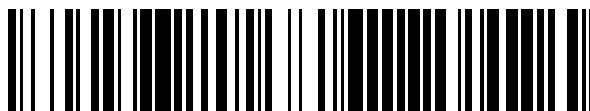


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 747**

51 Int. Cl.:

<b>B02C 23/06</b>	(2006.01)	<b>C01G 30/00</b>	(2006.01)
<b>B02C 17/20</b>	(2006.01)	<b>C09K 11/62</b>	(2006.01)
<b>B02C 17/00</b>	(2006.01)	<b>C09K 11/66</b>	(2006.01)
<b>C01B 33/02</b>	(2006.01)	<b>C09K 11/70</b>	(2006.01)
<b>C01B 33/113</b>	(2006.01)	<b>C09K 11/74</b>	(2006.01)
<b>C01B 19/00</b>	(2006.01)	<b>C09K 11/75</b>	(2006.01)
<b>B22F 9/04</b>	(2006.01)	<b>C09K 11/88</b>	(2006.01)
<b>B22F 9/20</b>	(2006.01)	<b>C22C 1/04</b>	(2006.01)
<b>C01G 21/21</b>	(2006.01)		
<b>C01G 28/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2009 PCT/IB2009/051507**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09125370**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09731057 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2416885**

54 Título: **Método de producir nanopartículas semiconductoras estables terminadas con oxígeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.05.2018**

73 Titular/es:  
**PST SENSORS (PTY) LIMITED (100.0%)  
102 Gateway Park Berkley Road Ndabeni  
7405 Cape Town, ZA**

72 Inventor/es:  
**BRITTON, DAVID, THOMAS y  
HARTING, MARGIT**

74 Agente/Representante:  
**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 670 747 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método de producir nanopartículas semiconductoras estables terminadas con oxígeno

**5 Antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere a un método de producir nanopartículas semiconductoras inorgánicas que tienen una superficie estable.

10 Las nanopartículas semiconductoras, con un tamaño característico de unos pocos nanómetros hasta varios cientos de nanómetros, son un tipo muy estudiado de material, en las que los efectos del tamaño dominan sobre las propiedades del material a granel. Dependiendo de la aplicación, las partículas individuales se pueden dispersar aleatoriamente en una matriz (puntos cuánticos, OLED, células DCS, tintas semiconductoras orgánicas), organizar regularmente (haces fotónicos); o formar una estructura interconectada (tintas semiconductoras inorgánicas). La  
15 última puede ser una estructura estrechamente empaquetada, red aleatoria o una aglomeración fractal de grupos de diferente tamaño.

En estudios científicos básicos se requiere una superficie estable bien caracterizada, lo que ha llevado a que la nanotecnología se vea como una opción de alta tecnología cara, con técnicas de síntesis y manejo complejas. Las  
20 superficies de silicio desnudas, sin decorar, solo son estables en condiciones de ultra alto vacío. Muchas nanopartículas producidas por síntesis química húmeda, por ejemplo, nanopartículas de silicio tal como las descritas por Baldwin et al (Chemical Communications 1822 (2002)) se terminan con cadenas de alquilo largas, que actúan como un tensioactivo para prevenir la agregación y el crecimiento de partículas mayores.

25 En superficies de silicio a granel los óxidos térmicos pueden tener decenas o incluso centenas de micrómetros de espesor, y dependiendo de la temperatura y humedad, el óxido nativo normalmente crece hasta un espesor de 5-10 nm. Una capa de este espesor obviamente aislaría cualquier nanopartícula y dominaría sus propiedades eléctricas.

En una solicitud de patente previa de los presentes solicitantes (documento WO 2007/004014) la invención descrita explota la observación que, después de que las partículas se hayan producido, la oxidación se autolimita, a una  
30 monocapa o menos, y forma una superficie estable, de modo que la conducción eléctrica se puede producir sin impedimentos entre partículas interconectadas.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método alternativo de producir nanopartículas semiconductoras a partir de material a granel.  
35

**Compendio de la invención**

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método de producir nanopartículas semiconductoras inorgánicas que tienen una superficie estable, comprendiendo el método:  
40

proporcionar un material semiconductor a granel inorgánico; y

45 moler el material semiconductor a granel a una temperatura entre 100°C y 200°C en presencia de un agente reductor seleccionado, actuando el agente reductor para reducir químicamente óxidos de uno o más elementos componentes del material semiconductor formado durante el molido, o prevenir la formación de tales óxidos siendo oxidado preferentemente, para producir mediante ello nanopartículas semiconductoras del material semiconductor a granel inorgánico, teniendo dichas nanopartículas una superficie estable que permite el contacto eléctrico entre las nanopartículas en donde el medio de molido y/o uno o más componentes del molino  
50 comprenden el agente reductor seleccionado, siendo dicho agente reductor seleccionado un metal seleccionado del grupo que comprende hierro, cromo, cobalto, níquel, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, y aluminio, o una aleación que contiene uno o más de dichos metales.

