

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00947

(22) Data de depozit: 03/12/2014

(41) Data publicării cererii:  
29/07/2016 BOPI nr. 7/2016

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

(72) Inventatori:  
• LUCULESCU CĂTĂLIN-ROMEO,  
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.A 5, SC.B, ET.3, AP.26,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de sinteză de materiale pure, prin ablație laser, care poate fi folosită pentru depunerea de filme subțiri și pentru sinteza de materiale nanometrice. Metoda conform invenției presupune folosirea mai multor ținte (2) de ablație, neperalele, rotite de motoare (1) electrice, în care țintele (2) sunt lovite de fascicule (3) laser colimate, astfel încât să depășească pragul de ablație, plasmă de ablație generate vor expanda în direcții perpendiculare pe țintele din care provin, ele se vor ciocni și vor confina pe direcția dată de însumarea impulsurilor, iar un jet (6) de gaz va interacționa cu plasma rezultantă și îi va schimba direcția (7). În urma ablației laser rezultă particule și fragmente (4) cu masă mare comparativ cu ionii, atomii și electronii din plasmă, astfel încât aceste particule și fragmente (4) își vor păstra direcția de mișcare, în timp ce precursorii din plasmă, având direcție modificată de jetul (6) de gaz, vor ajunge pe un substrat (5) pentru sinteza de filme sau pentru colectare.

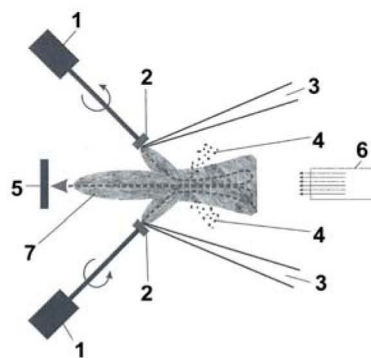
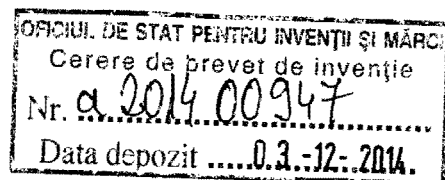


Fig. 1

Revendicări: 12  
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## DESCRIEREA INVENȚIEI

### TITLUL INVENȚIEI

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

### DOMENIUL TEHNIC

Prezenta invenție descrie o metodă de sinteză pe bază de ablație laser cu tinte multiple. 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 reușit să se impună ca o tehnică importantă de sinteză [1-4].

Ablatia laser, sau evaporarea laser, s-a impus cu succes în cazul producerii de filme subțiri supraconductoare, a nanomaterialelor [5-8]. Sinteza de materiale prin ablație laser se poate face cu laseri pulsați sau cu laseri în undă continuă [9-10].

Ablatia laser, ca tehnică de depunere de filme subțiri sau pentru sinteza de nanomateriale suferă de următoarele dezavantaje:

1. Apariția particulelor/fragmentelor cu dimensiuni până la microni
2. Pulverizarea unor particule cu energii mari pot crea defecte în filmele depuse
3. Diferențe de viteză pentru elementele usoare
4. Diferențe de energie în funcție de unghi în plasma de ablație

Principala problemă a sintezei prin ablație laser rămâne existența particulelor/fragmentelor.

De-a lungul timpului au fost încercate mai multe metode pentru reducerea sau eliminarea acestor particule cum ar fi:

-Plasarea substratului perpendicular pe tinta sau la un anumit unghi care să împiedice depunerea directă de particule micronice [13];

-Metoda de eclipsare a particulelor prin plasarea unui paravan între tinta și substrat [14];

-Combinatia dintre metoda de eclipsare cu folosirea unei aperturi pentru plasma [15];

-Combinatia dintre un paravan în fața substratului și plasarea acestuia perpendicular pe tinta [16];

-Plasarea substratului în planul tinte [17];

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

Metoda de sinteza de materiale pure prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele [20] conduce la reducerea particulelor/fragmentelor dar nu ofera control asupra timpului de nucleatie a precursorilor din plasma.

#### 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  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  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.
- [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.
- [20] C.R. Luculescu, I. Morjan, E. Popovici, "METODĂ DE SINTEZĂ DE MATERIALE PURE PRIN ABLAȚIE LASER ÎN FLUX DIRECT DIN ȚINTE MULTIPLE NEPARALELE", cerere brevet OSIM RO 128918 A0, BOPI nr. 10/2013

#### PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENȚIA O REZOLVĂ

Prezenta inventie urmareste sa rezolve limitarile actuale ale tehnicilor de depunere din faza de vapori pe baza de radiatie laser pentru aplicatii in industria electronica. Metoda propusa urmareste reducerea sau chiar eliminarea particulelor din zona de crestere/nucleatie si marirea timpului de rezidenta a precursorilor de plasma de ablatie.

