

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 673**

51 Int. Cl.:

C23C 14/58	(2006.01)
B01J 37/34	(2006.01)
C23F 4/02	(2006.01)
B01J 23/42	(2006.01)
B01J 23/52	(2006.01)
B01J 23/72	(2006.01)
B01J 23/745	(2006.01)
B01J 23/755	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
C23F 4/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2010 PCT/FR2010/050219**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.08.2010 WO10092297**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2010 E 10708319 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2396447**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento por un haz de iones de una capa metálica depositada sobre un sustrato y sustrato obtenido**

30 Prioridad:

10.02.2009 FR 0950824

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

29.03.2019

73 Titular/es:

**QUERTECH (100.0%)
9, rue de la Girafe
14000 Caen, FR**

72 Inventor/es:

**BUSARDO, DENIS y
GUERNALEC, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 706 673 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

Procedimiento de tratamiento por un haz de iones de una capa metálica depositada sobre un sustrato y sustrato obtenido

5

Sector de la técnica

La invención tiene como objeto un procedimiento de tratamiento por un haz de iones de una capa metálica depositada sobre un sustrato y tiene como propósito permitir producir unas nanopartículas metálicas a partir de la capa metálica depositada sobre el sustrato.

10

Estado de la técnica

Se entiende por "nanopartícula" un ensamblaje de algunas decenas a algunos millares de átomos, que conduce a un objeto cuya al menos una de las dimensiones es de tamaño nanométrico, es decir, comprendido entre 1 nm y 100 nm. Desde el punto de vista dimensional, las nanopartículas se sitúan entre la materia denominada macroscópica y la escala atómica o molecular. Se constata habitualmente que las propiedades físico-químicas de unos objetos de este tipo difieren sustancialmente de las que prevalecen a una mayor escala. Unos objetos de este tipo pueden conducir a unas aplicaciones muy ventajosas, por ejemplo, en los campos de la biología y de la farmacia, de los materiales y de la síntesis química, de la microelectrónica, en concreto, en la perspectiva de ordenadores cuánticos.

15

20

De ello resulta una necesidad de método de producción de nanopartículas, preferentemente según unos métodos fácilmente industrializables, de manera que se puedan ofrecer unas nanopartículas de este tipo en cantidad significativa y a unos costes razonables.

25

En la técnica anterior, se describen unos diferentes procedimientos para texturizar las superficies a base de los haces de iones, véase "Materials processing by gas cluster ion beams", I. Yamada, e.a., Mat.Sc.and Eng., R.34, 2001, pág. 231-295 y "Conical surface textures formed by ion bombardment of 2 %Be-Cu alloy", J.K.G. Pantiz, J.Micromech. Microeng., 1, 1991, pág. 52-59.

30

La invención tiene como finalidad ofrecer un método de producción de nanopartículas poco costoso y que permite obtener unas cantidades de nanopolvo que responden a las necesidades de numerosas aplicaciones.

Objeto de la invención

35

La invención propone, de este modo, un procedimiento de tratamiento por un haz de iones de una capa metálica depositada sobre un sustrato que comprende una etapa (a) de fragmentación de dicha capa metálica donde:

- la capa metálica tiene un espesor, e_{frag} , comprendido entre 0,2 nm a 20 nm (nanómetro);
- los iones del haz de iones se seleccionan de entre los iones de los elementos de la lista constituida por el helio (He), por el boro (B), por el carbono (C), por el nitrógeno (N), por el oxígeno (O), por el neón (Ne);
- la tensión de aceleración de los iones está comprendida entre 20 kV y 200 kV
- la temperatura de la capa metálica es inferior o igual a $T_f/3$, donde T_f es la temperatura de fusión del metal de dicha capa metálica;
- se elige la dosis de iones por unidad de superficie en un rango comprendido entre 10^{12} iones/cm² y 10^{18} iones/cm², de manera que se fragmente la capa metálica para producir unos cúmulos metálicos en forma de nanopartículas sobre la superficie del sustrato, cuyo espesor máximo está comprendido entre 0,2 nm y 20 nm y la anchura máxima está comprendida entre 0,2 nm y 100 nm.

40

Según un modo de realización, la anchura máxima es inferior o igual a 20 nm.

Según un modo de realización, el espesor y la anchura máximos son inferiores o iguales a 10 nm, incluso inferiores o iguales a 5 nm.

50

En el marco de la presente invención, se entiende por "fragmentación" un procedimiento que permite dividir una capa de un material, de manera que se produzcan unos cúmulos de dicho material de la capa, aislados los unos de los otros. Los cúmulos que son el resultado de la capa fragmentados de este modo no están en continuidad de materia los unos con los otros. En consecuencia, estos cúmulos están presentes sobre la superficie del sustrato y están separados por unas zonas donde dicho sustrato está desprovisto de la materia de la capa, es decir, está desnudo.

55

Se denomina "tasa de cobertura" la relación entre la superficie cubierta por la materia de la capa después de fragmentación en relación a la superficie del sustrato.

60

Por lo tanto, resulta del procedimiento según la invención un sustrato recubierto de cúmulos discontinuos cuyas dimensiones corresponden a las de objetos calificados habitualmente como nanopartículas.

65

Según un modo de realización, la tasa de cobertura es inferior o igual a un 90 %, por ejemplo, inferior o igual a un 50 %. Según un modo de realización, la tasa de cobertura está comprendida entre un 30 % y un 10 %.

5 La superficie del sustrato presente entre los cúmulos metálicos puede ser idéntica a la superficie inicial del sustrato; igualmente, puede haber sido parcialmente esmerilada por los iones y/o ser objeto de una reordenación química, tal como, por ejemplo, relacionada con una implantación de los iones del haz de iones y/o con una oxidación superficial. La capa metálica, de espesor comprendido entre 0,2 nm y 20 nm, puede ser una capa continua o una capa discontinua. Se entiende por "capa discontinua" una capa donde las zonas del sustrato, recubiertas por el metal de dicha capa, tienen una dimensión de superficie de al menos varios nanómetros cuadrados, preferentemente de al menos varios
10 millares de nanómetros cuadrados, incluso superior o igual al micrómetro cuadrado.

En el marco de la presente invención, se entiende por espesor de un cúmulo o de una capa, una dimensión en una dirección perpendicular a la superficie del sustrato.

15 En el marco de la presente invención, se entiende por anchura de un cúmulo, una dimensión en un plano paralelo o tangente al sustrato.

La capa metálica que hay que tratar según la etapa (a) puede obtenerse por depósito de un metal sobre un sustrato al espesor deseado, e_{frag} , u obtenerse después de adelgazamiento de una capa de metal de espesor superior al espesor e_{frag} depositada sobre el sustrato. De entre las técnicas de adelgazamiento, se pueden citar unas técnicas de pulido mecánico y/o químico, unas técnicas de abrasión por chorro de materia.

El sustrato puede ser denso o poroso.

25 La capa metálica depositada sobre el sustrato puede obtenerse, por ejemplo, por depósito físico (por ejemplo, PVD para "*physical vapor deposition*", depósito físico en fase vapor), depósito químico gaseoso (por ejemplo, por CVD para "*Chemical vapor deposition*", depósito químico en fase vapor), depósito químico en medio líquido (por ejemplo, por electrolisis). En el caso de sustrato poroso, la capa metálica puede depositarse por impregnación por un líquido que contenga el metal que hay que depositar; a título de ejemplo, se puede utilizar hidrógeno-hexacloroplatinato (IV) para impregnar un sustrato poroso, luego, tratar el sustrato impregnado a 500 °C durante varias horas en un flujo de aire, con el fin de obtener una capa de platino.
30

La elección de los iones y de las condiciones de bombardeo de estos iones según la invención permite obtener ventajosamente unas nanopartículas en la superficie del sustrato.

35 Los inventores han podido constatar que los rangos elegidos según la invención de tensión de aceleración y de dosis de iones por unidad de superficie permiten seleccionar unas condiciones experimentales donde la producción de nanopartículas a partir de una capa metálica depositada sobre un sustrato es posible gracias a un bombardeo iónico.

