopagem iônica ocorre geralmente durante a anodização e o íon dopante varia com o tipo de eletrólito escolhido (Mor, G. K.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2007, 7, 2356-2364, e Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma, S.; Shankar, K.; Latempa, T. J.; Choi, K.-S.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2008, 8, 1906-1911) (especialmente para dopagens aniônicas), durante o tratamento térmico (TT) para cristalização (Vitiello, R. P.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Dick, L. F. P.; Schmuki, P. *Electrochemistry Communications* 2006, 8, 544-548), anodização de ligas metálicas (Mor, G. K.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2007, 7, 2356-2364, e Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma, S.; Shankar, K.; Latempa, T. J.; Choi, K.-S.; Grimes, C. A. *Nano Letters* 2008, 8, 1906-1911) ou por implantação iônica (Ghicov, A.; Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Frey, L.; Schmuki, P. *Nano Letters* 2006, 6, 1080-1082 e Ghicov, A.; Schmidt, B.; Kunze, J.; Schmuki, P. *Chemical Physics Letters* 2007, 433, 323-326). Outros processos envolvem impregnação de um material já formado (Macak, J. M.; Schmidt-Stein, F.; Schmuki, P. *Electrochemistry Communications* 2007, 9, 1783-1787 e Kongkanand, A.; Tvrdy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 4007-4015). Por exemplo, nanotubos de TiO₂ preparados por anodização e após imersos em *Thiol* passivado para formação de *quantum dots* visando aplicações em células solares (Kongkanand, A.; Tvrdy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 4007-4015).

Portanto, a literatura técnica apresenta processos de crescimento e dopagem de nanoestruturas que ocorre em momentos distintos e de pós-fabricação, sem controle de fases e de banda de absorção da estrutura obtida, sendo necessário melhorias no processo de forma a prover o crescimento e a dopagem *in situ* do semiconductor nanoestruturado com o controle da concentração do elemento dopante, fornecendo um material com uma faixa maior de absorção de luz solar se comparado às nanoestruturas fabricadas pelos processos convencionais de anodização, sendo o processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores e o respectivo produto descrito e reivindicado no presente pedido.

Sumário da Invenção

De um modo geral, a presente invenção diz respeito, em uma primeira modalidade, a um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização que compreende o controle da concentração do elemento dopante na solução anodizante seguido de tratamento térmico.

Em uma segunda modalidade, o processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização compreende o controle da estrutura cristalina do semiconductor por um pré-tratamento do material-base seguido da dopagem *in situ* durante a anodização.

Ainda, a presente invenção diz respeito a um produto obtido a partir do processo descrito na presente invenção que compreende matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ*.

É característica da invenção um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização onde a etapa de crescimento e a etapa de dopagem das nanoestruturas semicondutoras ocorre *in situ*, provendo um material com maior faixa de absorção de luz solar se comparado às nanoestruturas fabricadas pelos processos convencionais de anodização.

É característica adicional um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização e respectivo produto obtido que provê o controle da fase ou fases desejadas por tratamento térmico pós-anodização, assim como a extensão da faixa de absorção do espectro da luz solar pelo semiconductor nanoestruturado.

Breve Descrição das Figuras

A figura 1 apresenta uma representação gráfica comparativa da absorção da radiação ultravioleta-visível em função da diferença dos processos convencionais e o processo detalhado na presente invenção, onde (11) representa a intensidade de radiação absorvida; (12) a radiação UV; (13) os métodos convencionais de anodização para crescimento de NT's de TiO_2 ; (14) o método novo de crescimento e dopagem dos NT's de TiO_2 ; e (15) a radiação visível.

A figura 2 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e do corte transversal da nanoestrutura obtida após a etapa de anodização com eletrólito composto por etilenoglicol (ETG), fluoreto de amônio (NH_4F) e uma solução aquosa contendo nanopartículas de ouro (Au), tendo com conseqüência a incorporação de ouro na estrutura do semiconductor nanoestruturado.