Las superficies de las nanopartículas se pueden terminar con una monocapa subestequiométrica de óxido u oxígeno individual, hidrógeno y grupos hidroxilo que terminan los sitios activos.  
55

Un óxido estequiométrico estable de uno o más elementos componentes del material semiconductor se puede reducir, o prevenir que se forme, mediante una reacción química preferente.

60 Alternativamente, un óxido subestequiométrico intermedio de uno o más elementos componentes del material semiconductor se puede reducir, o prevenir que se forme, mediante una reacción química preferente, impidiendo de esta manera la formación de la fase estequiométrica estable final del óxido.

El medio de molido o molino puede comprender acero duro o aleaciones de acero inoxidable, o una aleación de  
65 titanio, por ejemplo.

El método se puede llevar a cabo usando un molino de alta energía con una acción de martillo, tal como un molino de discos o similar, en el que una mano del molino, un mortero del molino, o ambos están compuestos del agente reductor seleccionado.

5 Alternativamente, el método se puede llevar a cabo usando un molino de baja energía, de medio agitado, tal como un molino de bolas, un molino de barras o similar, en el que el medio de molido, un revestimiento del molino, o ambos están compuestos del agente reductor seleccionado.

10 El agente reductor seleccionado puede, en otra forma de realización, comprender un líquido contenido en el molino durante el molido del material semiconductor a granel. Por ejemplo, el agente reductor seleccionado puede ser una solución ácida que contiene cualquiera de ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, acético, fórmico, o carbónico, o una mezcla de los mismos.

15 El material semiconductor a granel inorgánico puede ser un elemento del grupo IV tal como silicio o germanio.

Alternativamente, el material semiconductor a granel inorgánico puede ser un compuesto o aleación que contiene elementos de los grupos II, III, IV, V y VI, excluyendo óxidos semiconductores.

20 Por ejemplo, el compuesto o aleación puede comprender GaAs, InSb, CdTe, PbS, o  $CuxIn_{1-x}Se$ .

### 20 Breve descripción de los dibujos

25 La **figura 1** es una ilustración esquemática de la operación de un molino de discos de laboratorio o pulverizador orbital usado en el método de la invención;

La **figura 2** es un gráfico que muestra la fracción de enlaces silicio-oxígeno en nanopartículas de silicio producidas según una forma de realización del método de la invención, por molido con bolas de baja energía usando medios de zirconia y acero al cromo, y por molido de alta energía usando mano y mortero de acero al cromo.

30 La **figura 3** es una micrografía electrónica de transmisión de alta resolución que muestra la superficie de una nanopartícula de silicio producida por molido de alta energía, según una forma de realización del método de la invención;

35 La **figura 4** es una micrografía electrónica de transmisión de alta resolución que muestra la superficie de una nanopartícula de silicio producida por molido con bolas de baja energía convencional con bolas de zirconia;

La **figura 5** es un gráfico que muestra el espectro Raman de nanopartículas de silicio molidas según el método de la invención durante diferentes tiempos de molido, que muestra la reducción en la intensidad de las fases del óxido durante el molido; y

40 La **figura 6** es un gráfico que muestra el espectro Raman de nanopartículas de silicio producidas por molino de bolas convencional con bolas de zirconia, que muestra un componente que corresponde a la fase stishovita de dióxido de silicio.

### 45 Descripción de formas de realización

La invención se refiere a la producción de nanopartículas semiconductoras para aplicaciones electrónicas y eléctricas en general, y específicamente en esas aplicaciones donde se requieren propiedades semiconductoras. Las nanopartículas preferiblemente comprenden silicio intrínseco o dopado, aunque se pueden usar otros materiales semiconductores elementales o compuestos, incluyendo entre otros Ge, aleaciones GaAs, AlGaAs, GaN, InP, SiC, y SiGe. Los métodos de producción de nanopartículas se pueden clasificar en dos grupos, habitualmente descritos como de arriba abajo y de abajo a arriba. El último describe métodos de síntesis, y se sabe que tales métodos pueden producir nanopartículas con las propiedades deseadas si se excluye que el oxígeno, en cualquier forma, participe en la reacción. En base a este criterio solo, la mayoría de los métodos de síntesis química húmeda son inadecuados, pero un método adecuado de producción, que es conocido, es la pirolisis del gas silano.

Los enfoques de arriba abajo se refieren, en lo principal, al desgaste o molido mecánico. Los métodos publicados de moler nanopartículas especifican el uso de molido de bolas de baja energía usando medio de molido cerámico. Las partículas así producidas están invariablemente muy oxidadas, y requieren procesamiento adicional para eliminar el recubrimiento óxido y estabilizar la superficie. Una excepción notable es el molido reactivo de sílice porosa nanoestructurada en presencia de partículas de aluminio (C. Araujo-Andrade et al, *Scr. Mater.* 49, 773 (2003)) o carbono (C. Lam et al, *J. Cryst. Growth* 220, 466-470 (2000)). Sin embargo, en el caso de aluminio, se requiere procesamiento adicional para separar las nanopartículas de silicio y alúmina resultantes.

