



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00936**

(22) Data de depozit: **04.12.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2013 BOPI nr. **10/2013**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -
INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **LUCULESCU ROMEO CĂTĂLIN,
STR. DRUMUL TABEREI NR. 104, BL. M 17,
SC. A, ET. 5, AP. 30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MORJAN ION,
STR. CĂRĂMIDARII DE JOS NR. 1, BL. 76,
SC. B, ET. 8, AP. 79, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPOVICI ERNEST, ALEEA REȘIȚA D
NR. 7, BL. A5, SC. B, ET. 3, AP. 26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **METODĂ DE SINTEZĂ DE MATERIALE PURE PRIN ABLAȚIE
LASER ÎN FLUX DIRECT DIN ȚINTE MULTIPLE
NEPARALELE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de sinteză de materiale pure prin ablație laser, în flux direct, din ținte multiple neperalele, destinată a fi folosită în industria electronică, pentru depunerea de filme subțiri, cât și pentru sinteza de materiale nanometrice. Metoda conform invenției constă în ablația laser simultană a mai multor ținte neperalele, în confinarea plasmelor de ablație

într-o direcție diferită decât cea inițială, și în trecerea plasmei de ablație rezultante sau a precursorilor acesteia printr-o trapă cu apertură sau aperturi reglabile.

Revendicări: 5
Figuri: 5



DESCRIEREA INVENȚIEI

TITLUL INVENȚIEI

METODĂ DE SINTEZĂ DE MATERIALE PURE PRIN ABLAȚIE LASER ÎN FLUX DIRECT DIN ȚINTE MULTIPLE NEPARALELE

DOMENIUL TEHNIC

Prezenta invenție descrie o metodă de sinteză nouă pe bază de ablație laser. Metoda poate fi folosită atât pentru depunerea de filme subțiri cât și pentru sinteza de materiale nanometrice. Domeniul tehnic vizat de prezenta invenție este industria electronică și diverse alte aplicații în nanotehnologie.

STADIUL TEHNICII

Ablatia laser a aparut la scurt timp după realizarea primului laser [1], dar abia în anii '80 a reușit să se impună ca o tehnică importantă de sinteză, mai precis dezvoltarea filmelor supraconductoare [2-3] prin depunere din stare de vapori cu fascicule laser pulsate (PLD). În scurt timp tehnica PLD s-a dezvoltat ajungând una din tehnicile importante de depunere de filme subțiri alături de depunerea epitaxială cu fascicule moleculare (MBE), depunerea prin pulverizare și depunerea chimică din stare de vapori [4].

Ablatia laser sau evaporarea laser cum mai este denumită a avut succes și în cazul producerii fulerenelor [5] și mai târziu a nanotuburilor de carbon [6]. De asemenea, un succes a înregistrat și sinteza de nanoparticule prin ablație laser atât în undă continuă [7] cât și pulsată [8].

Sinteza de materiale prin ablație laser în undă continuă a fost limitată în special de dezvoltarea tehnologiei sistemelor laser. Există câteva reușite de sinteză/depunere în undă continuă cu laseri cu CO₂ [9-10]. Datorită dezvoltării recente a sistemelor laser în undă continuă de mare putere este posibil ca în viitorul apropiat să constatăm o creștere semnificativă a folosirii acestora pentru sinteza de materiale.

Principalele avantaje ale PLD sunt:

1. Transferul stoichiometric al materialului țintei pe substrat
2. Este o metodă relativ simplă
3. Este o metodă versatilă
4. Viteza de depunere mare și control la nivel de strat atomic

Printre dezavantajele PLD sunt:

1. Apariția particulelor cu dimensiuni până la microni
2. Pulverizarea unor particule cu energii mari pot crea defecte în filmele depuse
3. Diferențe de viteză pentru elementele ușoare
4. Diferențe de energie în funcție de unghi în plasma de ablație
5. Este o tehnică pulsată (discontinua)

Principala problema a sintezei prin ablatie laser ramane existenta particulelor.

Ejectarea particulelor din tinta poate fi datorata instabilitatilor hidrodinamice [11] sau a supraincalzirii unui strat sub suprafata tinte in regiunea expusa la radiatia laser [12].

Una din cauzele acestor instabilitati este schimbarea dimensiunii/ profilului spotului pe tinta sau energia/puterea fascicului laser.

De-a lungul timpului au fost incercate mai multe metode pentru reducerea sau eliminarea acestor particule.

Plasarea substratului perpendicular pe tinta sau la un anumit unghi care sa impiedice depunerea directa de particule micronice [13] a dus la concluzie ca exista un gradient mare al grosimii filmului.

Metoda de eclipsare a particulelor prin plasarea unui paravan intre tinta si substrat [14] a adus rezultate bune in privinta reducerii numarului de particule pe filmele depuse dar a scazut drastic rata de depunere.