40 Además, han podido constatar que el procedimiento según la invención puede implementarse "en frío", en concreto, a temperatura ambiente y que es conveniente que la temperatura de la capa metálica permanezca inferior o igual al valor $T_f/3$ durante la implementación del procedimiento. De este modo, se puede evitar ventajosamente que las nanopartículas formadas tengan tendencia a coalescer y a formar unos cúmulos cuyo tamaño sería difícilmente controlable.
45

La elección de la dosis de iones por unidad de superficie en el rango de dosis según la invención puede ser el resultado de una etapa previa de calibración donde se bombardea con uno de los iones de entre He, B, C, N, O, Ne, comprendiendo una muestra la capa de metal que hay que tratar depositada sobre un sustrato. El bombardeo de esta capa de metal puede efectuarse en diferentes zonas de la capa con una pluralidad de dosis de iones, en el rango
50 según la invención, y se observan las zonas tratadas, de manera que se elija una dosis adecuada en función del tamaño deseado de las nanopartículas que hay que producir.

La observación de las zonas tratadas de este modo puede efectuarse por unas técnicas de observación nanoscópicas, tales como microscopía de efecto túnel, microscopía de fuerza atómica. Igualmente, es posible utilizar unas técnicas de análisis químico de superficie o unas técnicas de físico-química para caracterizar las zonas tratadas, tales como, por ejemplo, unas técnicas de adsorción o de conversión de gas.
55

Sin querer estar relacionado por una teoría científica cualquiera, se puede pensar que el bombardeo de los iones en las condiciones según la invención hace el efecto de una "picadora" a escala nanométrica gracias a la cual las reordenaciones atómicas permiten la génesis de cúmulos metálicos cuyo espesor máximo está comprendido entre 0,2 nm y 20 nm y la anchura máxima está comprendida entre 0,2 nm y 100 nm. Se pueden "regular" las dimensiones de los cúmulos para obtener unas características deseadas haciendo variar los parámetros del haz de iones.
60

Según diferentes modos de realización que pueden combinarse entre sí:

65 - la dosis de iones por unidad de superficie está comprendida entre 10^{14} iones/cm² y 10^{17} iones/cm²;

- el espesor de la capa metálica, e_{frag} , está comprendido entre 1 nm y 10 nm;
 - los iones están producidos por una fuente de resonancia ciclotrónica electrónica (RCE) que tiene la ventaja de que es compacta y económica de energía.
- 5 Según un modo de realización, el procedimiento según la invención comprende, además, una etapa (aa) de pulverización de capa metálica, previa a la etapa (a) de fragmentación de capa metálica, que consiste en reducir el espesor inicial, $e_{pulv} + e_{frag}$, de una capa metálica depositada sobre el sustrato por bombardeo iónico hasta que dicha capa alcance el espesor e_{frag} . Esta etapa (aa) permite ventajosamente disminuir el espesor de una capa metálica inicial, que es superior a e_{frag} , con el mismo dispositivo que el que se implementa para la etapa (a) de fragmentación
- 10 de la capa metálica de espesor e_{frag} . Se saca provecho, para esto, de la capacidad del bombardeo iónico para pulverizar unos átomos. Preferentemente, se eligen unas tensiones de aceleración tales que solo se implementa el mecanismo de pulverización de los átomos de superficie de la capa metálica por los iones. Se busca, en concreto, evitar que los iones bombardeados puedan implantarse.
- 15 Según un modo de realización del procedimiento según la invención, la etapa (a) de fragmentación de la capa metálica se implementa con unos iones ligeros, elegidos de entre los iones de los elementos de la lista constituida por el helio (He), por el boro (B), por el carbono (C), por el nitrógeno (N), por el oxígeno (O), por el neón (Ne). La elección de iones ligeros puede permitir un mecanismo de fragmentación ventajoso.
- 20 Según un modo de realización, la etapa de la elección de la dosis de iones por unidad de superficie de manera que se fragmente la capa metálica para producir unos cúmulos metálicos se efectúa utilizando unos datos previamente establecidos que permiten representar la evolución de la tasa de cobertura de una capa metálica en función de la dosis de iones por unidad de superficie. Estos datos pueden basarse, por ejemplo, en unas mediciones experimentales de la tasa de cobertura de una capa metálica obtenidas por espectroscopia de fotoelectrones X (XPS).
- 25 Según diferentes modos de realización del procedimiento según la presente invención, que pueden combinarse entre sí:
- el sustrato y la capa metálica son móviles con respecto al haz de iones a una velocidad, V_D , comprendida entre 0,1 mm/s y 1.000 mm/s. De este modo, es posible desplazar la muestra para tratar unas zonas cuya dimensión es superior a la del haz. La velocidad de desfile V_D , puede ser constante o variable. Según un modo de realización, el sustrato y la capa metálica se desplazan y el haz de iones es fijo. Según otro modo de realización, el haz de iones barre la capa metálica que hay que tratar. Igualmente, es posible que el sustrato y la capa metálica se desplacen cuando el haz de iones es móvil. Según un modo de realización, una misma zona de la capa metálica se desplaza debajo del haz de iones según una pluralidad, N, de pasadas a la velocidad V_D . De este modo, es posible tratar una misma zona de la capa metálica con una dosis de iones correspondiente a la suma de las dosis de iones recibidas por esta zona al final de las N pasadas. Se señala, igualmente, que, si el tamaño de la capa metálica que hay que tratar lo permite, la etapa de fragmentación (a) puede ser estática y ser el resultado de uno o varios "flashes" de iones;
 - la capa metálica está constituida por un metal o por una aleación de este metal, donde el metal se elige de entre la lista constituida por el hierro (Fe), por el cobalto (Co), por el níquel (Ni), por el cobre (Cu), por el rutenio (Ru), por el rodio (Rh), por el paladio (Pd), por la plata (Ag), por el cerio (Ce), por el osmio (Os), por el iridio (Ir), por el platino (Pt), por el oro (Au);
 - el sustrato está constituido por un material elegido de entre la lista constituida por las cerámicas, por los vidrios, por los semiconductores, por los metales, por los polímeros. De entre las cerámicas susceptibles de utilizarse como sustrato, se pueden citar, de manera no limitativa, los óxidos de aluminio (Al_2O_3), de hafnio (HfO_2), de zirconio (ZrO_2), de silicio (SiO_2); el sustrato puede ser, igualmente, de grafito (C) o de silicio (Si); si el sustrato es metálico, este está constituido preferentemente por un metal de naturaleza diferente del de la capa metálica que hay que tratar; a título de ejemplo, el sustrato es metálico y de acero inoxidable, por ejemplo, en forma de placa o de fleje; según un modo de realización, el sustrato es un polímero, por ejemplo, en forma de placa o de película y se utiliza el bombardeo iónico para postreticular dicho polímero y, en concreto, endurecerlo;
 - el sustrato está constituido por un material en forma de polvo y el tratamiento por un haz de iones se implementa con un vacío primario laminado; de este modo, es posible tratar un polvo recubierto de una capa metálica, obtenida, por ejemplo, por impregnación; a título de ejemplos, el polvo que forma sustrato es un polvo de alúmina o unas zeolitas. Se entiende por "vacío primario laminado" un vacío primario obtenido reduciendo fuertemente el descenso en vacío con respecto a un descenso en vacío convencional, de manera que se evite cualquier turbulencia en el interior del recinto que podría provocar la aspiración del polvo. Con este fin, se procede en unas condiciones donde la conductancia entre el recinto y la bomba es reducida poniendo, por ejemplo, unas series de láminas delante de la bomba primaria.
- 65 La invención tiene como propósito, igualmente, un sustrato recubierto de cúmulos metálicos en forma de nanopartículas sobre la superficie del sustrato cuyo espesor máximo está comprendido entre 0,2 nm y 20 nm y la anchura máxima está comprendida entre 0,2 nm y 100 nm, obtenido según uno de los modos de realización del

procedimiento de la presente invención, donde dichos cúmulos metálicos ocupan entre un 1 % y un 90 % de la superficie del sustrato y donde el sustrato está desnudo sobre respectivamente un 99 % a un 10 % de su superficie.

5 La cantidad de cúmulos metálicos puede depender, por ejemplo, de la utilización deseada. En efecto, se pueden diseñar unos sustratos recubiertos de muy poco (del orden de algunos porcentajes de su superficie) cúmulos metálicos, donde estos cúmulos metálicos son muy reactivos con respecto a la aplicación contemplada. Para otras aplicaciones, se puede desear obtener un recubrimiento muy importante del sustrato, por ejemplo, de más de un 70 % de su superficie, es decir, con una tasa de cobertura de más de un 70 % para multiplicar los sitios reactivos. Se constata que, para unas numerosas aplicaciones, como, por ejemplo, unas aplicaciones en catálisis, un recubrimiento
10 correspondiente a una tasa de cobertura de un 10 % a un 60 % de la superficie del sustrato por unos cúmulos metálicos permite obtener unos resultados satisfactorios. Según un modo de realización, la tasa de cobertura para unas aplicaciones en catálisis es de un 10 % a un 30 %; según otro modo de realización, la tasa de cobertura para unas aplicaciones en catálisis es de un 30 % a un 60 %.