#### EXPUNEREA INVENȚIEI

Pentru eliminarea particulelor din plasma de ablatie am propus o metoda de depunere/sinteza bazata pe tinte multiple neperalele (C.R. Luculescu, I. Morjan, E. Popovici, "METODĂ DE SINTEZĂ DE MATERIALE PURE PRIN ABLAȚIE LASER ÎN FLUX

DIRECT DIN ȚINTE MULTIPLE NEPARALELE”, cerere brevet OSIM RO 128918 A0, BOPI nr. 10/2013). In cazul ablatiei laser, plasma rezultata consta dintr-un amestec de electroni, atomi neutri si ioni caracteristici materialului din care este confectionata tinta. Pe langa acestea, exista o serie de particule si fragmente micronice ejectate din tinta. Plasma de ablatie se deplaseaza intotdeauna perpendicular pe tinta. Prin plasarea tintelor in planuri diferite astfel incat sa existe o interactiune intre plasmale de ablatie, se poate obtine confinarea acestora in directia dorita.

Particulele/fragmentele ejectate din tinta urmeaza distributia plasmei de ablatie. Avand masa mult mai mare decat componentele plasmei (electroni, ioni, atomi neutri) vor avea o miscare inertiala in directia initiala. Traectoria lor nu va fi modificata major de plasma de ablatie. In schimb, plasmale de ablatie se vor confina pe directia rezultantei vitezei. In acest fel, se pot separa cele doua componente ale procesului de ablatie cu efecte benefice pentru tehnica de sinteza.

Introducerea unui flux de gaz din directie opusa plasmei de ablatie confinata va duce la modificarea traectoriei precursorilor din plasma in directia gazului. In prima faza, precursorii vor fi franati iar intr-a doua faza vor fi antrenati de fluxul de gaz (Fig. 1). In functie de fluxul de gaz si de presiunea la care are loc procesul, se poate controla timpul de rezidenta al precursorilor in plasma.

Celula de ablatie propusa (Fig. 2) poate fi operationala intr-o gama larga de presiuni, de la presiuni peste presiunea atmosferica pana la vid ultraintalt. Este recomandat ca fasciculele sa nu se incruciseze in drumul lor spre tinte pentru a evita eventuale interactiuni cu plasma de ablatie si cresterea gradului de instabilitate a procesului de sinteza.

O astfel de celula de ablatie formata din doua sau mai multe tinte si o apertura poate fi folosita ca celula de efuziune pentru epitaxia cu fascicule moleculare (Fig. 3). Se poate previziona o instalatie 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

Metoda de sinteza de materiale pure prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neparalele, propusa pastreaza o buna parte din avantajele metodei de sinteza de materiale pure prin ablatie laser in flux direct din tinte multiple neparalele (C.R. Luculescu, I. Morjan, E. Popovici, “METODĂ DE SINTEZĂ DE MATERIALE PURE PRIN ABLAȚIE LASER ÎN FLUX DIRECT DIN ȚINTE MULTIPLE NEPARALELE”, cerere brevet OSIM RO 128918 A0, BOPI nr. 10/2013):

1. Separarea intre componentele plasmei de ablatie astfel incat fragmentele si picaturile sa fie indepartate din zona de sinteza.
2. Metoda propusa consta in folosirea unor tinte multiple neparalele ceea ce poate conduce la obtinerea mai multor compusi de sinteza, tintele putand fi din materiale diferite.
3. Metoda reduce semnificativ viteza plasmei pe directia de sinteza ceea ce constituie un avantaj in cazul nanomaterialelor care necesita timpi de nucleatie mari.
4. Metoda este adecvata atat pentru sinteza pe baza de ablatie laser in unda continua cat si pulsata.

5. Particulele formate prin condensare in plasma nu vor fi reduse prin prezenta metoda, ceea ce poate constitui un avantaj in cazul sintezei de materiale nanometrice cum ar fi nanoparticulele sau nanotuburile.
6. Posibilitatea de obtinere de filme epitaxiale prin reglarea debitului de precursori de plasma prin apertura.
7. Separarea zonei de producere a plasmei de ablatie de zona de depunere/sinteza prin folosirea celulei de ablatie cu apertura de efuziune, permite sinteza la presiuni diferite.
8. Permite recuperarea materialului ablat si neutilizat in sinteza (picaturi, fragmente), lucru important in cazul materialelor rare si scumpe.
9. Permite reglarea fina a fluxului si unghiului solid de imprastiere a precursorilor plasmei de ablatie fara a schimba dimensiunea spotului pe tinta sau energia/puterea fascicului laser.
10. Metoda propusa nu este dificil de implementat si se poate dezvolta la scara industriala.
11. Metoda propusa conduce la scaderea instabilitatii procesului de ablatie laser si contribuie la repetabilitatea ridicata a sintezei de materiale.
12. Celula de ablatie cu tinte multiple neparalele 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.
13. Celula de ablatie cu tinte neparalele poate fi adaptata ca sursa pentru sistemele de epitaxie cu fascicul molecular.
14. Metoda propusa este versatila existand posibilitatea de a modifica parametrii de proces cum ar fi: unghiul dintre tinte sau plasmă de ablatie, posibilitatea de a folosi tinte din materiale diferite pentru sinteza de materiale noi, posibilitatea de a regla distanta dintre spoturile laser si implicit timpul de coliziune dintre plasmă, 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.