Combinatia dintre metoda de eclipsare cu folosirea unei aperturi pentru plasma [15] a dus la concluzia ca numarul de particule in filme este independent de presiune si energia pulsurilor laser.

Combinatia dintre un paravan in fata substratului si plasarea acestuia perpendicular pe tinta nu a condus la rezultate diferite [16].

Plasarea substratului in planul tinte a condus la reducerea particulelor si formarea unui gradient mare de grosime a filmului [17].

Metoda fasciculelor incrucisate (Cross-beam Pulsed Laser Ablation, CBPLA) pentru reducerea particulelor depuse pe film presupune folosirea a doua fascicule laser incrucisate pe doua tinte neparalele si a fost de asemenea folosita cu succes pentru filme metalice [18-19].

Bibliografie

[1] H. M. Smith, A. F. Turner, Appl. Opt. 4 (1965) 147.

[2] S. V. Zaitsev-Zotov, A. N. Martynyuk, and N. E. Protasov, Superconductivity of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ films prepared by laser evaporation method. Sov. Phys. Solid State 25 (1983) 100.

[3] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 619.

[4] Pulsed Laser Deposition of Thin Films, edited by Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, John Wiley & Sons, 1994.

[5] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. Nature 318 (1985) 162-163.

[6] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley: Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 49.

[7] A. Abdolvand, S. Khan et al, Appl. Phys. A 91 (2008) 365-8.

[8] W. Nichols, T. Sasaki et al, J of App Phys. 100 (2006) 114912-8.

[9] W.K. Maser, E. Munoz, A.M. Benito, et al., Chem. Phys. Lett. 292 (1998) 587.

[10] W.K. Maser, A.M. Benito, E. Munoz, et al., Nanotechnology 12 (2001) 147.

[11] A.B. Brailovsky, S.V. Gaponov and V.I. Luchin, Appl. Phys. A 61 (1995) 81.

[12] R.K. Singh, D. Bhattacharya and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2022.

[13] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, G. Saemann-Ischenko, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 3178

[14] K. Kinoshita, H. Ishibashi, T. Kobayashi, Jap. J. Appl. Phys. 33 (1994) L610.

[15] N. Inoue, T. Ozaki, T. Monnaka, S. Kashiwabara, R. Fujimoto, Jap. J. Appl. Phys. 36 (1997) 704.

- [16] E. Agostinelli, S. Kaciulis, M. Vittori-Antisari, Appl. Surf. Sci. 156 (2000) 143.
[17] Zs. Geretovszky, T. Szorenyi, Thin Solid Films 453–454 (2004) 172–176.
[18] Gaponov S V, Gudkov A A and Fraerman A A, Sov. Phys. Tech. Phys. 27 (1982) 1130.
[19] Tselev A, Gorbunov A and Pompe W, Rev. Sci. Instruments 72 (2001) 2665.

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENȚIA O REZOLVĂ

Prezenta invenție urmărește să rezolve limitările actuale ale tehnicii PLD și permite dezvoltarea tehnicilor de depunere din faza de vapori pe baza de radiație laser pentru aplicații în industria electronică. Reducerea sau chiar eliminarea particulelor din zona de creștere/nucleație în tehnicile de sinteză care folosesc ablatia laser, este principala problemă avută în vedere de prezenta invenție.

EXPUNEREA INVENȚIEI

Pentru eliminarea particulelor din plasma de ablatie propunem o metodă de depunere/sinteză bazată pe ținte multiple neparalele. Principalele elemente sunt prezentate în Fig. 1. În cazul ablatiei laser, plasma rezultată constă dintr-un amestec de electroni, atomi neutri și ioni caracteristici materialului din care este confecționată ținta. Pe lângă acestea, există o serie de particule și fragmente micronice ejectate din ținta. Plasma de ablatie se deplasează întotdeauna perpendicular pe ținta. Prin plasarea țintelor în planuri diferite astfel încât să existe o interacțiune între plasmă de ablatie, se poate obține confinarea acestora în direcția dorită.

Pentru simplitate, în Fig. 1 este prezentat cazul a două ținte ablate de două fascicule laser. Fasciculele laser pot cădea pe ținta sub un unghi variabil între 0 și 90° în funcție de spațiul disponibil și de considerentele tehnice legate de componentele optice.

Țintele pot fi sub formă de disc sau sub formă de cilindru și trebuie rotite pe durata iradierii laser pentru a evita erodarea prematură a țintelor și pentru a obține o plasma omogenă.