15 La invención trata, igualmente, sobre un dispositivo de catálisis heterogénea que comprende una zona de transformación de un gas o de un líquido que comprende al menos un sustrato recubierto de cúmulos metálicos según la presente invención.

20 Según un modo de realización, el dispositivo de catalizador heterogéneo es un convertidor catalítico, que tiene como propósito limitar la nocividad de los gases de escape de vehículos motorizados. De este modo, se obtienen unos catalizadores de oxidación de reactividad mejorada a baja temperatura.

25 Los sustratos recubiertos de cúmulos metálicos según la invención pueden utilizarse en unos numerosos otros campos técnicos, tales como, por ejemplo, los relativos a las pilas de combustible, al tratamiento del petróleo o de los productos petroleros, tales como, por ejemplo, refinado, desulfuración.

Descripción de las figuras

30 Otras particularidades y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto en la descripción a continuación de ejemplos de realización no limitativos, en concreto, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- las figuras 1a a 1c ilustran diferentes etapas de un ejemplo de un procedimiento según la invención;
- 35 las figuras 2a a 2c ilustran la superficie de muestras, en concreto, tratadas según la invención;
- la figura 3 ilustra la variación de la relación Pt/Si en función de la dosis recibida por una muestra;
- las figuras 4, 5a y 5b ilustran unos espectros XPS de superficie de muestras, en concreto, tratadas según la invención.
- 40 - las figuras 6 a 9 representan unos ejemplos de evolución de la tasa de cobertura, S, en ordenada, en función de dosis de iones por unidad de superficie para unas capas metálicas y unos iones dados.

Descripción detallada de la invención

45 Por unas razones de claridad, las dimensiones de los diferentes elementos representados en estas figuras no están necesariamente en proporción con sus dimensiones reales. Las mismas referencias numéricas en las diferentes figuras corresponden a las mismas partes.

50 Las figuras 1a a 1c ilustran diferentes etapas de un ejemplo de implementación del procedimiento según la invención.

Una capa metálica, por ejemplo, de platino 10, 20 se deposita sobre un sustrato 30, por ejemplo, de silicio, tal como se ilustra en la figura 1a.

55 La capa metálica es continua y su espesor inicial vale $e_{pulv} + e_{frag}$, por ejemplo, del orden de algunas decenas de nanómetros, incluso del orden de micrómetro. Un haz de iones 100 barre la superficie de la capa metálica, por ejemplo, en primer lugar, en el sentido de la flecha 150, luego, en el sentido de la flecha opuesta, de manera que una misma zona de la superficie de la capa metálica vea varias pasadas del haz de iones.

60 Durante una primera etapa (aa), se eligen los iones del haz 100 y su tensión de aceleración se regula de manera que se pulverice una parte 20 de la superficie metálica, con el fin de reducir esta última a un espesor e_{frag} , comprendido entre 0,2 nm y 20 nm.

65 Después de reducción de la capa metálica inicial al espesor e_{frag} deseado, se procede a una etapa de fragmentación ilustrada en la figura 1b.

Los iones del haz 100 pueden ser idénticos a los utilizados para la etapa anterior o se pueden elegir unos iones pesados para la etapa anterior (aa) y unos iones ligeros para la presente etapa (a) de pulverización. Su tensión de aceleración y la dosis de iones por unidad de superficie se eligen para fragmentar la capa metálica 10, con el fin de producir unos cúmulos metálicos 40 cuyo espesor máximo está comprendido entre 0,2 nm y 20 nm y la anchura máxima comprendida entre 0,2 nm y 100 nm, tal como se ilustra en la figura 1c.

Según unos ejemplos de implementación de la presente invención, unas muestras donde unas capas metálicas de platino (Pt), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe) de 10 nm depositadas sobre un sustrato de silicio han sido objeto de estudios para un tratamiento con unos iones de nitrógeno emitidos por una fuente RCE.

El haz de iones comprende unos iones N⁺ cuya intensidad es sustancialmente 20 μA y N²⁺ cuya intensidad es sustancialmente 20 μA; la tensión de extracción y de aceleración es de 45 kV; la energía de N⁺ es de 45 keV y la de N²⁺ de 90 keV.

El haz tiene sustancialmente una forma cuadrada de 2 mm de lado; la muestra que hay que tratar se desliza a 40 mm/s con un paso de avance lateral en cada retorno de 1 mm.

Las tablas 1 a 3 trasladan los resultados con una capa de Pt (tabla 1), una capa de Cu o una capa de Ni (tabla 2), una capa de Fe (tabla 3).

Los resultados con una capa de platino son el resultado de ensayos y de observaciones. Se determina la texturación de la capa metálica después de los ensayos.

Los resultados con una capa de Cu o de Ni o de Fe son el resultado de ensayos preliminares y de extrapolaciones.

Tabla 1

N.º de pases	Dosis estimadas (10 ¹⁴ iones/cm ²)	Espesor pulverizado estimado (nm)	Estado de la capa de Pt
1	5,2	0,11	Continua/lisa
10	51,5	1,1	Continua/lisa
40	206	4,4	Continua/despedazada
50	257	5,5	Fragmentada/dispersada; nanocristales de platino
60	309	6,6	Dispersada
70	360	7,7	Fuertemente dispersada
100	515	11	Ninguna capa de platino

Tabla 2

N.º de pases	Dosis estimadas (10 ¹⁴ iones/cm ²)	Espesor pulverizado estimado (nm)	Estado de la capa de Cu o de Ni
1	5,2	0,078	Continua/lisa
10	51,5	0,78	Continua/lisa
40	206	3,12	Continua/lisa
50	257	3,9	Continua/lisa
60	309	4,68	Continua/despedazada
70	360	5,46	Fragmentada/dispersada; nanocristales de cobre o de níquel
80	412	6,24	Dispersada
90	463	7,02	Fuertemente dispersada
120	618	9,36	Ninguna capa de cobre o de níquel

Tabla 3

N.º de pases	Dosis estimadas (10 ¹⁴ iones/cm ²)	Espesor pulverizado estimado (nm)	Estado de la capa de Fe
1	5,2	0,054	Continua/lisa
10	51,5	0,54	Continua/lisa
20	103	1,08	Continua/lisa
30	154	1,62	Continua/lisa
40	206	2,16	Continua/lisa
80	412	4,32	Continua/despedazada

N.º de pases	Dosis estimadas (10 ¹⁴ iones/cm ²)	Espesor pulverizado estimado (nm)	Estado de la capa de Fe
100	515	5,4	Fragmentada/dispersada; nanocristales de hierro
120	618	6,48	Dispersada
150	772	8,1	Ninguna capa de hierro

Se constata que en las condiciones de haz y de espesor inicial de la capa metálica mencionadas, se pueden generar unos nanocristales de platino para unas dosis del orden de 2 a 3.10¹⁶ iones / cm², de cobre o de níquel para unas dosis de 3 a 4.10¹⁶ iones/cm², para el hierro de 4 a 6.10¹⁶ iones/cm². Como se ha mencionado en las diferentes tablas, una parte de los átomos de la capa metálica se pulverizan en el transcurso del tratamiento de fragmentación.

Se han efectuado unas observaciones de la superficie de muestras de capas de platino depositada sobre un sustrato de silicio y tratadas en las condiciones de más arriba por microscopía por fuerza atómica (AFM para "atomic force microscopy") y por espectroscopia de fotoelectrones X (XPS para "X-ray photo electron spectroscopy" igualmente denominada ESCA para "electron spectroscopy for Chemical analysis").

Las figuras 2a, 2b, 2c representan la observación por AFM de una zona de la capa de platino sobre el sustrato de silicio después de respectivamente 0 pase (antes de tratamiento), 50 pases (sea una dosis del orden de 2.5.10¹⁶ iones/cm²), 100 pases (sea una dosis del orden de 5.10¹⁶ iones/cm²). La zona representada corresponde a una zona cuadrada de 500 nm de lado. La diferencia máxima de altura entre picos y valles y del orden de 20 nm en la figura 2a, del orden de 2 nm en las figuras 2b y 2c.