A figura 3 mostra um gráfico comparativo da produção de H_2 em função do tempo de fotólise, com a comparação de uma amostra do semiconductor nanoestruturado obtido pelo processo convencional de anodização e uma amostra obtida a partir do processo descrito na presente invenção, onde (21) representa a quantidade de hidrogênio produzido em μmol ; (22) os nanotubos de TiO_2 produzidos pelo método aqui apresentado; e (23) os nanotubos de TiO_2 produzidos pelo método convencional.

A figura 4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanoestruturas dopadas obtidas pelo processo objeto da presente invenção, sendo (A) imagens de nanotubos, (B) nanoporos, (C) nanofios e (D) a representação de nanopartículas de ouro que podem ser usadas como

dopantes do semicondutor nanoestruturado.

A figura 5 apresenta um fluxograma das etapas do processo objeto da presente invenção, onde (51) representa o início do processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas; (52) a escolha do material base; (53) folhas; (54) filmes; (55) elemento individual; (56) liga; (57) elemento individual; (58) liga; (59) multicamada; (60) a escolha da rota; (61) rota 1; (62) rota 2; (63) anodização do material base; (64) tratamento prévio no material base; (65) tratamento térmico; (66) anodização do material base; (67) a matriz semicondutora nanoestruturada e dopada.

10

Descrição Detalhada da Invenção

Para fins da presente invenção, os seguintes termos são conceituados:

a) nanoestruturas: objetos com tamanho na escala nanométrica, podendo ser selecionados dentre nanotubos, nanoporos, nanofios, nanopartículas e nanopilares ou similares, tendo ao menos uma dimensão variando de 0,5 a 200 nm;

15

b) material-base: material usado como ponto de partida do processo, podendo ser selecionado dentre folhas, ligas ou filmes;

c) folhas: material com espessura variando de 0,05 a 10mm;

20

d) filmes: material com espessura variando de 0,001 a 1000 micrometros depositados e/ou crescidos sobre uma base metálica, semicondutora ou isolante.

e) ligas: dois ou mais materiais que combinados formam um novo material, podendo ser folhas ou filmes;

25

f) multicamada: deposição seqüencial e periódica de filmes;

g) elemento dopante: nanoestruturas, íons ou gases dissolvidos e/ou suspensos no solvente que serão incorporados ao semicondutor nanoestruturado durante o processo de anodização;

30

h) líquidos iônicos: compostos de fórmula geral a^+x^- em que a^+ representa um cátion amônio quaternário ou um fosfônio quaternário, e x^- representa todos os ânions suscetíveis de formar um sal líquido com esses

cátions, onde os ânions podem ser cloreto, brometo, iodeto, tetracloroindato, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimonato, fluoroarsenato, hexafluorotantalato, trifluorometanossulfonato, fluorossulfonato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanossulfonil)imidato (NTF₂), diclorocuprato e ânions das famílias dicianamidas, percloratos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos e silicatos não limitantes. os cátions podem ser do tipo 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alquilamônio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio, tetra-alquilfosfônio.

10 O processo de crescimento e dopagem de matrizes de semicondutores nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização, objeto da presente invenção, provê o crescimento e a dopagem das nanoestruturas semicondutoras *in situ*, ao contrário dos processos convencionais de anodização em que estas etapas ocorrem em momentos distintos.

15 Em uma primeira modalidade, conforme apresentado no fluxograma da figura 5 como "Rota 1", o processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização compreende as etapas de:

a) escolha do material-base;

20 b) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C, com a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;

25 c) tratamento térmico entre 50 a 3000°C para cristalização e controle da estrutura cristalina do semicondutor nanoestruturado.

O tratamento térmico pode ser realizado em atmosfera ambiente ou sob vácuo de 10⁻⁸ a 10⁵ Pa ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N₂), Oxigênio (O₂), Hidrogênio (H₂), Metano (CH₄), Amônia (NH₃), Hélio (He), Cloreto de Fosforila (POCl₃), Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de carbono (CO), Óxidos de Enxofre (SO_x, onde X=2,3), Tribrometo de Boro

(BBr_3), ar sintético ou vapor de água, isoladamente ou em associação.