Picăturile și fragmentele ejectate din ținta urmează distribuția plasmă de ablatie. Având masă mult mai mare decât componentele plasmă (electroni, ioni, atomi neutri) vor avea o mișcare inertială în direcția inițială. Traectoria lor nu va fi modificată major de plasma de ablatie. În schimb, plasmă de ablatie se vor confina pe direcția rezultantei vitezei. În acest fel, se pot separa cele două componente ale procesului de ablatie cu efecte benefice pentru tehnica de sinteză. Împreună cu o apertură de formă cilindrică se poate împiedica complet accesul particulelor și fragmentelor în zona de sinteză.

Celula de ablatie propusă (Fig. 4) poate fi operațională într-o gamă largă de presiuni, de la presiuni peste presiunea atmosferică până la vid ultraintens. Este recomandat ca fasciculele să nu se încrucișeze în drumul lor spre ținte pentru a evita eventuale interacțiuni cu plasma de ablatie și creșterea gradului de instabilitate a procesului de sinteză.

O astfel de celulă de ablatie formată din două ținte și o apertură poate fi folosită ca celulă de efuziune pentru epitaxia cu fascicule moleculare. Se poate previziona o instalație de depunere prin epitaxie cu fascicule moleculare folosind mai multe celule de ablatie operate cu un singur laser.

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENȚIEI ÎN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Avantajele acestei invenții sunt următoarele:

1. Separarea între componentele plasmei de ablatie astfel încât fragmentele și picaturile să fie îndepărtate din zona de sinteză.
2. Metoda propusă constă în folosirea unor ținte multiple neparalele ceea ce poate conduce la obținerea mai multor compuși de sinteză, țintele putând fi din materiale diferite.
3. Metoda nu reduce semnificativ viteza plasmei pe direcția de sinteză ceea ce constituie un avantaj în cazul compusilor care necesită energii de implantare mari.
4. Metoda este adecvată atât pentru sinteză pe baza de ablatie laser în undă continuă cât și pulsată.
5. Particulele formate prin condensare în plasmă nu vor fi reduse prin prezenta metodei, ceea ce poate constitui un avantaj în cazul sintezei de materiale nanometrice cum ar fi nanoparticulele sau nanotuburile.
6. Posibilitatea de obținere de filme epitaxiale prin reglarea debitului de precursori de plasmă prin apertură.
7. Separarea zonei de producere a plasmei de ablatie de zona de depunere/sinteză prin folosirea celulei de ablatie cu apertură de efuziune, permite sinteză la presiuni diferite.
8. Permite recuperarea materialului ablat și reutilizat în sinteză (picături, fragmente), lucru important în cazul materialelor rare și scumpe.
9. Permite reglarea fină a fluxului și unghiului solid de împrăștiere a precursorilor plasmei de ablatie fără a schimba dimensiunea spotului pe ținta sau energia/puterea fascicului laser.
10. Metoda propusă nu este dificil de implementat și se poate dezvolta la scară industrială.
11. Metoda propusă conduce la scăderea instabilității procesului de ablatie laser și contribuie la repetabilitatea ridicată a sintezei de materiale.
12. Celula de ablatie în flux direct cu ținte multiple neparalele se pretează folosirii cu laseri de mare putere pe fibră în undă continuă și poate duce la dezvoltarea de sisteme de sinteză în întregime pe fibră care sunt foarte robuste și fiabile.
13. Celula de ablatie în flux direct cu ținte neparalele poate fi adaptată ca sursă pentru sistemele de epitaxie cu fascicul molecular.
14. Metoda propusă este versatilă existând posibilitatea de a modifica parametrii de proces cum ar fi: unghiul dintre ținte sau plasmă de ablatie, posibilitatea de a folosi ținte din materiale diferite pentru sinteză de materiale noi, posibilitatea de a regla distanța dintre

spoturile laser si implicit timpul de coliziune dintre plasmе, posibilitatea de a folosi fascicule laser cu caracteristici diferite pentru fiecare tinta, posibilitatea de a folosi un numar teoretic nelimitat de tinte, posibilitatea de a regla debitul de precursori de ablatie prin reglarea dimensiunii aperturii.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

FIG.1. prezinta schema metodei de sinteza de materiale pure prin ablatie laser in flux direct din tinte multiple neparalele. Metoda propusa presupune folosirea mai multor tinte de ablatie neparalele rotite de motoare electrice (1). Tintele de ablatie (2) au forma de disc sau cilindru. Tintele sunt lovite de fascicule laser colimate (3) in asa fel incat sa se depaseasca pragul de ablatie. Plasmеle de ablatie generate vor expanda in directii perpendiculare pe tintele din care provin. Ele se vor ciocni si vor confina pe directia data de insumarea impulsurilor. In urma ablatiei laser rezulta particule si fragmente (4) cu masa mare in comparatie cu ionii, atomii si electronii din plasma. Astfel, particulele si fragmentele avand masa inertiala mare isi vor pastra directia de miscare. Plasma confinata va intalni o apertura (5) in forma de cilindru prevazut cu o aparatoare. Precursorii din plasma vor ajunge apoi pe substrat (6) pentru sinteza de filme.