Se constata que la capa de platino es continua en la figura 2a; la capa de platino se ha fragmentado y aparece en la figura 2b en forma de cúmulo cuyo espesor es del orden de 2 nm y la anchura es del orden de 20 a 50 nm; estos cúmulos están separados por unas zonas donde el sustrato de silicio se ha descubierto; la capa de platino ha desaparecido después de 100 pases y se observa en la figura 2c el sustrato de silicio.

La figura 3 representa la variación de la relación de concentración atómica Pt/Si (en ordenada) medida por XPS en función del número de pasada, N, debajo del haz, es decir, de la dosis.

La tabla 4 sintetiza estos resultados y presenta, igualmente, la relación Pt/ (Pt + Si), así como el porcentaje atómico de oxígeno medido.

Tabla 4

Número de pasadas	Pt/Si	Pt / (Si + Pt)	O (%)
0	9,9	91 %	17
40	0,84	46 %	32
50	0,72	42 %	34
60	0,47	32 %	32
70	0,50	33 %	27

Se constata que se detecta un poco de Si en 0 pasada, correspondiente probablemente ya sea a algunas zonas del sustrato no recubiertas de platino, ya sea a la emisión del Si del sustrato debajo de la capa de platino.

La cantidad de platino ha disminuido de manera muy significativa después de 40 pasadas y se puede estimar que aproximadamente un 40 a un 50 % de la superficie del sustrato permanece recubierta por platino y que el silicio se pone al denudo sobre el resto de la superficie. Esta observación está respaldada por el hecho de que se observa simultáneamente a la disminución de la cantidad de platino un aumento de la tasa de oxígeno. Se atribuye este aumento a una oxidación del silicio del sustrato después de que se haya puesto al desnudo, que confirma, de este modo, que los cúmulos de platino están rodeados por zonas de sustrato desprovistas de platino.

La figura 4 traslada unos resultados de medición de XPS en el campo de energía de unión comprendido entre 0 y 15 eV (en abscisa) donde se lleva el número de golpes por segundo medidos (en ordenada) para una muestra con 0 pasada (curva 41) y después de 50 pasadas (curva 42). Se constata un defase de los picos de energía que firma una modificación de la texturación de la capa de platino por el efecto del bombardeo iónico.

Las figuras 5a y 5b ilustran unos espectros XPS sobre el campo de energía de unión comprendido entre 0 y 1.200 eV (en abscisa) donde se lleva el número de golpes (en millares de golpes por segundo, en ordenada) para una muestra con 0 pasada (figura 5a) y después de 70 pasadas (figura 5b). Los picos de los que se sigue particularmente la evolución son los picos correspondientes a O1s (51, 501), Sn2p3 (52), N1s (53), C1s (54, 504), Si2s (55, 505), Pt4f (56, 506). De este modo, se confirma el fuerte aumento de Si2s que firma la puesta al desnudo del sustrato después de 70 pasadas.

5 Unas muestras obtenidas a partir de una capa de platino sobre un sustrato de silicio y tratadas según la invención han sido objeto de ensayos de catálisis. Un gas que contiene CO se ha enviado entre 200 y 250 °C sobre un sustrato recubierto de platino, después de bombardeo iónico y se ha constatado la oxidación del CO que demuestra la actividad catalítica de las muestras. Esa actividad desaparece después de 100 pasadas en las condiciones de más arriba.

10 Por otra parte, unas muestras que comprenden unos cúmulos de platino (de 1 a 10 nm³), finamente dispersados y depositados sobre un elemento de monolito de alúmina porosa se han tratado, igualmente, según la invención. Se ha constatado que la fragmentación de los cúmulos de platino iniciales para formar unos cúmulos de tamaño más pequeño y más numerosos, puede obtenerse para unas dosis comprendidas entre 10¹³ y 10¹⁴ ion/cm² de nitrógeno a una energía media de 60 keV. Se han efectuado unos ensayos de oxidación del metano CH₄. Se determina experimentalmente la temperatura T_{50 %}, a la cual se obtiene un 50 % de conversión del CH₄ en presencia de diferentes catalizadores, siendo las otras condiciones de medición idénticas. Se constata que esta temperatura baja en 20 °C aproximadamente para un catalizador constituido por los cúmulos de platino fragmentados según la invención (T_{50 %} aproximadamente 580°C), en comparación con un catalizador constituido por los cúmulos iniciales de 1 a 10 nm³ (T_{50 %} aproximadamente 600 °C).

20 Las figuras 6 a 9 representan unos ejemplos de evolución de la tasa de cobertura, S, expresada en % en función de dosis de iones expresados en 10¹⁵ ion/ cm².

Estas figuras y las enseñanzas que se extraen de ellas permiten ilustrar un modo de realización de la etapa de la elección de la dosis de iones por unidad de superficie, de manera que se fragmente una capa metálica para producir unos cúmulos metálicos según la invención.

25 Según este modo de realización, se determina experimentalmente la evolución de la tasa de cobertura de una capa metálica dada (metal dado, espesor dado) en función de la dosis de iones de un tipo dado de ion para una energía dada y se establecen unas relaciones que permiten transcribir la enseñanza obtenida de este estudio experimental para determinar la tasa de cobertura que se obtendría con otras capas metálicas y/u otros iones y/u otras energías de los iones.

30 La figura 6 representa unas mediciones de tasa de cobertura efectuadas sobre una capa de platino de espesor inicial de 10 nm depositada sobre un sustrato de silicio. Los iones utilizados son unos iones de nitrógeno, de dos estados de carga, N⁺ y N²⁺, producidos por una fuente RCE. La tensión de aceleración de estos iones es de 40 kV. Por lo tanto, se obtienen unos iones de 40 keV y 80 keV y se puede estimar que la energía media de estos iones es de 60 keV.

35 La medición de la tasa de cobertura se efectúa por metrología de espectroscopia de fotoelectrones X (XPS) sobre una pluralidad de muestras de la capa de Pt mencionada después de bombardeo por diferentes dosis de los iones mencionados.

40 Los rombos que lleva la figura 6 corresponden a los puntos experimentales y la curva 60 corresponde a una curva de interpolación. En este ejemplo, se constata que la tasa de cobertura de la capa de Pt es inicialmente del orden de un 90 % (muestra de partida, antes de bombardeo iónico), que la tasa de cobertura es de aproximadamente un 50 % para aproximadamente 3.10¹⁵ ion/cm², de aproximadamente un 10 % para aproximadamente 6.10¹⁵ ion/cm².

45 Los puntos experimentales se explotan haciendo la hipótesis de que la forma de la curva 60 que representa la tasa de cobertura en función de la dosis responde a una curva estadística de tipo Fermi-Dirac. Los inventores han desarrollado un modelo de extrapolación que permite deducir de una curva de este tipo unos parámetros útiles para efectuar unas predicciones de curvas que representan la tasa de cobertura en función de la dosis para unas condiciones diferente de aquellas en las cuales se ha obtenido una curva de referencia.

50 La curva 60 representa la curva de referencia obtenida a partir de los datos experimentales de la figura 6, para una capa de Pt de 10 nm bombardeada con unos iones de nitrógeno de energía media de 60 keV.

55 Gracias al modelo desarrollado por los inventores, se pueden extraer de esta curva de referencia 60 varios datos predictivos.

Según la hipótesis por la que se opta, la variación de la tasa de cobertura S en función de la dosis d responde a la siguiente ecuación:

60
$$S(d) = 1 / [1 + \exp(4 \cdot a \cdot (d - d_{50}))],$$

donde:

- 65 d es la dosis de iones;
 d₅₀ es la dosis correspondiente a una tasa de cobertura de un 50 %;
 a es la pendiente de la curva 60 en el punto

correspondiente a una tasa de cobertura en un 50 %.

Se establece que $d_{50} = e \cdot s / V$,
donde:

- 5 e es el espesor inicial de la capa metálica;
s es la superficie del impacto;
V es el volumen del impacto;

10 (estando e, s, V expresados en la misma unidad dimensional, por ejemplo, en nm).

Igualmente, se establece que $s = 2 \cdot a$ y $V = e \cdot 10^{14} / d_{50}$,
donde:

- 15 V está expresado en nm³, e en nm;
d₅₀ en 10¹⁵ ion/cm².

Del ejemplo representado en la figura 6 se deduce que para una capa de 10 nm de Pt bombardeada por unos iones de 60 keV de energía media se tiene:

- 20 $V = 0,33 \text{ nm}^3$ y $s = 0,35 \text{ nm}^2$.