Em uma segunda modalidade conforme apresentado no fluxograma da figura 5 como "Rota 2", o processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização que, ao contrário da primeira modalidade, apresenta uma etapa inicial de tratamento do material-base para a formação de uma superfície cristalina do semicondutor e a eliminação da etapa de tratamento térmico, dita segunda modalidade que compreende as etapas de:

- a) escolha do material-base;
- b) tratamento do material-base para a formação de uma estrutura superficial cristalina do semicondutor através de PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition), ALD (Atomic Layer Deposition) ou mediante tratamento químico em soluções contendo Sulfato de Sódio (Na_2SO_4), Ácido Fosfórico (H_3PO_4), Persulfato de Amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$], Persulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Persulfato de Potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), Tetracloreto de Titânio (TiCl_4);
- c) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C com a dopagem in situ do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;

Na situação do material-base ser constituído por folhas, o processo de crescimento do semicondutor nanoestruturado pode ser realizado a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmiio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Irídio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O), isolados ou em associação.

Na situação do material-base ser constituído por filmes, o crescimento pode ser

realizado por processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) e suas combinações, a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Iridio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) ou Oxigênio (O).

A solução anodizante compreende uma carga de solvente, uma carga de um eletrólito e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10^{-10} a 1M.

De forma adicional, a solução anodizante compreende uma carga de líquido iônico e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10^{-10} a 1M.

O solvente é preferentemente selecionado dentre Água (H_2O), Dimetil Sulfóxido (DMSO), Etilenoglicol (ETG), Polietilenoglicóis (PEGS), Glicerol, Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (iPrOH), Ácido acético (AcOH), Dimetilformamida (DMF) e Líquidos Iônicos.

O eletrólito é preferentemente selecionado dentre Ácido fosfórico (H_3PO_4), Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Ácido crômico (H_2CrO_4), Ácido Clorídrico (HCl), Ácido Iodídrico (HI), Ácido Bromídrico (HBr), Ácido Fluorídrico (HF), Ácido Perclórico ($HClO_4$), todos os sais que sejam solúveis nos solventes escolhidos que contenham os ânions (dihidrogenofosfato monohidrogenofosfato, fosfato, sulfato, monohidrogenosulfato, nitrato, carbonato, bicarbonato, cloreto, brometo, iodeto, fluoreto, sulfito, perclorato, tiosulfato, borato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato) que contenham os cátions em combinação com os ânions (Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , amônio quaternário ou um fosfônio quaternário) ou líquidos iônicos, isolados ou em associação.

Preferentemente, são utilizados líquidos iônicos derivados dos cátions 1-Butil-3-Metilimidazólio (BMI) e N,N-Butil-Metilpirrolidínio (BMPY) associados aos ânions BF_4 , PF_6 E NTF_2 , ditos líquidos iônicos podendo ser utilizados puros, na forma de misturas de líquidos iônicos ou na presença de água.

5 Sendo o elemento dopante uma nanoestrutura, sua síntese pode ser realizada em meios aquosos, básicos, neutros, ácidos, orgânicos e líquidos iônicos.

Em ambas as modalidades, o processo provê uma matriz semicondutora nanoestruturada dopada *in situ*.

10 Dessa forma, é gerado um material com maior faixa de absorção de luz solar se comparado às nanoestruturas fabricadas pelos processos convencionais de anodização, conforme apresentado no gráfico da figura 1.

Nesta figura 1, um gráfico comparativo apresenta os espectros de absorção da radiação eletromagnética (ultravioleta-visível) do semicondutor nanoestruturado Dióxido de Titânio (TiO_2) puro sem dopagem e do semicondutor nanoestruturado Dióxido de Titânio (TiO_2) dopado no processo de anodização, conforme previsto no processo descrito na presente invenção.

15 A diferença entre os dois espectros é representada pelo pico ao redor de 520 nm, relativo à absorção característica do elemento dopante incorporado ao semicondutor nanoestruturado durante o processo simultâneo de crescimento por anodização e dopagem.

20 Uma imagem de microscopia do semicondutor nanoestruturado é apresentada na figura 2.

Na figura 3 é realizada a comparação de uma amostra de semicondutor nanoestruturado obtido pelo processo convencional de anodização e uma amostra de semicondutor nanoestruturado obtido através do processo descrito na presente invenção. Na figura 3 é constatado o aumento da produção de hidrogênio (H_2) na amostra produzida pelo processo descrito na presente invenção, devido ao fato da nanoestrutura estar dopada. A dopagem aumentou a absorção de luz (conforme apresentado na figura 1) e, conseqüentemente,

30 aumentou a eficiência da fotólise da água. As matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ* são utilizadas

preferentemente como fotocatalisador e/ou semicondutor para transferir e/ou receber elétrons e ativar um sistema de geração de energia.