Modelarea proceselor care au loc cu plasmеle obtinute in cazul ablatiei din tinte multiple neparalele sunt prezentate pentru cazul plasmelor de energii medii.

In FIG. 2 sunt prezentate traiectoriile speciilor atomice si electronilor din plasma de ablatie la timpi diferiti dupa ce fasciculele laser ating cele doua tinte. Se pune astfel in evidenta confinarea celor doua plasmе de ablatie pe directia rezultantei impulsurilor. In functie de presiune, energia laser si distanta dintre spoturile laser, plasma rezultanta va ramane confinata.

In FIG. 3 sunt prezentate traiectoriile particulelor si fragmentelor ejectate din tinta in urma procesului de ablatie la timpi diferiti dupa ce fasciculele laser ating cele doua tinte. Se pune astfel in evidenta pastrarea starii de miscare inertiale a particulelor si fragmentelor de dimensiuni micronice. Directia de propagare nu va fi afectata de plasma confinata. Probabilitatea de ciocnire a doua particule astfel incat rezultanta impulsurilor sa aiba directia aperturii este extrem de scazuta. Este reliefat si faptul ca nici o particula nu va putea depasi apertura prin miscare rectilinie de la oricare dintre spoturile de ablatie.

In FIG. 4 este prezentata celula de ablatie laser in flux direct cu tinte multiple neparalele care urmareste principiul metodei propuse. Celula propusa este formata dintr-un motor (1) care antreneaza doua tinte neparalele (2) plasate intr-o incinta (3) prevazuta cu doua colimatoare optice (4) si o apertura reglabila (5). Fasciculele laser (6) sunt colimate pe tinte iar plasma rezultanta (7) va urma directia aperturii.

In FIG. 5 este prezentata schema unei instalatii de depunere cu fascicule moleculare folosind celule de ablatie laser in flux direct cu tinte multiple neparalele pe post de celule de efuziune. Instalatia se compune din mai multe celule de ablatie (1) care emit fascicule moleculare diferite (2) in directia substratului (3), toate fiind atasate unei incinte de vid (4). In cazul in care se doreste separarea fasciculelor de ioni si a electronilor, celule de ablatie pot fi prevazute cu o trapa electromagnetica.

MODUL ÎN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Metoda propusa poate fi folosita in instalatiile comerciale de PLD pentru cresterea calitatii si marirea spectrului de materiale supuse sintezei.

Metoda propusa conduce la dezvoltarea de noi instalatii de depunere de filme subtiri prin ablatie laser in unda continua sau pulsata.

Pe langa aplicatia in cazul materialelor pentru care deja ablatia laser a confirmat (oxizi metalici, supraconductori, nitruri, carburi), metoda poate aduce dezvoltari semnificative in cazul materialelor semiconductoare folosite in industria electronica.

Pentru sinteza de nanomateriale, folosirea metodei poate conduce la obtinerea de materiale foarte pure, atat prin eliminarea picaturilor si fragmentelor, cat si prin reducerea instabilitatilor legate de procesul de ablatie laser.

Celula de ablatie in flux direct cu tinte multiple neperalele se preteaza folosirii cu laseri de mare putere pe fibra in unda continua si poate duce la dezvoltarea de sisteme de sinteza in intregime pe fibra care sunt foarte robuste si fiabile.

Celula de ablatie in flux direct cu tinte neperalele poate fi adaptata ca sursa pentru sistemele de epitaxie cu fascicul molecular.

REVENDICARI

Este revendicata metoda de sinteza prin ablatie laser in flux direct din tinte multiple neparalele care consta in:

- i) abalatia laser simultana a mai multor tinte neparalele;
- ii) confinarea plasmelor de ablatie intr-o directie diferita decat cea initiala;
- iii) trecerea plasmei de ablatie rezultante sau a precursorilor acesteia printr-o trapa cu apertura sau aperturi reglabile;

Este revendicata celula de ablatie in flux direct cu tinte neparalele si folosirea ei ca sursa de sinteza.

Este revendicata celula de ablatie in flux direct cu tinte multiple neparalele in configuratie compacta prin folosirea fibrelor optice pentru transportul, desplicarea si colimarea fasciculelor laser.

Este revendicata folosirea metodei in cazul folosirii unei aperturi mici astfel incat celula de ablatie in flux direct cu tinte neparalele sa devina sursa de efuziune pentru precursorii plasmei.