Se constata por las ecuaciones de más arriba, que es sencillo prever la variación de la tasa de cobertura en función del espesor inicial, e, una capa metálica de un tipo dado en unas condiciones de bombardeo iónico donde se han determinado los parámetros s y V.

- 25 Considerando que estos parámetros se han determinado para un espesor e₁, se tiene para una capa metálica del mismo tipo de espesor e₂:

$$S(d, \text{ para } e_2) = 1 / [1 + \exp(2 \cdot s(d - e_2 \cdot s / V))]$$

- 30 A partir de los datos de más arriba, los inventores han mostrado que es posible predecir la evolución de la tasa de cobertura en función de la dosis de iones en unas condiciones diferentes de las correspondientes a las condiciones experimentales de la figura 6 implementando un método de cálculo fundado en unas estimaciones de tasa de pulverización para un metal dado, un ion incidente dado, de energía dada. Se define la "tasa de pulverización", p, como el número de átomo extraído para un ion incidente.

- 35 El cálculo fundado en unas estimaciones de tasa de pulverización para un metal dado, un ion incidente dado, de energía dada se funda en los principios de la física de las interacciones de las partículas con la materia. Unos métodos y datos que permiten hacer estos cálculos están divulgados, en concreto, en las publicaciones "The Stopping and Range of Ions in Matter" por J.F. Ziegler, volúmenes 2-6, Pergamon Press, 1977-1985, "The Stopping and Range of Ions in Solids" por J.F. Ziegler, J.P. Biersack y U. Littmark, Pergamon Press, Nueva York, 1985 (nueva edición en 2009) y J.P. Biersack y L. Hagmark, Nucl. Instr. and Meth., vol. 174, 257, 1980.

- 45 Además, se han desarrollado y comercializado unos softwares, con el fin de facilitar o de efectuar unos cálculos de este tipo, como, por ejemplo, los softwares comercializados con los nombres "SRIM" ("The Stopping and Range of Ions in Matter") y "TRIM" ("The Transport of Ions in Matter"), desarrollados, en concreto, por James F. Ziegler.

Las estimaciones obtenidas de este modo de tasa de pulverización, p, del platino para un ion incidente dado (He, N, Ar*) a diferentes energías medias (20, 60 y 100 keV) se trasladan más abajo en la tabla 5 (*no según la invención).

- 50 Tabla 5

iones incidentes	P Para 20 keV	P Para 60 keV	P Para 100 keV
He	0,64	0,29	0,18
N	0,94	0,69	0,53
Ar*	4,24	4,41	4,14

Igualmente, es posible obtener unas estimaciones de tasa de pulverización, p, de diferentes metales para un mismo tipo de ion incidente. Los resultados para Au, Pt, Fe para unos iones de nitrógeno de diferentes energías medias se trasladan más abajo en la tabla 6.

- 55 Tabla 6

metal	P Para 20 keV	P Para 60 keV	P Para 100 keV
Au	2,60	1,20	1,10
Pt	0,94	0,69	0,53
Fe	1,62	0,70	0,51

A continuación, se pueden estimar los nuevos parámetros s y V para cualquier tipo de ion, de energía correspondiente y para diferentes metales de la diana. Para esto, se considera que el volumen del impacto V es proporcional a la tasa de pulverización p y que la superficie del impacto es proporcional a $p^{2/3}$. Conociendo el volumen del impacto y la superficie del impacto extraídos de la curva de referencia 60, así como las tasas de pulverización relativas a las condiciones de la curva 60 y las consideradas para un nuevo tipo de ion, una nueva energía, en un nuevo metal diana, se puede deducir proporcionalmente el nuevo volumen de impacto y la nueva superficie de impacto.

5 Sobre esta base, se puede, por ejemplo, estimar la evolución de la tasa de cobertura para una capa de platino del tipo estudiado en la figura 6 (10 nm de espesor) en función de la energía media de los iones de nitrógeno utilizados para el bombardeo. Se llevan a la figura 7 las tasas de cobertura determinadas de este modo para unos iones de nitrógeno de energía media de 20 keV (curva 71), unos iones de nitrógeno de energía media de 60 keV (curva 72, idéntica a la curva de referencia 60), unos iones de nitrógeno de energía media de 100 keV (curva 73).

15 Los cálculos han permitido determinar los siguientes parámetros, trasladados a la tabla 7.

Tabla 7

Energía media nitrógeno incidente	d_{50} (en 10^{15} ion/cm ²)	V (nm ³)	s (nm ²)
20 keV	2,20	0,45	0,44
60 keV	3,00	0,33	0,36
100 keV	3,9	0,25	0,30

20 Haciendo la hipótesis de que se obtiene un campo de fragmentación deseado para una tasa de cobertura comprendida entre un 10 % y un 30 %, representado por el rango ΔS en la figura 7, de este modo, se puede estimar la dosis de ion que hay que utilizar para obtener un resultado de este tipo:

para N a 20 keV, el rango de dosis correspondiente, d_{71} , se sitúa entre aproximadamente 3 y $5 \cdot 10^{15}$ ion/cm²;

25 para N a 60 keV, el rango de dosis correspondiente, d_{72} , se sitúa entre aproximadamente 4 y $6 \cdot 10^{15}$ ion/cm²;

para N a 100 keV, el rango de dosis correspondiente, d_{73} , se sitúa entre aproximadamente 5 y $8 \cdot 10^{15}$ ion/cm².

30 Se constata que cuanto más aumenta la energía de los iones de nitrógeno incidente, más conveniente es aumentar la dosis de iones para obtener la fragmentación deseada.

Según otro ejemplo, se puede estimar la evolución de la tasa de cobertura en función del tipo de ion, para una misma energía media y la capa de platino de 10 nm de espesor anteriormente estudiada.

35 Se llevan a la figura 8 las tasas de cobertura determinadas de este modo para unos iones de Argón (Ar) en la curva 81, para unos iones de nitrógeno (N) en la curva 82 (curva idéntica a las curvas 60 y 72), para unos iones de Helio (He) en la curva 83, en el caso donde estos iones tienen una energía media de 60 keV.

40 Los cálculos han permitido determinar los siguientes parámetros, trasladados a la tabla 8.

Tabla 8

iones incidentes (a 60 keV)	d_{50} (en 10^{15} ion/cm ²)	V (nm ³)	s (nm ²)
Ar	0,46	2,13	1,23
N	3,00	0,33	0,36
He	7,13	0,14	0,20

Haciendo la misma hipótesis que anteriormente para determinar el rango de dosis de ion que hay que utilizar para obtener la fragmentación deseada, se obtiene:

45 para Ar, el rango de dosis correspondiente, d_{81} , se sitúa entre aproximadamente 1 y $1,5 \cdot 10^{15}$ ion/cm²;

para N, el rango de dosis correspondiente, d_{82} , se sitúa entre aproximadamente 4 y $6 \cdot 10^{15}$ ion/cm²;

50 para He, el rango de dosis correspondiente, d_{83} , se sitúa entre aproximadamente 9 y $13 \cdot 10^{15}$ ion/cm².

Según también otro ejemplo, es posible estimar la evolución de la tasa de cobertura para unas capas de diferentes metales, de mismo espesor (10 nm) bombardeados con unos iones de nitrógeno de 60 keV.

55 Se llevan a la figura 9 las tasas de cobertura, determinadas gracias a los datos de la tabla 6, para unas capas metálicas de oro en la curva 91 y de platino o de hierro en la curva 92 (idéntica a las curvas 60, 71, 82).

Considerando las condiciones establecidas anteriormente, se determina el rango de dosis de ion deseada para el oro entre aproximadamente $3 \text{ y } 4 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ y para el platino o el hierro entre aproximadamente $4 \text{ y } 6 \cdot 10^{15} \text{ ion/cm}^2$.

5 Ni que decir tiene que es posible combinar los cálculos y resultados expuestos, de manera que se determinen las dosis deseadas para proceder a una fragmentación deseada para las combinaciones posibles, en concreto, de tipo de metal de la capa, de espesor de la capa, de tipo de ion para el tratamiento, de la energía de estos iones.

10 De este modo, es posible proceder a la elección de la dosis de iones por unidad de superficie, de manera que se fragmente la capa metálica de manera predictiva.