65 La presente invención proporciona un método de producir nanopartículas semiconductoras inorgánicas por molido mecánico de un material a granel en un medio donde hay un agente o componente reductor seleccionado. El agente

o componente reductor seleccionado elimina una capa de óxido en la superficie de las partículas según se forma, o previene que el oxígeno libre y otros agentes oxidantes reaccionen con la superficie de la partícula semiconductor. Lo último se logra eliminando el oxígeno en una reacción preferente. Por tanto, un óxido estequiométrico estable, o un óxido subestequiométrico intermedio, de uno o más elementos componentes del material semiconductor se reduce, o se previene que se forme, por una reacción química preferente. El óxido que se elimina puede ser el óxido estequiométrico o, preferiblemente, una fase subestequiométrica intermedia. En métodos de molido atmosféricos según la invención, los componentes reactivos están compuestos del medio de molido y revestimiento del molino, que deben ser preferentemente aleaciones metálicas duras. Alternativamente, el revestimiento del molino y medio de molido pueden ser inertes y se usa un medio reductor, en forma de una atmósfera gaseosa adecuada o, para molido húmedo, un ácido adecuado.

En el caso de semiconductores elementales, el fin del método es prevenir la formación de un óxido espeso, u otra capa de tapado, en la superficie de las partículas de modo que se forma una superficie estable en las partículas, que permite el contacto eléctrico entre las partículas. Para aleaciones semiconductoras compuestas, un fin adicional es mantener la estequiometría de las partículas, tanto a lo largo de las partículas, y más particularmente en la región de la superficie de las partículas, previniendo la pérdida de óxido gaseoso de uno de los elementos componentes de las partículas. Un ejemplo particular sería el dióxido de azufre liberado durante el molido de semiconductores calcogenuros.

Además del uso de un medio reductor en el proceso de molido, se pueden aplicar otras condiciones. Estas incluyen:

- Una alta velocidad de desgaste, de modo que se alcanza un tamaño de partícula pequeño con una alta curvatura de la superficie antes de que una capa de óxido estequiométrico se pueda formar en la superficie. La divulgación del documento WO 2007/004014 ha mostrado que, una vez formadas, tales partículas son estables frente a la oxidación.
- Una temperatura de molido alta, para superar las energías de activación requeridas para la reducción del óxido subestequiométrico en la superficie de la partícula, y la migración de oxígeno en el medio de molido. Esta temperatura se debe, sin embargo, mantener por debajo de la temperatura de fusión, o descomposición, del material semiconductor.

En una forma de realización preferida del método, se usan las tres condiciones.

La tabla 1 a continuación muestra las entalpías de formación para los óxidos de los elementos en varias aleaciones semiconductoras, junto con esas para los óxidos de metales que se pueden usar como medio de molido. Solo tres elementos metálicos tienen óxidos estables con entalpías de formación más negativas que el óxido de silicio estable, SiO<sub>2</sub>. Estos son aluminio, cromo y titanio. Se ha descrito el aluminio para molido reactivo de sílice nanoestructurada para producir silicio (C. Araujo-Andrade et al, Scr. Mater. 49, 773 (2003)) pero en general se considera demasiado blando para el molido de silicio a granel. Sin embargo, cromo, titanio y sus aleaciones son materiales duros y serían adecuados para reducir los óxidos estables de todos los semiconductores del grupo IV, así como aleaciones semiconductoras de III-IV y II-VI, tal como GaAs e InSb.

Tabla 1: Calores de formación para los óxidos de elementos en varias aleaciones semiconductoras y para los óxidos de los agentes reductores (valores tomados de CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press) en kg Cal/mol

Óxidos de materiales semiconductores	Entalpía de formación	Óxido de agente reductor	Entalpía de formación	Comentario
SiO	-21			Intermedio
SiO <sub>2</sub>	-210			Todas las fases 207-219
GeO	-61			Intermedio
GeO <sub>2</sub>	-127			
Ga <sub>2</sub> O	-81			
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-256			
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-155			Todas las fases 152-156
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-169			Ambas fases 168-169
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-220			
CdO	-62			
TeO	+43			El intermedio no se forma
PbO	-53			
SO <sub>2</sub>	-71			
CO	-25			
CO <sub>2</sub>	-94			
SeO	+10			El intermedio no se forma
		Al <sub>2</sub> O	-32	Bloquea SiO, CO
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-404	El óxido más estable

		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-275	Bloquea/reduce todos los óxidos
		CrO <sub>2</sub>	-142	Bloquea todos los óxidos intermedios
		CoO	-57	Bloquea SiO
		FeO	-65	Bloquea Si, Ge, C
		MoO <sub>2</sub>	-132	Bloquea todos los intermedios
		NiO	-57	Bloquea Si, C
		SnO	-69	
		TiO	-125	Bloquea todos los óxidos intermedios. La formación de TiO <sub>2</sub> reducirá SiO <sub>2</sub>
		WO <sub>2</sub>	-137	Bloquea todos los óxidos intermedios.
		VO	-101	

5 Otros metales que reducirán los óxidos subestequiométricos intermedios de silicio, germanio y elementos componentes de aleaciones semiconductoras inorgánicas son hierro, níquel, cobalto, estaño, molibdeno, tungsteno, y vanadio. Preferiblemente, estos elementos se combinarán en una aleación para formar el medio de molido o cuerpo del molino, pero se pueden usar en su forma elemental. Los ejemplos de aleaciones adecuadas son aceros duros basados en hierro-cobalto, aceros inoxidable basados en hierro-níquel y hierro-cromo, y aleaciones basadas en titanio-aluminio-vanadio.