Este revendicata folosirea celulei de ablatie in flux direct cu tinte neparalele si folosirea ei ca sursa de fascicule moleculare.

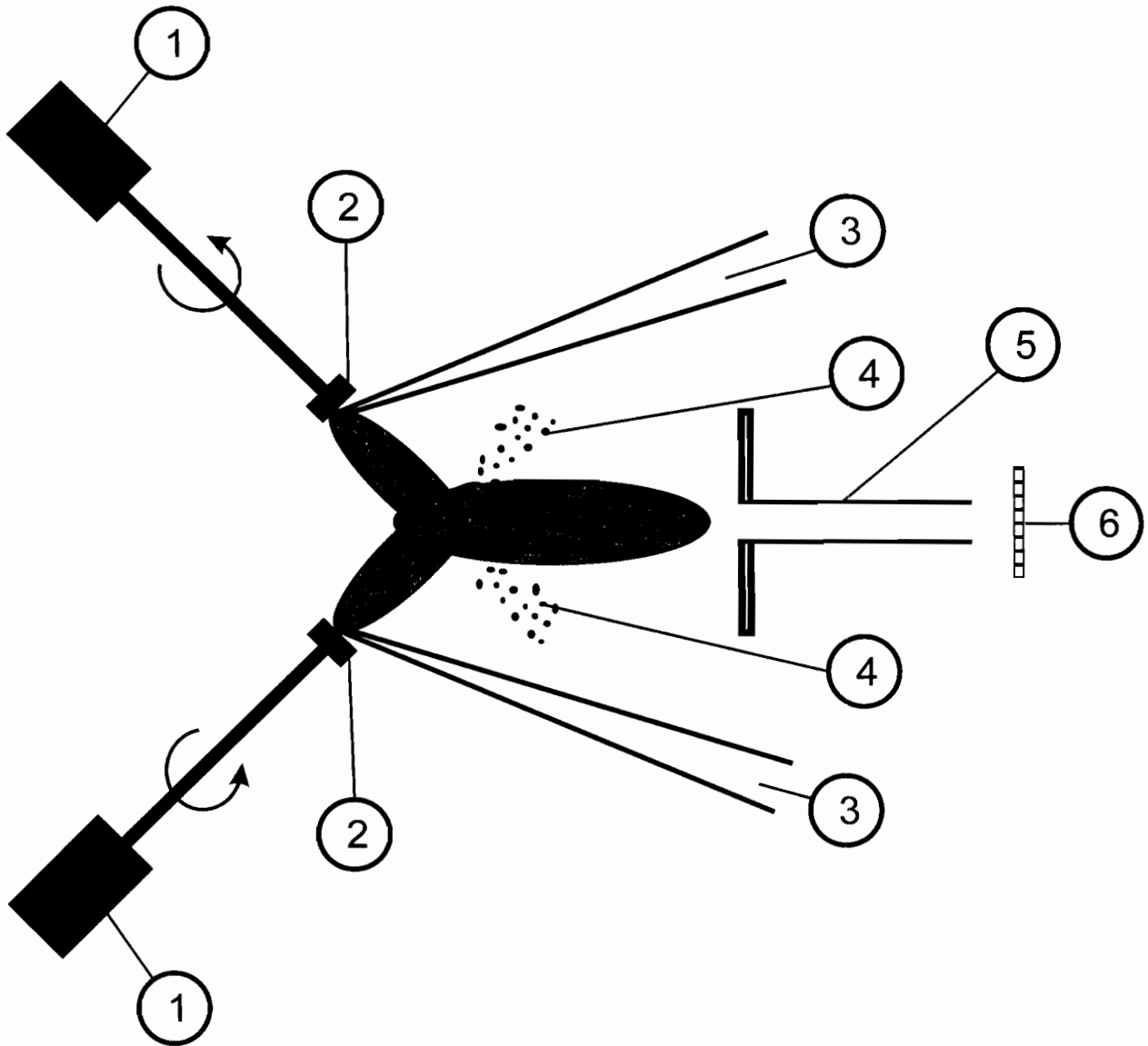


FIG.1. SCHEMA METODEI DE SINTEZA DE MATERIALE PURE PRIN ABLATIE LASER