Es conveniente señalar que unas observaciones experimentales sobre unas muestras que han sido objeto de un tratamiento por un haz de ion pueden permitir confirmar o ajustar el rango de dosis de iones seleccionado. Unas observaciones de este tipo pueden efectuarse, en concreto, por XPS.

15 La invención no está limitada a los tipos de realización ejemplificados y debe interpretarse de forma no limitativa y engloba cualquier modo de realización equivalente. Es conveniente señalar que si se han presentado unos ejemplos de implementación con unas capas metálicas de Pt, Cu, Ni, Fe, el procedimiento según la invención puede implementarse con unos muy numerosos metales con vistas a obtener unos cúmulos metálicos de tamaño
20 nanoscópico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento por un haz de iones (100) de una capa metálica (10) depositada sobre un sustrato (30) **caracterizado por que** comprende una etapa (a) de fragmentación de dicha capa metálica donde se entiende por "fragmentación" un procedimiento que permite dividir una capa de un material, de manera que se produzcan unos cúmulos de dicho material de la capa, aislados los unos de los otros, estando estos cúmulos presentes sobre la superficie del sustrato y estando separados por unas zonas donde dicho sustrato está desprovisto de la materia de dicha capa y donde:
- 5
- 10 - la capa metálica (10) tiene un espesor, e_{frag} , comprendido entre 0,2 nm a 20 nm (nanómetro);
 - los iones del haz de iones se seleccionan de entre los iones de los elementos de la lista constituida por el helio (He), por el boro (B), por el carbono (C), por el nitrógeno (N), por el oxígeno (O), por el neón (Ne);
 - la tensión de aceleración de los iones está comprendida entre 20 kV y 200 kV;
 - la temperatura de la capa metálica (10) es inferior o igual a $T_f/3$, donde T_f es la temperatura de fusión del metal de dicha capa metálica (10);
- 15 - se elige la dosis de iones por unidad de superficie en un rango comprendido entre 10^{12} iones/cm² y 10^{18} iones/cm², de manera que se fragmente la capa metálica (10) para producir unos cúmulos metálicos (40) en forma de nanopartículas sobre la superficie del sustrato, cuyo espesor máximo está comprendido entre 0,2 nm y 20 nm y la anchura máxima está comprendida entre 0,2 nm y 100 nm.
- 20
2. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado por que** la dosis de iones por unidad de superficie está comprendida entre 10^{14} iones/cm² y 10^{17} iones/cm².
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** el espesor de la capa metálica (10), e_{frag} , está comprendido entre 1 nm y 10 nm.
- 25
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** comprende, además, una etapa (aa) de pulverización de capa metálica, previa a la etapa (a) de fragmentación de capa metálica, que consiste en reducir el espesor inicial, $e_{pulv} + e_{frag}$, de una capa metálica (20, 10) depositada sobre el sustrato (20) por bombardeo iónico hasta que dicha capa alcance el espesor e_{frag} .
- 30
5. Procedimiento según la reivindicación anterior por que la tensión de aceleración de los iones de la etapa (aa) de pulverización de capa metálica está comprendida entre 5 kV y 20 kV.
- 35
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** el sustrato (30) y la capa metálica (10, 20) son móviles con respecto al haz de iones (100) a una velocidad, V_D , comprendida entre 0,1 mm/s y 1.000 mm/s y donde una misma zona de la capa metálica (10, 20) puede desplazarse debajo del haz de iones (100) según una pluralidad, N, de pasadas a la velocidad V_D .
- 40
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la etapa de la elección de la dosis de iones por unidad de superficie de manera que se fragmente la capa metálica (10) para producir unos cúmulos metálicos (40) se efectúa utilizando unos datos previamente establecidos que permiten representar la evolución de la tasa de cobertura de una capa metálica en función de la dosis de iones por unidad de superficie.
- 45
8. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado por que** los datos que permiten representar la evolución de la tasa de cobertura están basados en unas mediciones experimentales de la tasa de cobertura de una capa metálica obtenidas por espectroscopia de fotoelectrones X (XPS).
- 50
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la capa metálica (10, 20) está constituida por un metal o por una aleación de este metal, donde el metal se elige de entre la lista constituida por el hierro (Fe), por el cobalto (Co), por el níquel (Ni), por el cobre (Cu), por el rutenio (Ru), por el rodio (Rh), por el paladio (Pd), por la plata (Ag), por el cerio (Ce), por el osmio (Os), por el iridio (Ir), por el platino (Pt), por el oro (Au).
- 55
10. Sustrato (30) recubierto de cúmulos metálicos (40) en forma de nanopartículas sobre la superficie del sustrato cuyo espesor máximo está comprendido entre 0,2 nm y 20 nm y la anchura máxima está comprendida entre 0,2 nm y 100 nm, obtenido según el procedimiento que comprende una etapa de fragmentación de una capa metálica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dichos cúmulos metálicos ocupan entre un 1 % y un 90 % de la superficie del sustrato y donde el sustrato está desnudo sobre respectivamente un 99 % a un 10 % de su superficie, donde estos cúmulos están presentes sobre la superficie del sustrato y están separados por unas zonas donde dicho sustrato está desprovisto de la materia de dicha capa.
- 60
11. Dispositivo de catálisis heterogénea que comprende una zona de transformación de un gas o de un líquido que comprende al menos un sustrato (30) recubierto de cúmulos metálicos (40) según la reivindicación anterior.