10 Una forma de realización preferida del aparato para llevar a cabo el método de la invención se muestra en el diagrama esquemático de la figura 1, que muestra los componentes principales de un molino de discos, también conocido como un pulverizador orbital. El molino comprende una mano 10 movible en un mortero 12. El movimiento lateral de una placa base del molino, indicado por las flechas, produce una acción de martillo de la mano 10 contra el mortero 12, aplastando de esta manera el material a granel 14 en el mortero a polvo y, finalmente, en nanopartículas. Los molinos adecuados de este diseño, disponibles comercialmente, son el Siebtechnik T750 y el Retsch RS200.

15 Según un aspecto de la invención la mano, el mortero, o ambos están contruidos de un metal duro que reduce el óxido que se forma en la superficie de las nanopartículas. Por ejemplo, la mano y/o el mortero pueden estar contruidos de una aleación adecuada, tal como acero inoxidable 304, acero al cromo 51200, o Ti6Al4V. Tanto los componentes de aleaciones de acero inoxidable como de acero duro los proporcionan los fabricantes, para usarse en minerales de molido, solamente debido a su dureza. Para el molido de minerales blandos, se recomiendan medios de molido de ágata, mientras que, para el molido de materiales duros, tal como silicio, se recomienda zirconia.

20 En operación normal del molino, se obtienen partículas de tamaño micrométrico del material a granel después de varias decenas de segundos de tiempo de molido. Como un ejemplo, el cuarzo (dióxido de silicio) y otros minerales se muelen típicamente a polvos finos, para fines analíticos, durante un periodo de 30 s, tiempo durante el que la temperatura permanece cerca de temperatura ambiente.

25 Se pueden obtener nanopartículas como las descritas anteriormente, con un tamaño medio de aproximadamente 100 nm, mediante molido extendido durante periodos totales entre una y cinco horas. Además, en tal proceso, un intervalo deseado de temperatura de operación entre 100 y 200°C se puede mantener mediante una combinación de periodos diferentes de molido y enfriado. Se conocen molinos de diferente construcción con una acción de martillo similar y, con la misma modificación de materiales y procedimiento se pueden usar sustancialmente como se ha descrito anteriormente para llevar a cabo el método de la invención. En esta forma de realización se obtienen todas las tres condiciones deseables: un medio reductor, alta velocidad de desgaste y temperatura elevada.

30 En una segunda forma de realización, que no forma parte de la presente invención, se usa un molino como se ha descrito en la primera forma de realización anteriormente para el molido húmedo de partículas, usando una solución ácida débil. La mano y mortero se pueden, en este caso, fabricar de cualquier material duro, tal como cerámica, pero los metales descritos en la primera forma de realización se prefieren. Los líquidos ácidos preferidos incluyen soluciones acuosas de: ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fórmico, acético y carbónico, y mezclas de los mismos. En esta forma de realización, tanto la velocidad de desgaste como la temperatura son bajas, y la acción principal en reducir el óxido la proporciona el medio líquido. La velocidad de desgaste es probablemente hasta 10 veces más lenta que el molido seco, y la temperatura menor de 100°C, preferiblemente menor de 50°C. Sin embargo, se debe usar el tamponamiento correcto de la acidez de la solución para transferir el oxígeno a través de una reacción química con la superficie de la mano o mortero, si se construyen de los materiales previstos aquí.

35 En una tercera forma de realización preferida, en un molino de medio agitado, tal como un molino de bolas o un molino de barras, los respectivos medios de molido se fabrican de los mismos metales y aleaciones que en la primera forma de realización. El revestimiento del molino también se puede construir del mismo material. El diseño y operación de tales molinos se conoce bien, la única diferencia es la elección del medio de molido para permitir la producción de nanopartículas como se ha descrito anteriormente. En esta forma de realización, las condiciones de alta velocidad de desgaste y temperatura elevada no se obtienen necesariamente.

En una cuarta forma de realización, un molino como se describe en la tercera forma de realización se usa para molido húmedo de partículas, usando una solución ácida débil. El medio de molido se puede, en este caso, fabricar de cualquier material duro, tal como cerámica, pero los metales descritos en la primera forma de realización son preferidos. Los líquidos ácidos preferidos incluyen soluciones acuosas de: ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fórmico, acético y carbónico, y mezclas de los mismos. En esta forma de realización, tanto la velocidad de desgaste como la temperatura son bajas, y la acción principal en reducir el óxido la proporciona el medio líquido.

#### Ejemplo 1

Se han aplicado los métodos como se prevén en las dos primeras formas de realización usando un medio de molido de acero al cromo 51200. Como material de referencia, un material a granel que comprende metal de silicio de calidad 2503 se molió en seco, a temperatura ambiente, durante periodos extendidos en un molino de bolas de laboratorio con un tambor de neopreno, usando bolas de zirconia como el medio de molido. Siguiendo los procedimientos establecidos, según se reducía el tamaño de partícula, el tamaño de las bolas de zirconia se redujo de 15 mm de diámetro, a través de 10 mm a 5 mm.