IN FLUX DIRECT DIN TINTE MULTIPLE NEPARALELE

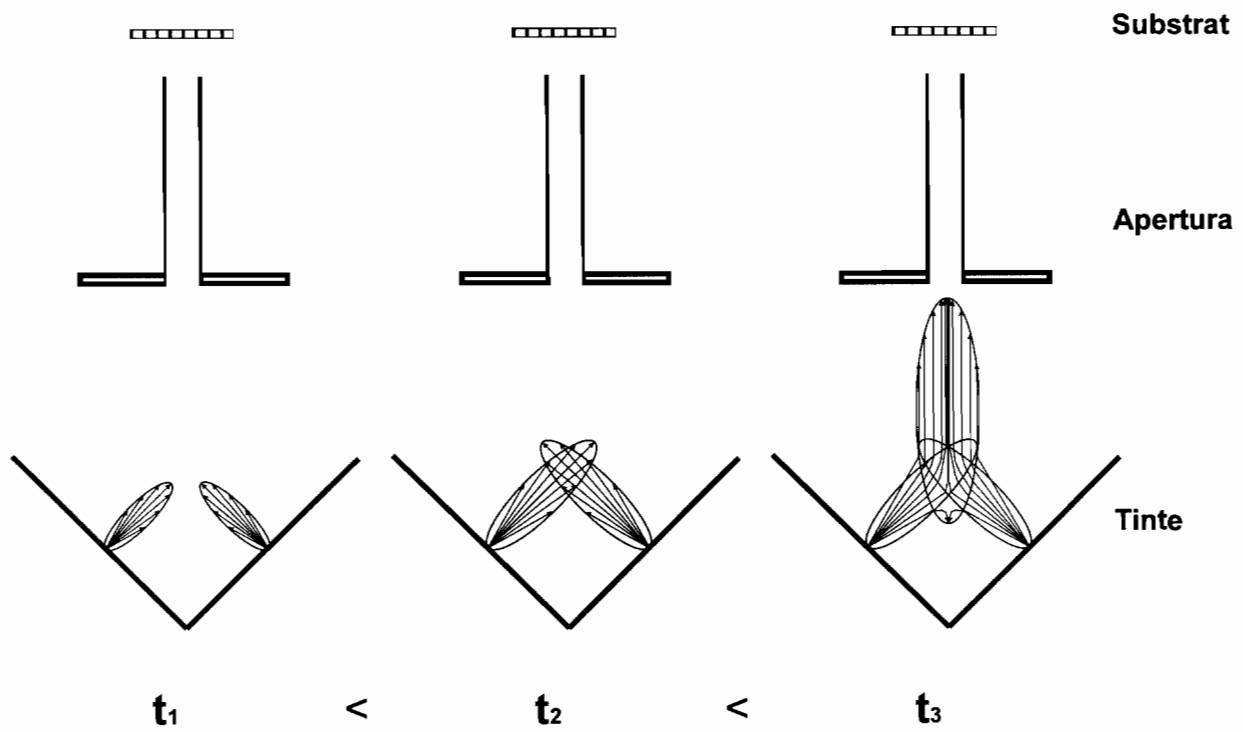


FIG.2. MODELAREA TRAIECTORIILOR SPECIILOR DIN PLASMA IN CAZUL ABLATIEI LASER DIN TINTE MULTIPLE NEPARALELE