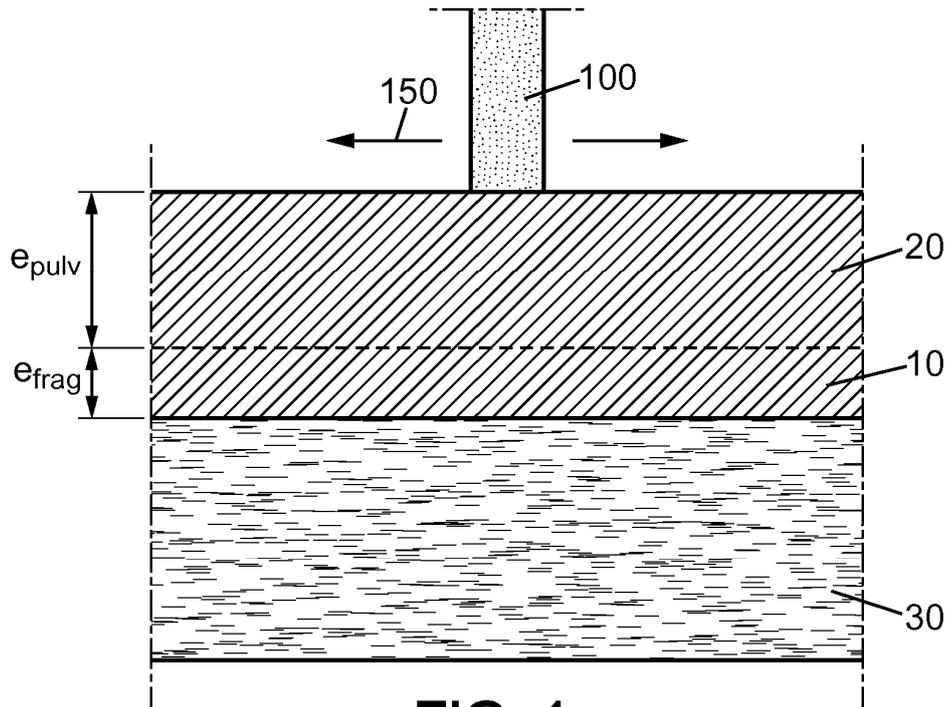


FIG. 1a

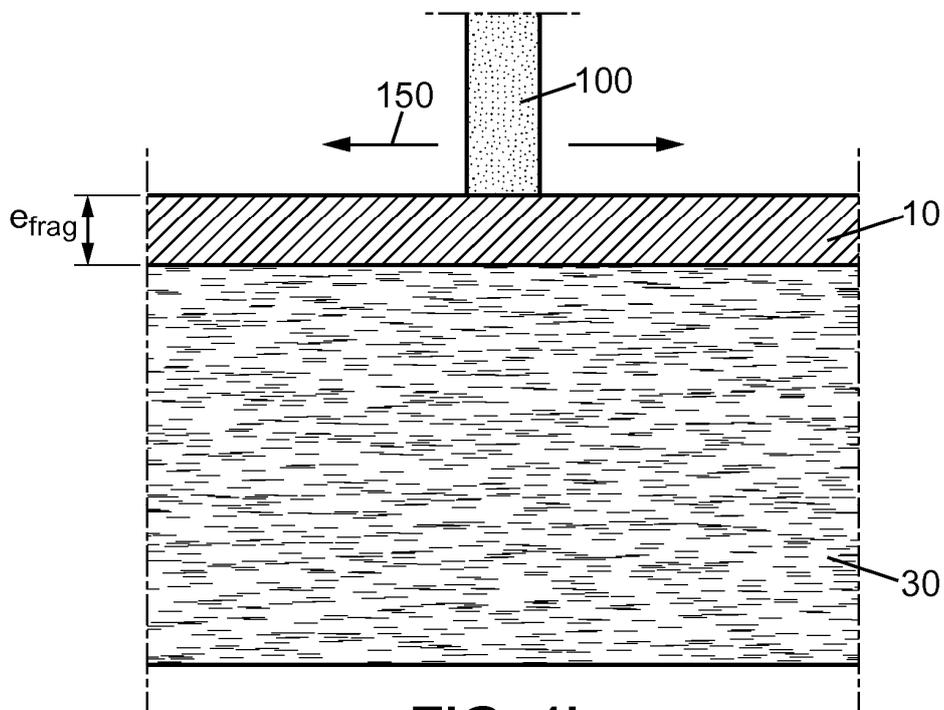


FIG. 1b

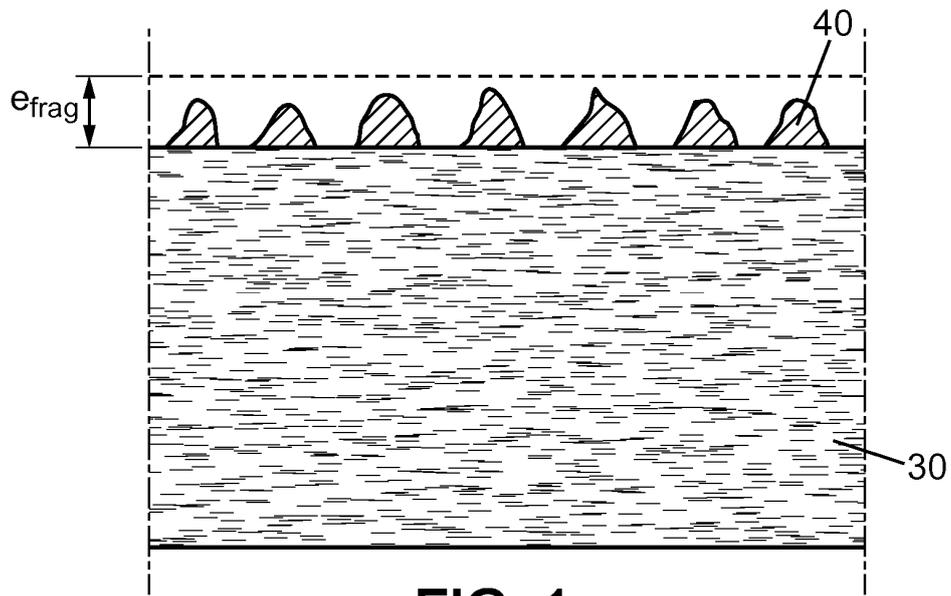
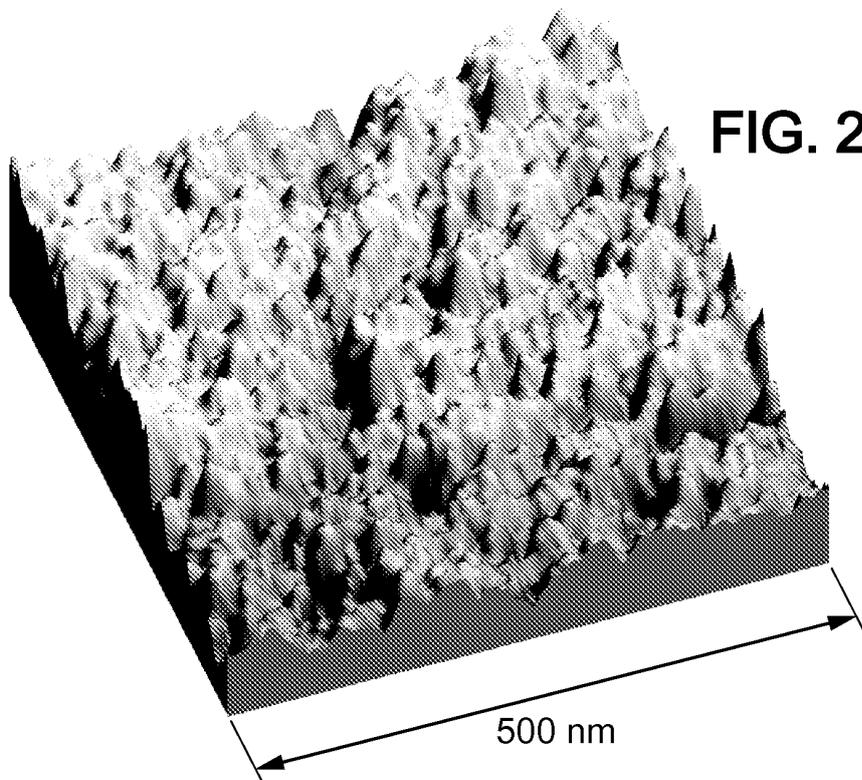
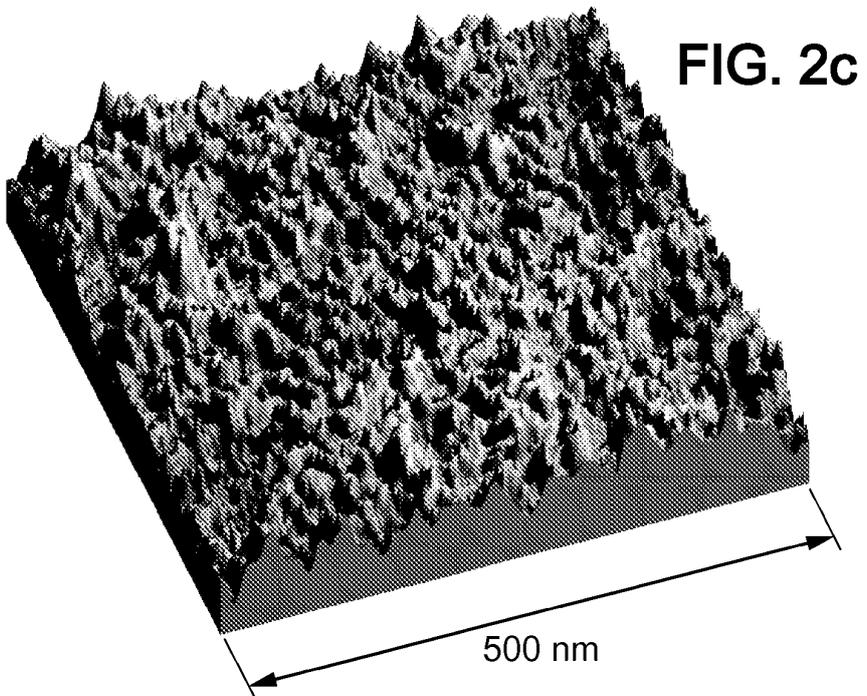
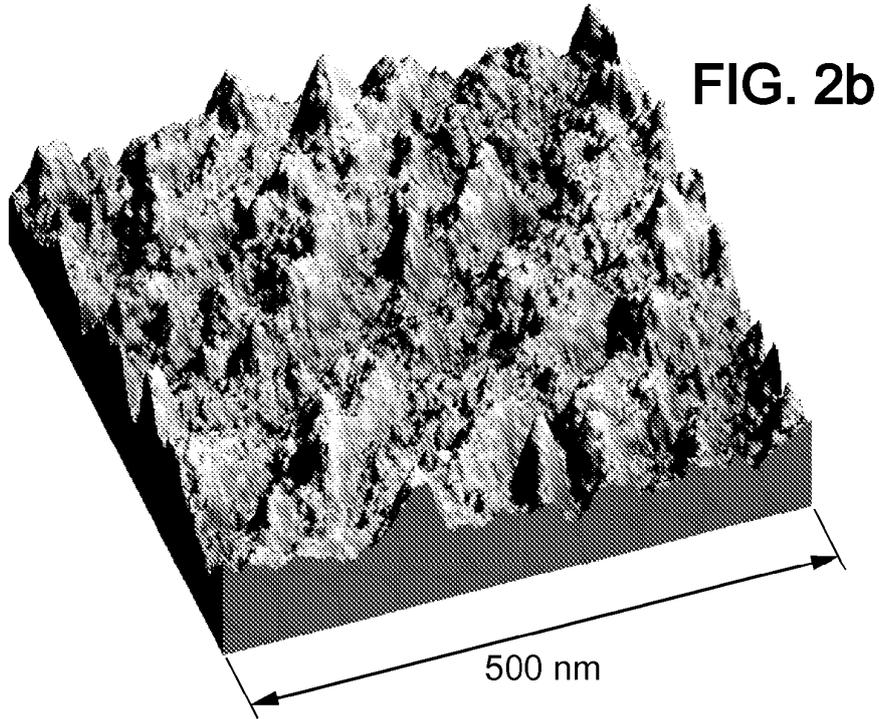