Según la primera forma de realización del método, el metal silicio de calidad 2503 se molió, en aire, durante periodos de hasta cinco horas, en intervalos de 30 minutos en un molino de discos de laboratorio equipado con una mano y mortero de acero al cromo 51200. El intervalo de temperatura se mantuvo entre 100 y 160°C.

Según la segunda forma de realización, se usó el mismo molino de bolas que el usado para moler el material de referencia para moler metal de silicio de calidad 2503, pero usando bolas de acero al cromo de 15 mm de diámetro como el medio de molido.

Se determinó la concentración de oxígeno en superficie en las nanopartículas molidas, después de varios meses de almacenamiento en aire, usando espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Esta técnica tiene la ventaja doble de probar solo las primeras pocas monocapas de material en la superficie de la partícula, y ser capaz de distinguir enlaces químicos silicio-oxígeno, del oxígeno en moléculas de oxígeno adsorbidas tal como agua, dióxido de carbono y oxígeno atmosférico.

La figura 2 muestra la fracción relativa de enlaces silicio-oxígeno, determinados de esta medida, para: el material de referencia, que se ha molido con bolas, con bolas convencionales de zirconia por una parte; y con bolas de acero al cromo, y usando el molino de discos con componentes de acero al cromo, por otra parte. Los tiempos de molido se dan, en el eje superior, en días para el molino de bolas, y en eje inferior, en horas para el molino de disco de alta energía. El efecto beneficioso de usar un medio de molido reductor se muestra claramente por la diferencia en la concentración de enlaces de silicio-oxígeno entre los dos materiales producidos en el molino de bolas, en condiciones de otra manera idénticas. Se ve reducción adicional en el óxido por la aplicación de la pauta de alta velocidad de desgaste y alta temperatura.

La figura 3 es una micrografía electrónica de transmisión de alta resolución de una nanopartícula producida según la primera forma de realización de la invención, y la figura 4 es una micrografía correspondiente de una nanopartícula del estado de la técnica producida del material de referencia, molido durante 27 días con bolas zirconia. En la micrografía de la figura 3, no es posible observar la presencia de una capa de superficie con una estructura o composición diferente a la masa de la nanopartícula. En efecto, los planos de rejilla fotografiados claramente se extienden hasta la superficie de la partícula. Por tanto, se puede concluir que, si esta partícula se oxida, entonces el óxido de superficie es subestequiométrico, y más delgado de lo que se puede resolver con esta técnica de imagenología. En contraste, en la partícula de material de referencia mostrada en la figura 4, hay una capa de superficie claramente definida, de entre 2 y 5 nanómetros de espesor, que se ve que tiene una composición diferente y una estructura desordenada.

Se puede concluir que las superficies de las nanopartículas formadas por los métodos de la invención están terminadas con una monocapa de óxido subestequiométrico u oxígeno individual, hidrógeno y grupos hidroxilo que termina los sitios activos.

La naturaleza de la capa de superficie se investigó adicionalmente por espectroscopía Raman, usando una longitud de onda de excitación de 532 nm. Para las nanopartículas molidas según la primera forma de realización de la invención, el espectro Raman mostrado en la figura 5 inicialmente muestra picos característicos atribuibles a fases conocidas de dióxido de silicio cristalino (cuarzo o coesita) y amorfo, pero se observó que estas disminuían en intensidad con el tiempo de molido. Estas ya no se pudieron resolver en espectros de partículas molidas durante tres horas o más. En contraste, para las nanopartículas producidas por molido de bolas con bolas de zirconia, aunque hubo una reducción en la intensidad de los picos correspondientes al óxido original, se desarrollaron nuevos picos de dispersión de Raman correspondientes a la fase stishovita de dióxido de silicio durante el molido como se muestra en la figura 6.