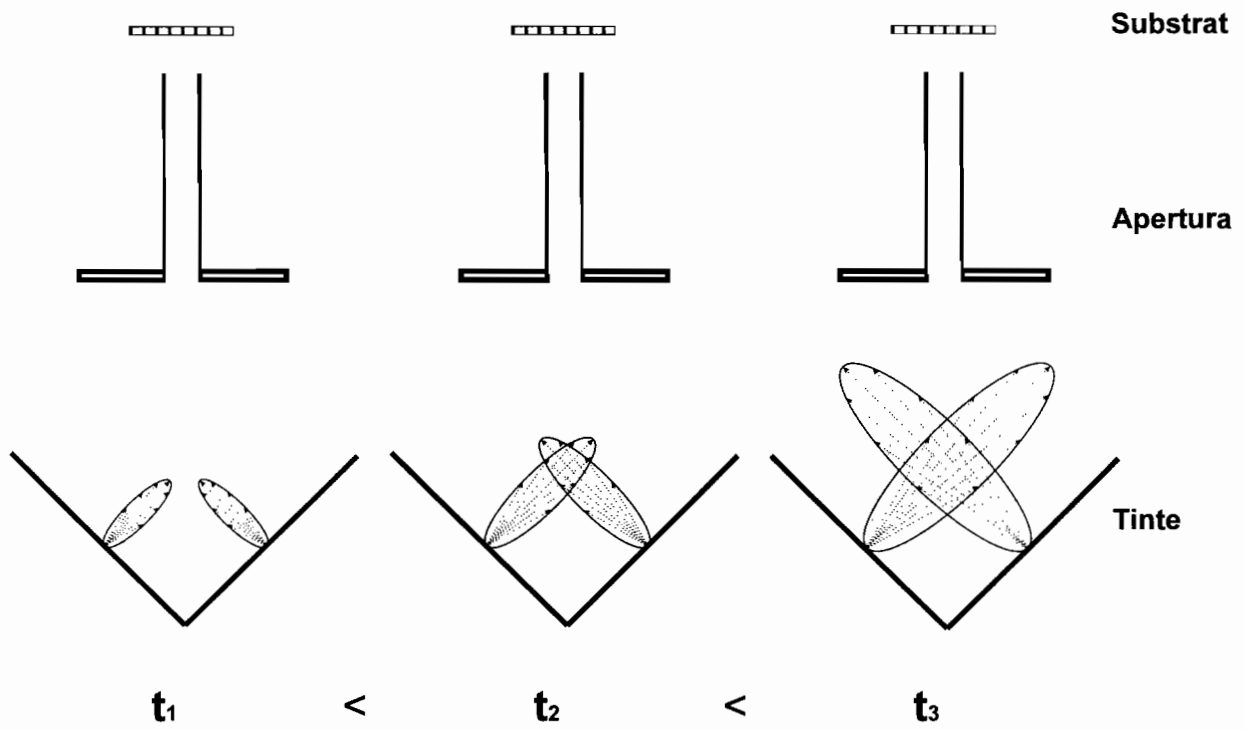


FIG. 3. MODELAREA TRAIECTORILOR PARTICULELOR IN CAZUL ABLATIEI LASER
DIN TINTE MULTIPLE NEPARALELE

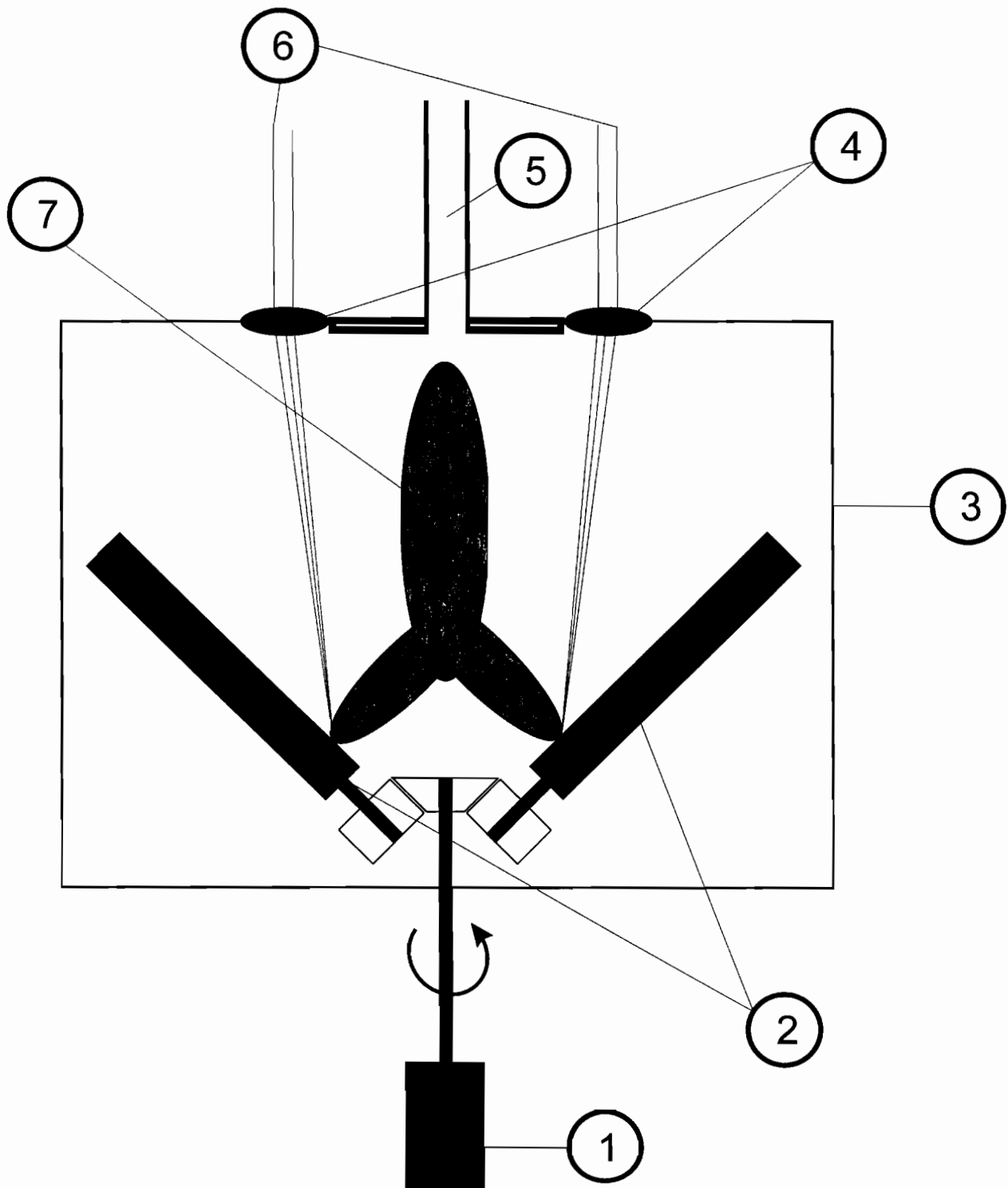


FIG. 4. SCHEMA CELULEI DE ABLATIE