5 Em uma primeira aplicação, o semicondutor nanoestruturado é utilizado em sistemas para a produção de hidrogênio (H_2) por fotólise e/ou eletrofotólise da água e suas misturas com alcoóis (metanol, etanol, glicerol, etilenoglicol) e líquidos iônicos, conforme apresentado na figura 3, e em sistemas de célula solar que utilize um semicondutor nanoestruturado.

10 Em uma aplicação adicional, as matrizes de semicondutor nanoestruturadas são utilizadas como fotocatalisador para a produção de combustíveis como hidrocarbonetos, hidrogênio e alcoóis, a partir da fotoredução de dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) que utilize o semicondutor nanoestruturado.

15 Por fim, o produto obtido na presente invenção prevê o uso de semicondutores nanoestruturados como agente participante para o tratamento e purificação de água e tratamento de efluentes.

Reivindicações

PROCESSO DE CRESCIMENTO E DOPAGEM DE MATRIZES SEMICONDUTORAS NANOESTRUTURADAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO, E PRODUTO OBTIDO

5

1. Processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização, **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) escolha do material-base selecionado dentre folhas, ligas ou filmes;
- 10 b) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C, com a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;
- c) tratamento térmico entre 50 a 3000°C para cristalização e controle da
- 15 estrutura cristalina do semicondutor nanoestruturado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do tratamento térmico ser realizado em atmosfera ambiente ou sob vácuo de 10^{-8} a 10^5 Pa ou utilizando os gases selecionados dentre Argônio (Ar), Nitrogênio (N₂), Oxigênio (O₂), Hidrogênio (H₂), Metano (CH₄), Amônia (NH₃),

20 Hélio (He), Cloreto de Fosforila (POCl₃), Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de carbono (CO), Óxidos de Enxofre (SO_x, onde X=2,3), Tribrometo de Boro (BBr₃), ar sintético ou vapor de água, isoladamente ou em associação.

3. Processo de crescimento e dopagem de matrizes semicondutoras nanoestruturadas obtidas pelo processo de anodização, **caracterizado por** compreender:

25

- a) escolha do material-base selecionado dentre folhas, ligas ou filmes;
- b) tratamento do material-base através de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*), ALD (*Atomic Layer Deposition*) ou mediante tratamento químico em soluções contendo Sulfato de Sódio (Na₂SO₄), Ácido
- 30 Fosfórico (H₃PO₄), Persulfato de Amônio [(NH₄)₂S₂O₈], Persulfato de Sódio

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Persulfato de Potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), Tetracloreto de Titânio (TiCl_4);

5 c) crescimento do semicondutor nanoestruturado por anodização com tensão aplicada de 1 a 200V e temperatura da solução anodizante variando de -20°C a 120°C com a dopagem *in situ* do semicondutor nanoestruturado com os elementos dopantes;

4. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato do material-base selecionado dentre folhas prever o processo de crescimento do semicondutor nanoestruturado a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Iridio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O), isolados ou em associação.

5. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato do material-base selecionado dentre filmes ter o crescimento realizado por processos de PVD (*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) e suas combinações, a partir dos elementos químicos selecionados dentre Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Háfnio (Hf), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Prata (Ag), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Cádmio (Cd), Índio (In), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Rênio (Re), Iridio (Ir), Platina (Pt), Ouro (Au), Mercúrio (Hg), Gálio (Ga), Germânio (Ge), Arsênio (As), Selênio (Se), Silício (Si), Fósforo (P), Boro (B), Carbono (C), Nitrogênio (N) ou Oxigênio (O).

30 6. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato da solução anodizante compreender uma carga de solvente, uma

carga de um eletrólito e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10^{-10} a 1M.

7. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato da solução anodizante compreender uma carga de líquido iônico e uma carga de um elemento dopante com a concentração entre 10^{-10} a 1M.
8. Processo de acordo com as reivindicações 6 e 7, caracterizado pelo fato do elemento dopante compreender uma nanoestrutura com síntese realizada em meios aquosos, básicos, neutros, ácidos, orgânicos e líquidos iônicos.
9. Produto obtido a partir do processo descrito nas reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato de compreender matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ*.

Figuras

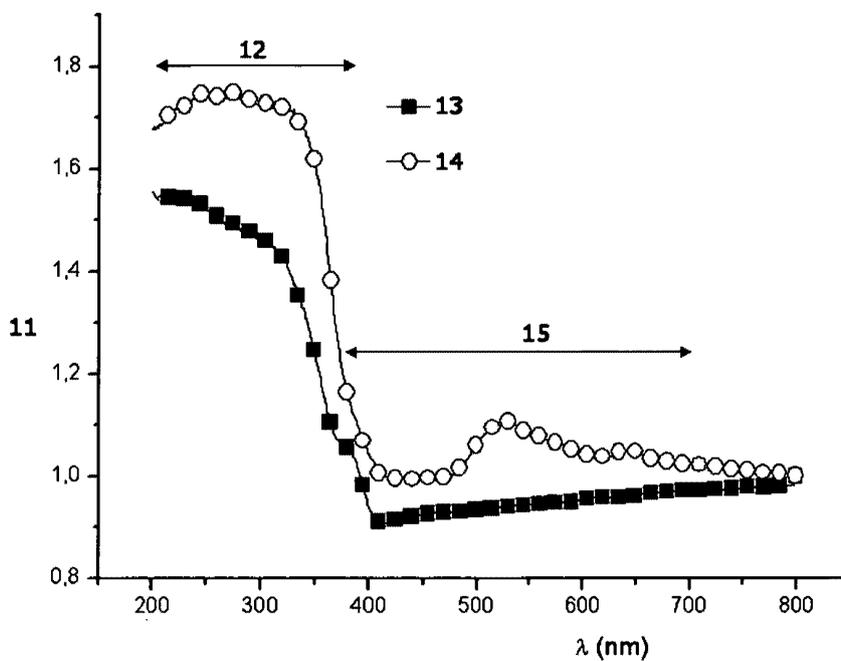


Figura 1

5

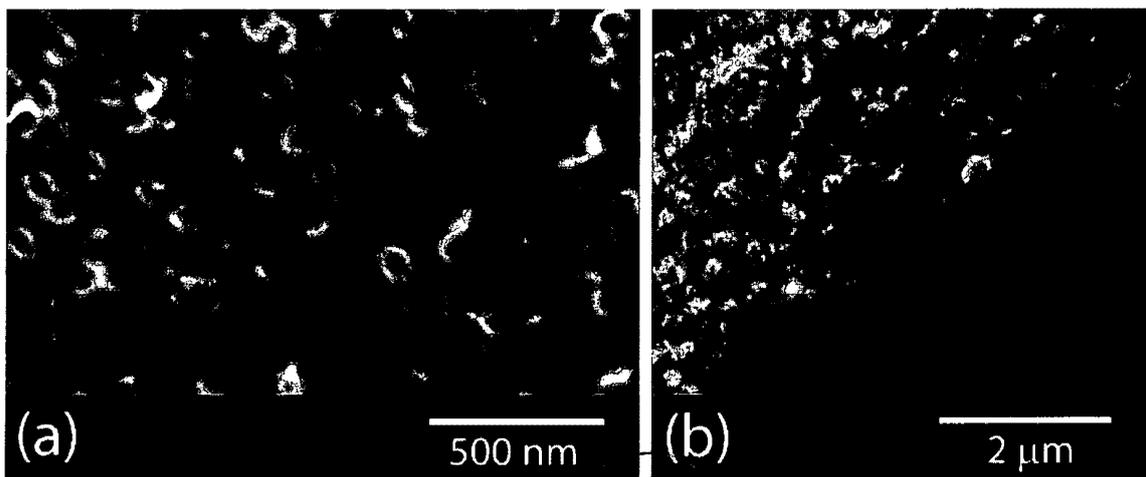


Figura 2

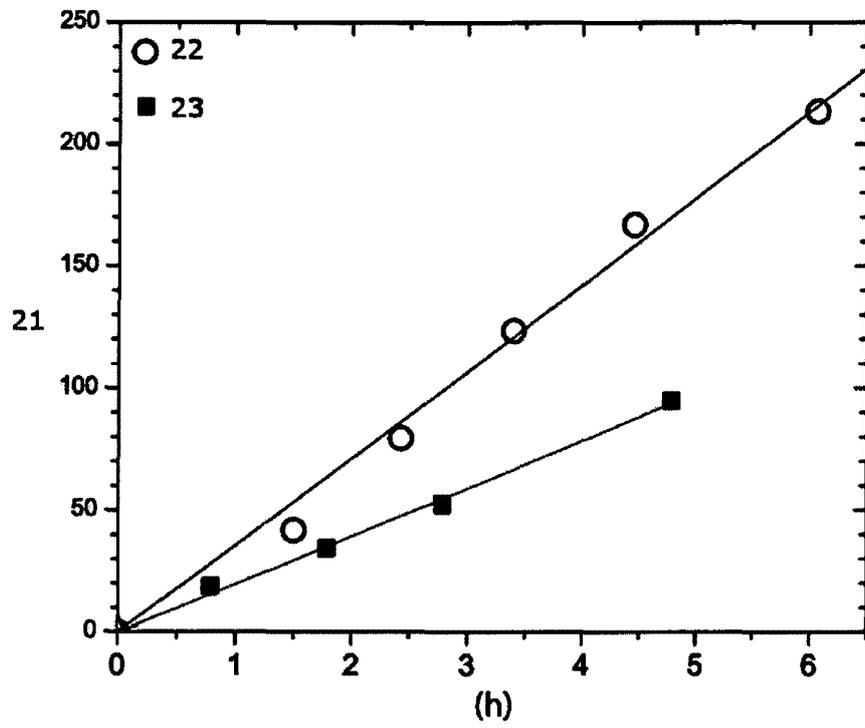


Figura 3

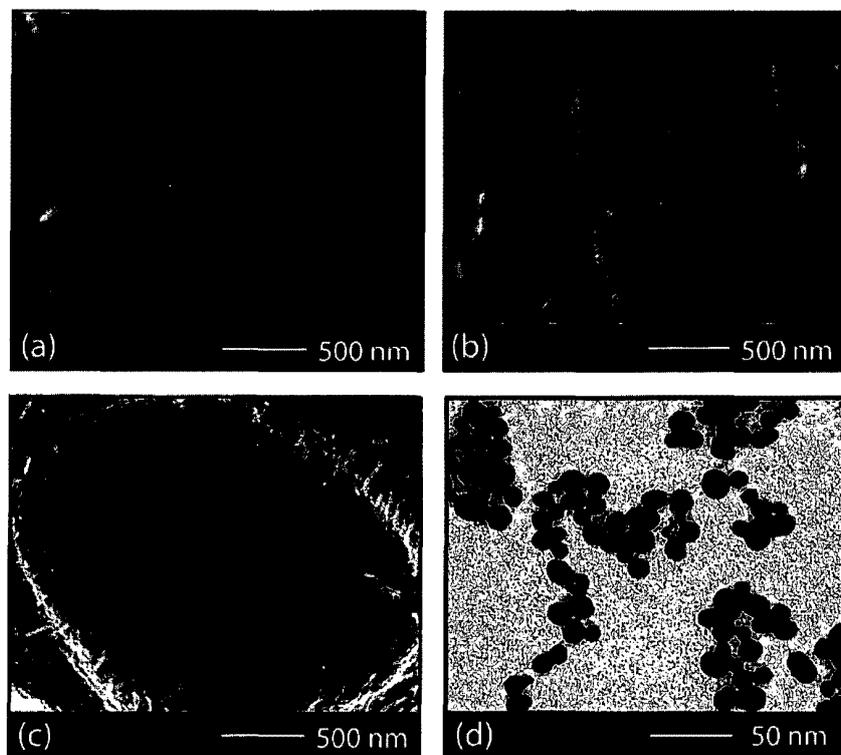


Figura 4

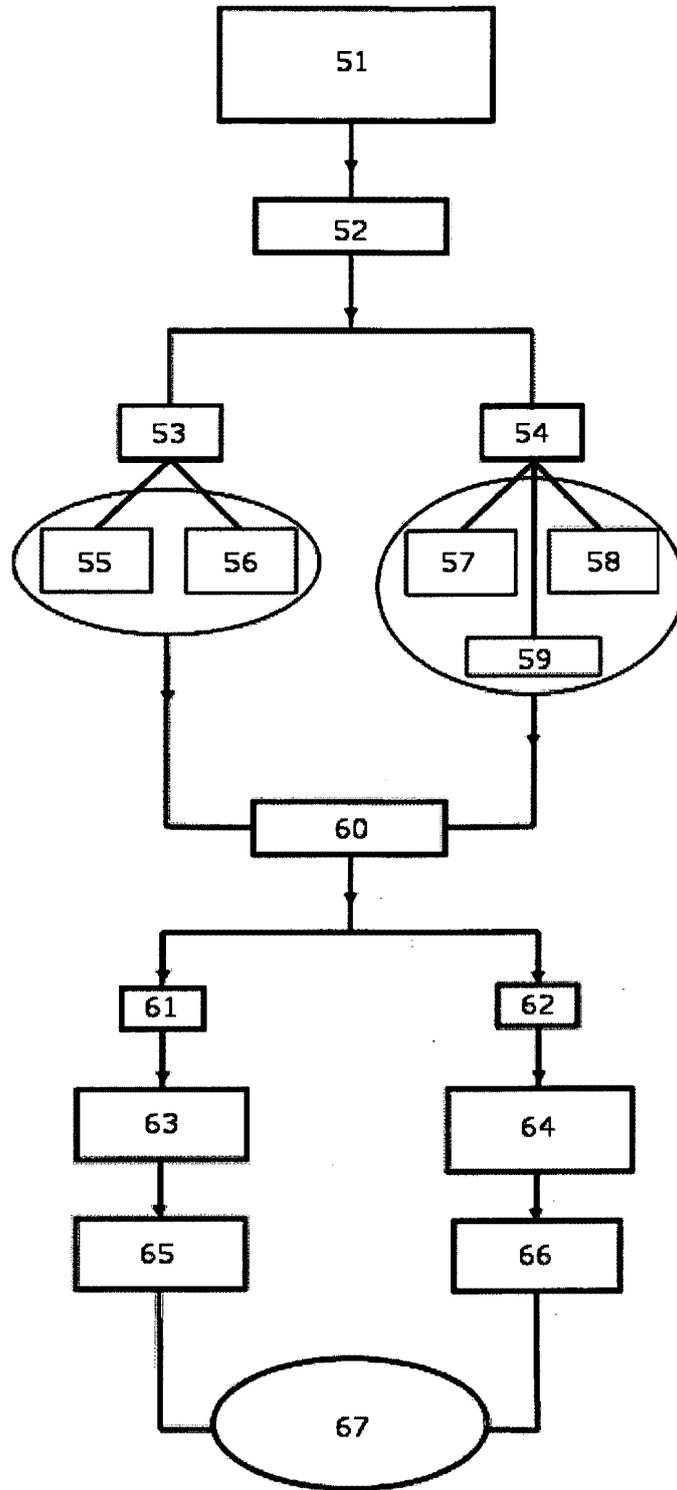


Figura 5

R 0908802-7

Resumo**PROCESSO DE CRESCIMENTO E DOPAGEM DE MATRIZES SEMICONDUTORAS
NANOESTRUTURADAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO,
E PRODUTO OBTIDO**

5

É descrito um processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização que compreende, em uma primeira modalidade, o controle da concentração do elemento dopante na solução anodizante seguido de tratamento térmico. Em

10

uma segunda modalidade, o processo de crescimento e dopagem de matrizes nanoestruturadas de semicondutores obtidas pelo processo de anodização compreende o controle da estrutura cristalina do semicondutor por um pré-tratamento do material-base seguido da dopagem *in situ* durante a anodização.

15

Ambas as modalidades provêm matrizes semicondutoras nanoestruturadas dopadas *in situ*.