Por tanto, el método de la invención hace posible la producción de nanopartículas de silicio estables con funcionalidad semiconductor para uso en aplicaciones electrónicas y eléctricas en general, y específicamente en esas aplicaciones don se requieren propiedades semiconductoras.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de producir nanopartículas semiconductoras inorgánicas que tienen una superficie estable, comprendiendo el método:
- 5 proporcionar un material semiconductor a granel inorgánico; y
- moler el material semiconductor a granel a una temperatura entre 100°C y 200°C en presencia de un agente reductor seleccionado, actuando el agente reductor para reducir químicamente óxidos de uno o más elementos componentes del material semiconductor formado durante el molido, o prevenir la formación de tales óxidos siendo oxidado preferentemente,
- 10 para producir mediante ello nanopartículas semiconductoras del material semiconductor a granel inorgánico, teniendo dichas nanopartículas una superficie estable que permite el contacto eléctrico entre las partículas en donde el medio de molido y/o uno o más componentes del molino comprenden el agente reductor seleccionado, siendo dicho agente reductor seleccionado un metal seleccionado del grupo que comprende hierro, cromo, cobalto, níquel, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, y aluminio, o una aleación que contiene uno o más de dichos metales.
- 15
2. Un método según la reivindicación 1, en donde las superficies de las nanopartículas se terminan con una monocapa de óxido subestequiométrico u oxígeno individual, hidrógeno y grupos hidroxilo que terminan los sitios activos.
- 20
3. Un método según la reivindicación 1, en donde un óxido estequiométrico estable de uno o más elementos componentes del material semiconductor se reduce, o se previene que se forme, por una reacción química preferente, de modo que impida la formación de la fase estequiométrica estable final del óxido.
- 25
4. Un método según la reivindicación 1, en donde el medio de molido o el molino comprende un acero duro, una aleación de acero inoxidable, o una aleación de titanio.
- 30
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material semiconductor a granel se muele usando un molino de alta energía con una acción de martillo en la que una mano del molino, un mortero del molino, o ambos están compuestos del agente reductor seleccionado.
- 35
6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el material semiconductor a granel se muele usando un molino de baja energía, de medio agitado, en el que el medio de molido, un revestimiento del molino, o ambos están compuestos del agente reductor seleccionado.
- 40
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el material semiconductor a granel inorgánico es un elemento del grupo IV, preferiblemente silicio o germanio.
- 45
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el material semiconductor a granel inorgánico es un compuesto o aleación que contiene elementos de los grupos II, III, IV, V, y VI, excluyendo óxidos semiconductores, preferiblemente, GaAs, InSb, CdTe, PbS, o  $Cu_xIn_{1-x}Se$ .