IN FLUX DIRECT CU TINTE MULTIPLE NEPARALELE

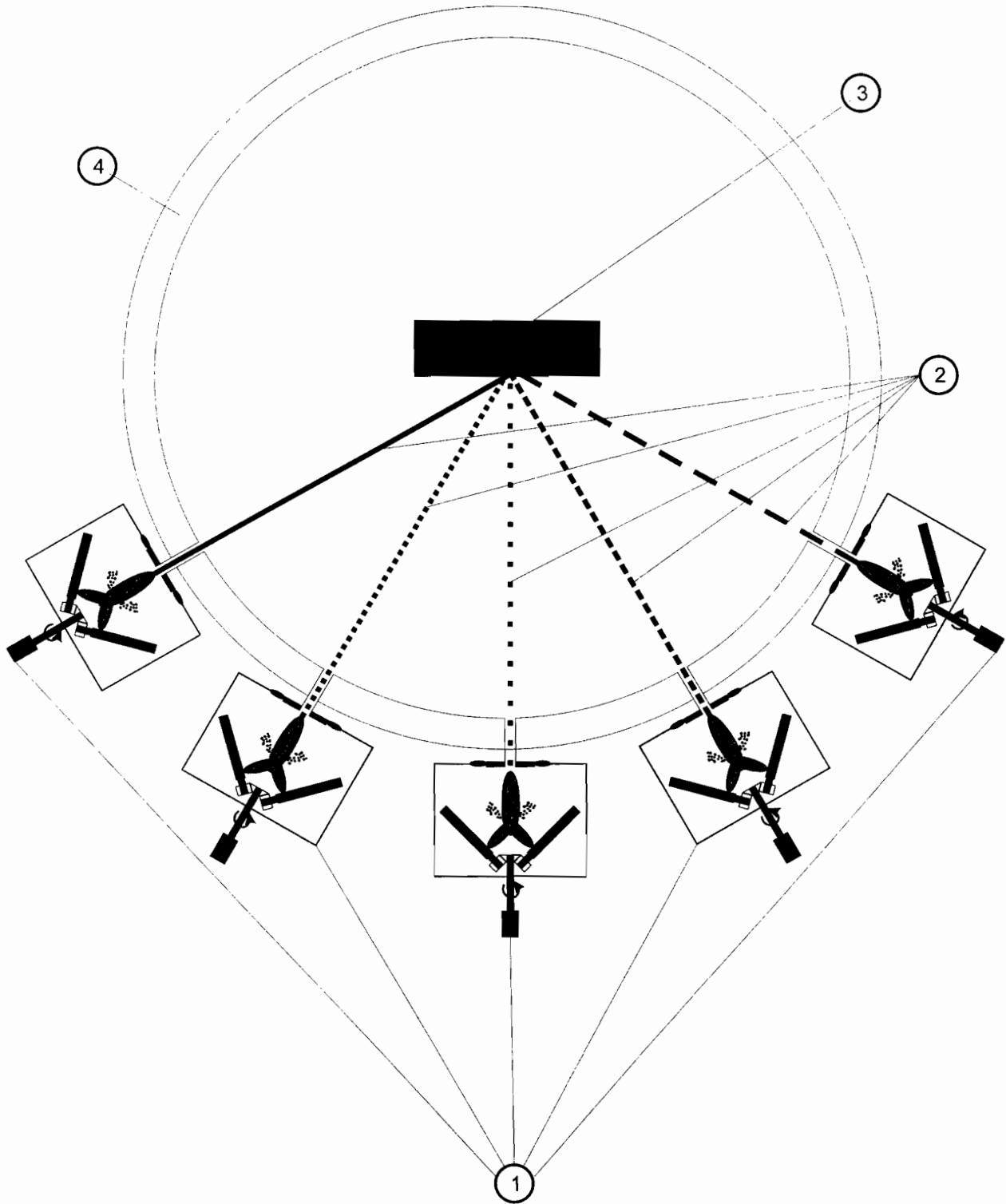


FIG. 5. SCHEMA INSTALATIEI DE DEPUNERE CU FASCICULE MOLECULARE FOLOSIND CELULE DE ABLATIE IN FLUX DIRECT CU TINTE MULTIPLE NEPARALELE