In plus, metoda propusa aduce urmatoarele avantaje:

1. posibilitatea de a regla timpul de nucleatie a precursorilor din plasma de ablatie.
2. poate fi combinata cu gaze care sa contribuie activ la procesul de sinteza prin descompunere.

### **PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE**

FIG.1. prezinta schema metodei de sinteza de materiale pure prin ablatie laser in flux invers 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. Plasmele 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. Un jet de gaz (6) va interactiona cu plasma rezultanta si ii va schimba directia (7). 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. Precursorii din plasma vor ajunge apoi pe substrat (5) pentru sinteza de filme sau pentru colectare.

In FIG. 2 este prezentata o celula de ablatie laser in flux invers cu tinte multiple neparalele care urmareste principiul metodei propuse. Celula propusa este formata dintr-unul sau mai multe motoare (1) care antreneaza doua sau mai multe 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 rezultata (7) va urma directia aperturii in urma injectarii unui jet de gaz (8).

In FIG. 3 este prezentata schema unei instalatii de depunere cu fascicule moleculare folosind celule de ablatie laser in flux invers 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.

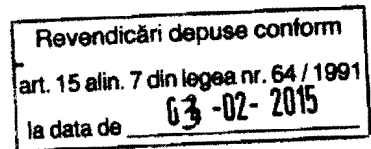
Pe langa aplicatia in cazul materialelor pentru care deja ablatia laser a confirmat (oxizi metalici, supraconductori, nitruri, carburi), metoda poate aduce dezvoltari semnificative in cazul materialelor semiconductoare folosite in industria electronica.

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 invers cu tinte multiple neparalele 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 invers cu tinte neparalele poate fi adaptata ca sursa pentru sistemele de epitaxie cu fascicul molecular.

0-2014--00947



## REVENDICARI

Revendicarile independente avand ca obiect metoda de sinteza prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele sunt urmatoarele:

1. O metoda de sinteza pentru obtinerea de nanomateriale sau filme subtiri care consta in ablatia laser a doua sau mai multe tinte neperalele care pot fi din acelasi material sau din materiale diferite, interactiunea plasmelor de ablatie, confinarea lor pe o directie diferita de cea a plasmelor de ablatie initiale, redirectionarea plasmelor de ablatie intr-un jet de gaz, folosirea plasmelor confinate si fara cele mai multe din particulele generate in procesul de ablatie laser.
2. Folosirea metodei de sinteza prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele descrise in revendicarea 1 in prezenta unor gaze sau a vidului in intervalul de presiune  $10^{-11} - 10^2$  atmosfere.
3. Folosirea metodei de sinteza prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele descrise in revendicarea 1 cu sau fara trapa de particule.
4. Folosirea metodei de sinteza prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele descrise in revendicarea 1 cu lasere in unda continua sau pulsati.
5. Folosirea metodei de sinteza prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele descrise in revendicarea 1 pentru unghiuri de incidenta a radiatiei laser pe tinte cuprinse intre 0 si 90 de grade.
6. Folosirea metodei de sinteza prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele descrise in revendicarea 1 cu jeturi de gaze reactive sau inerte.
7. Celula de ablatie laser in flux invers cu tinte multiple neperalele este o incinta prevazuta cu doua sau mai multe tinte neperalele, doua sau mai multe cai de transmisie a radiatiei laser care comunica cu exteriorul printr-o apertura de efuziune si care se supune principiului metodei de sinteza prin ablatie laser in flux invers din tinte multiple neperalele.
8. Folosirea celulei de ablatie laser in flux invers cu tinte multiple neperalele asa cum este definita la punctul 7 cu laseri in unda continua sau pulsati.
9. Folosirea celulei de ablatie laser in flux invers cu tinte multiple neperalele asa cum este definita la punctul 7 in intervalul de presiune  $10^{-11} - 10^2$  atmosfere.
10. Folosirea celulei de ablatie laser in flux invers cu tinte multiple neperalele asa cum este definita la punctul 7 ca sursa de fascicul molecular.
11. Folosirea celulei de ablatie laser in flux invers cu tinte multiple neperalele asa cum este definita la punctul 7 in configuratie compacta prin folosirea fibrelor optice pentru transportul, despicarea si colimarea fasciculelor laser.
12. Folosirea celulei de ablatie laser in flux invers cu tinte multiple neperalele asa cum este definita la punctul 7 jeturi de gaz inerte sau reactive.