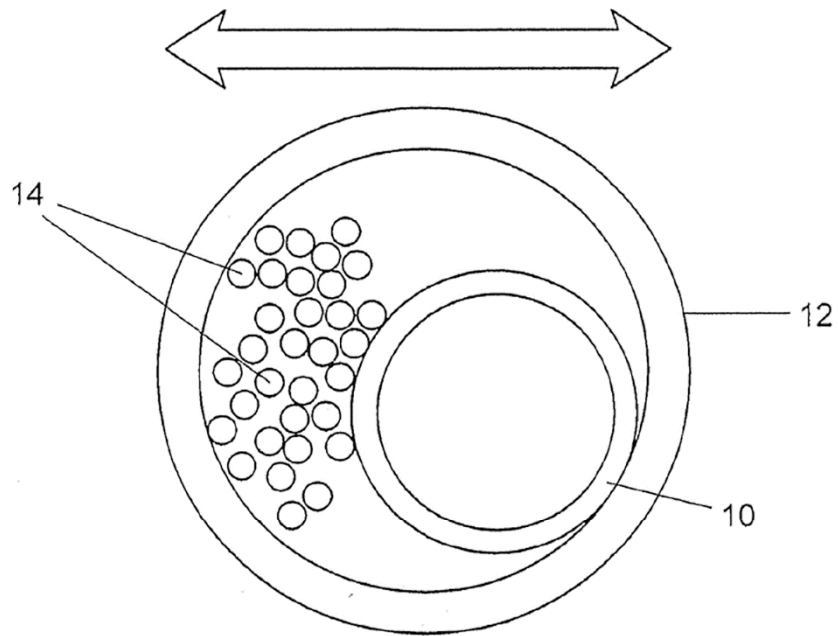


Fig. 1

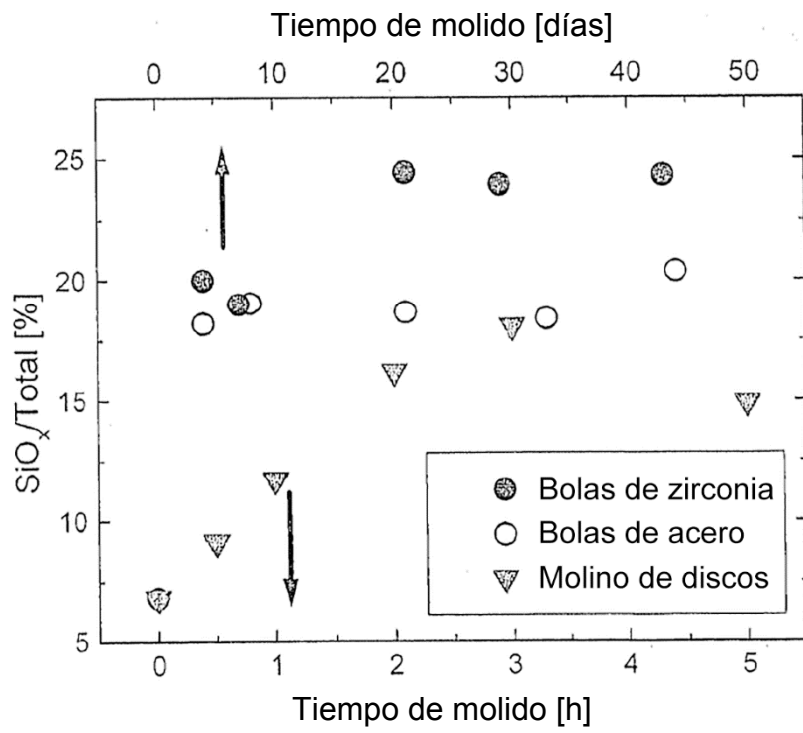


Fig. 2

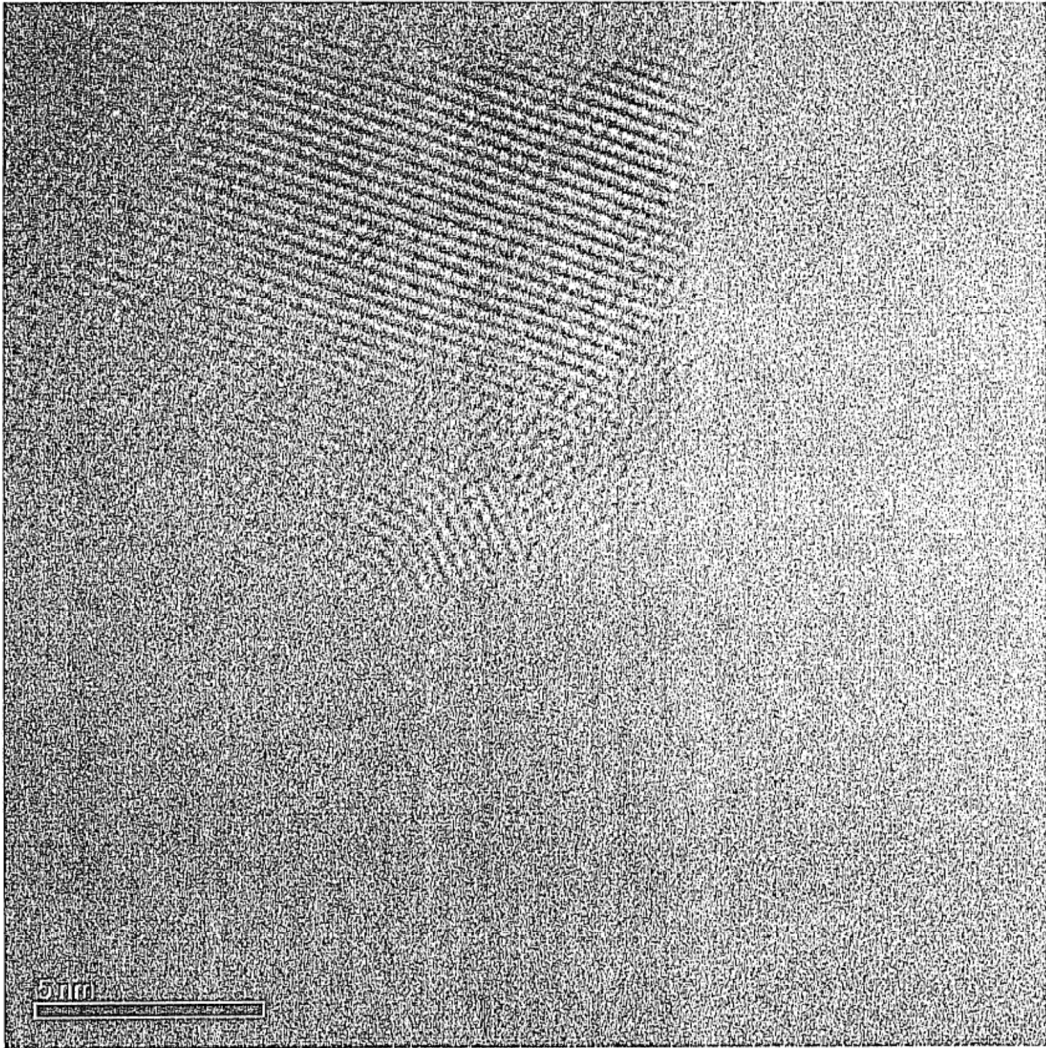


Fig. 3