FIG. 1c





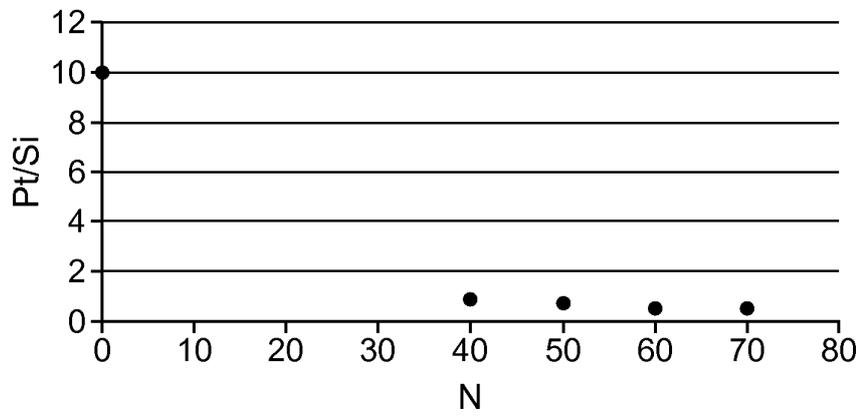


FIG. 3

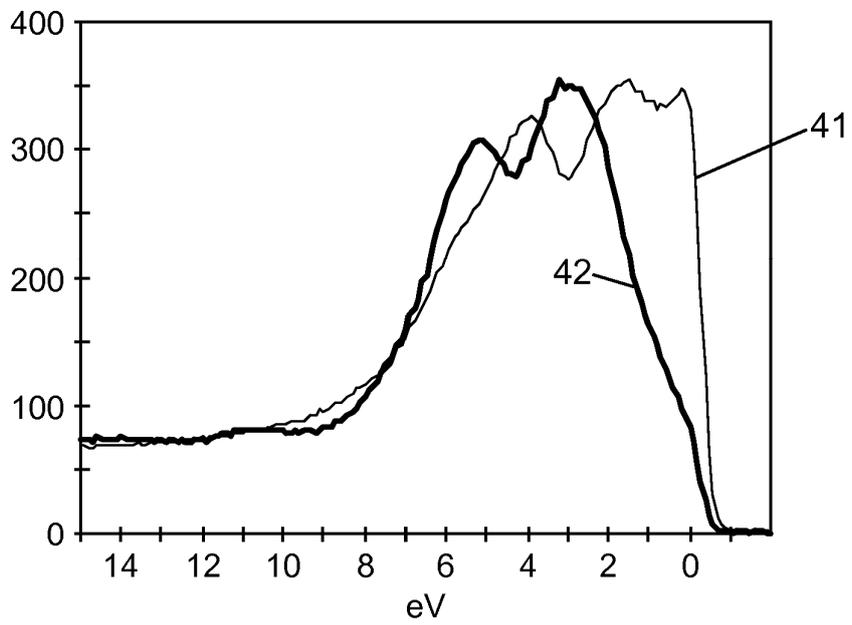


FIG. 4

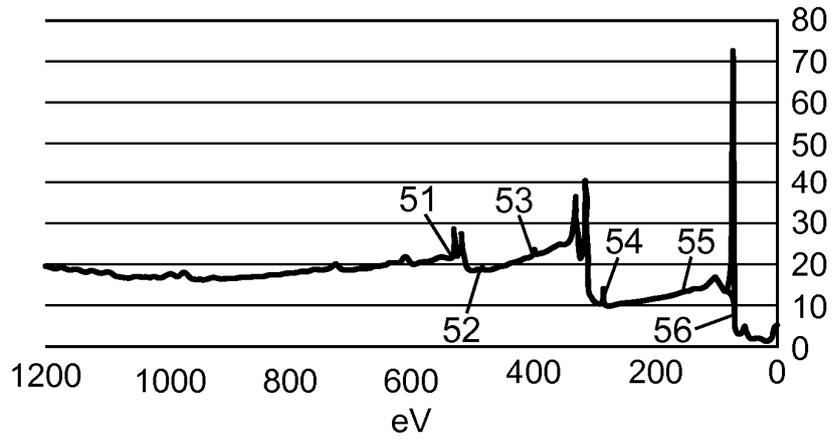


FIG. 5a

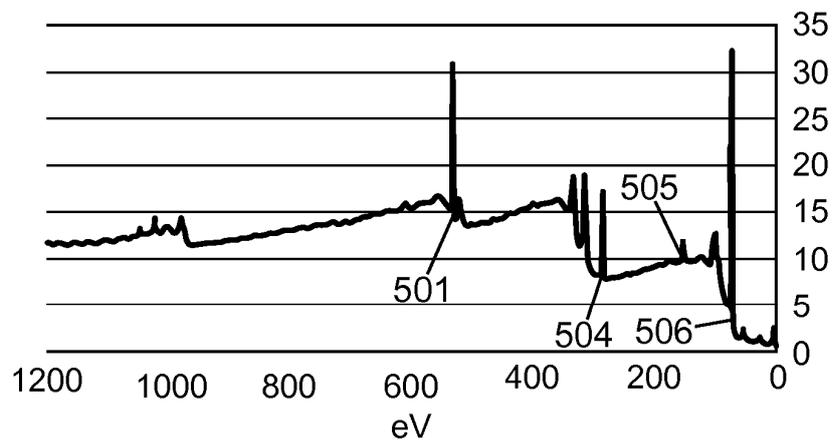


FIG. 5b

FIG. 6

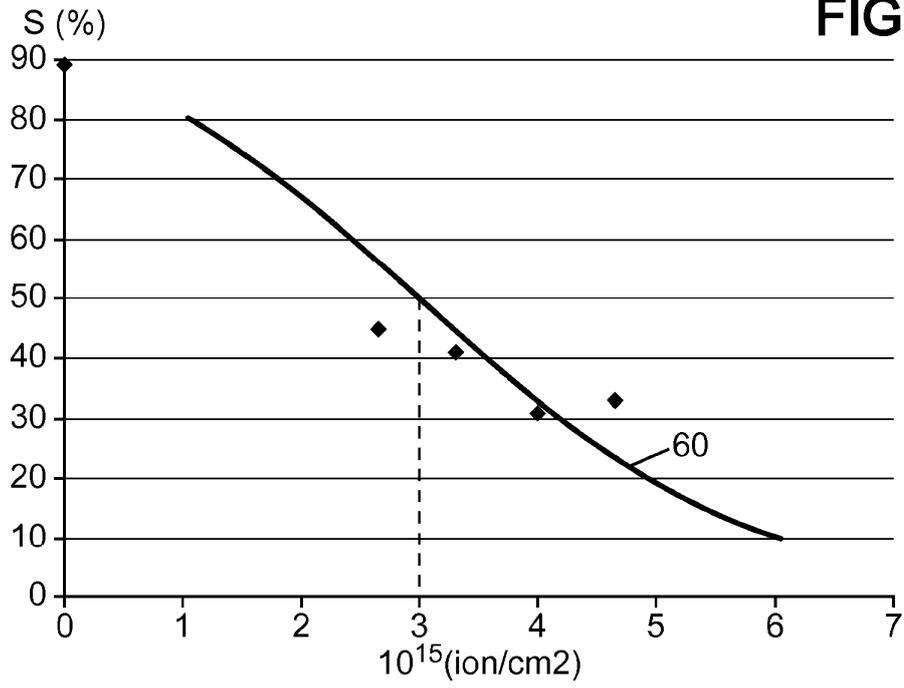


FIG. 7