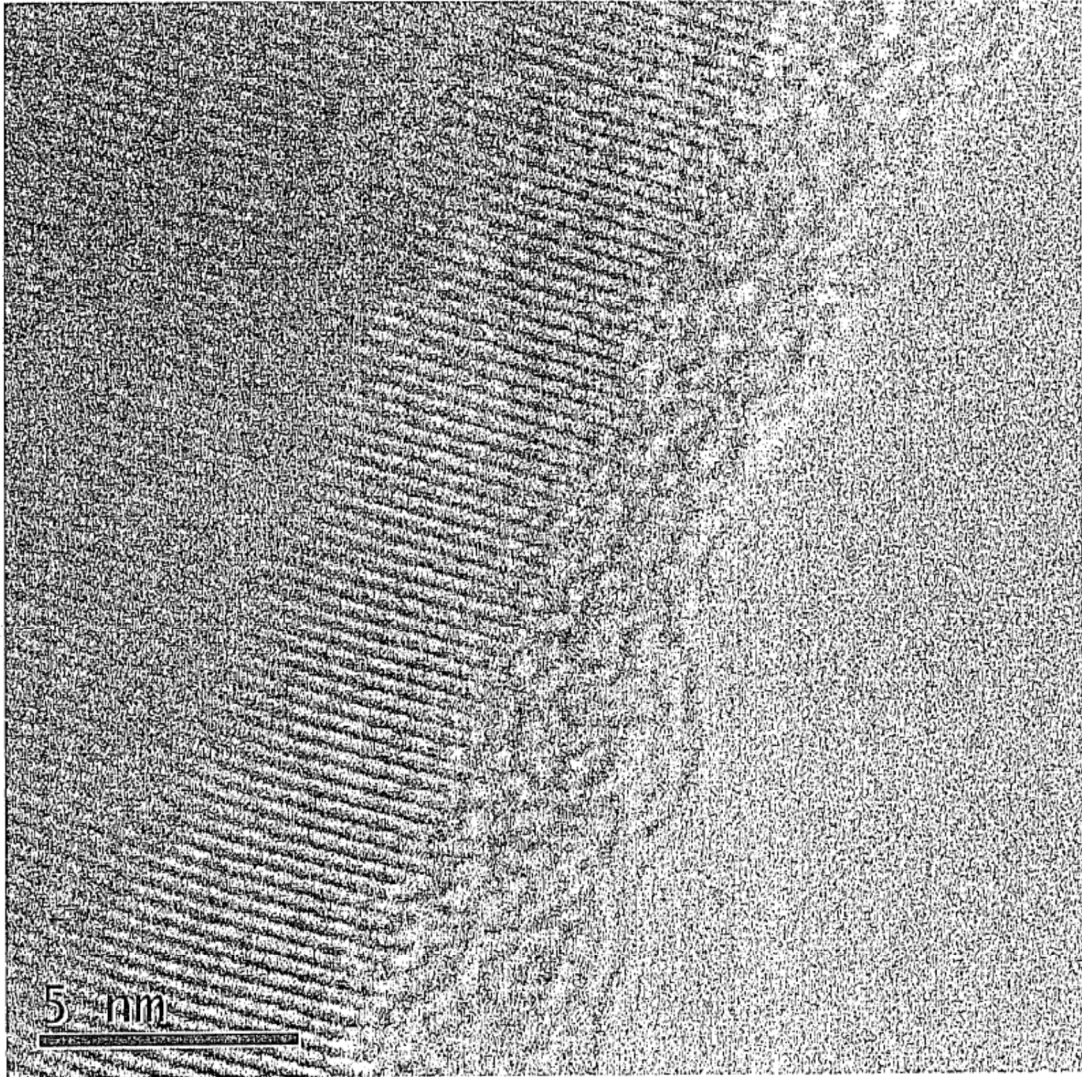


Fig. 4

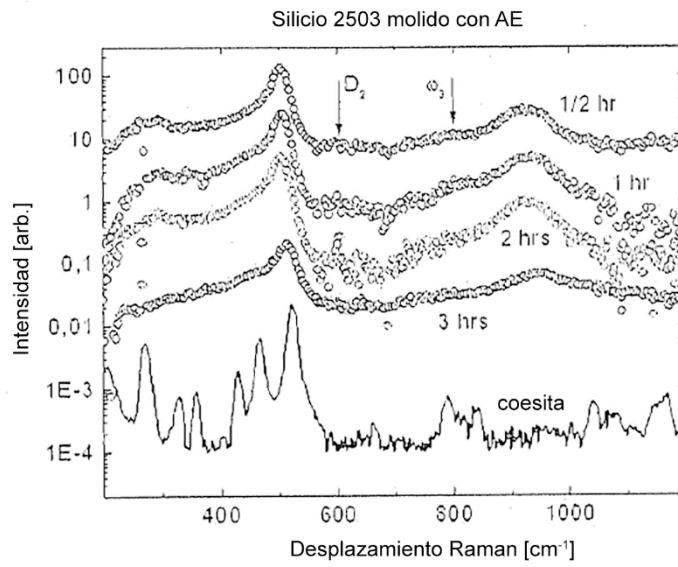


Fig. 5

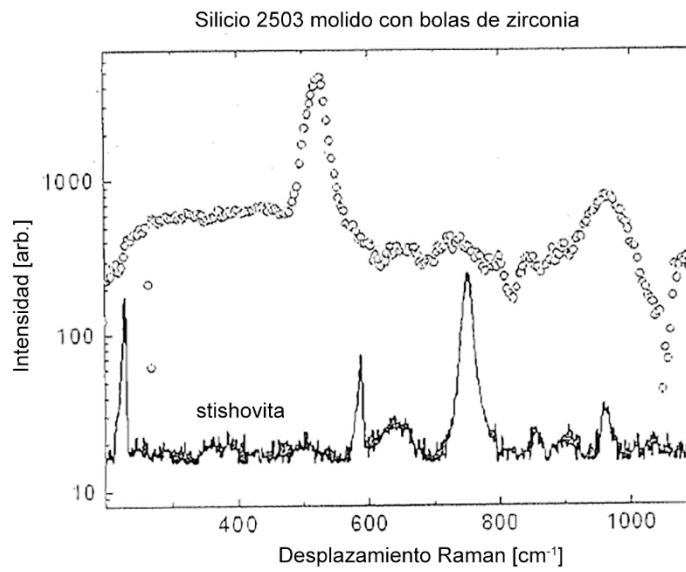


Fig. 6