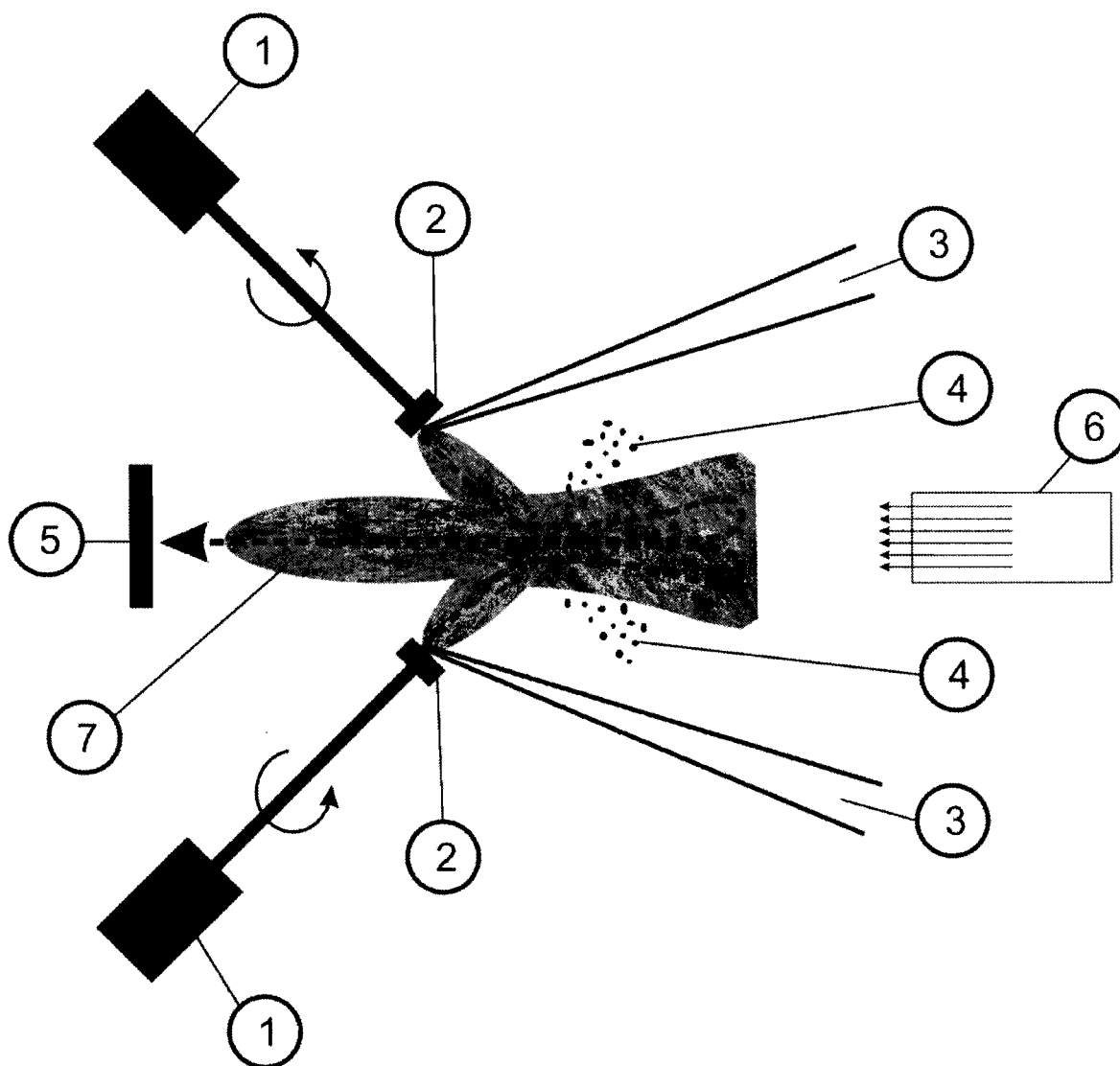


FIG.1. SCHEMA METODEI DE SINTEZA DE MATERIALE PURE PRIN ABLATIE LASER  
IN FLUX INVERS DIN TINTE MULTIPLE NEPARALELE



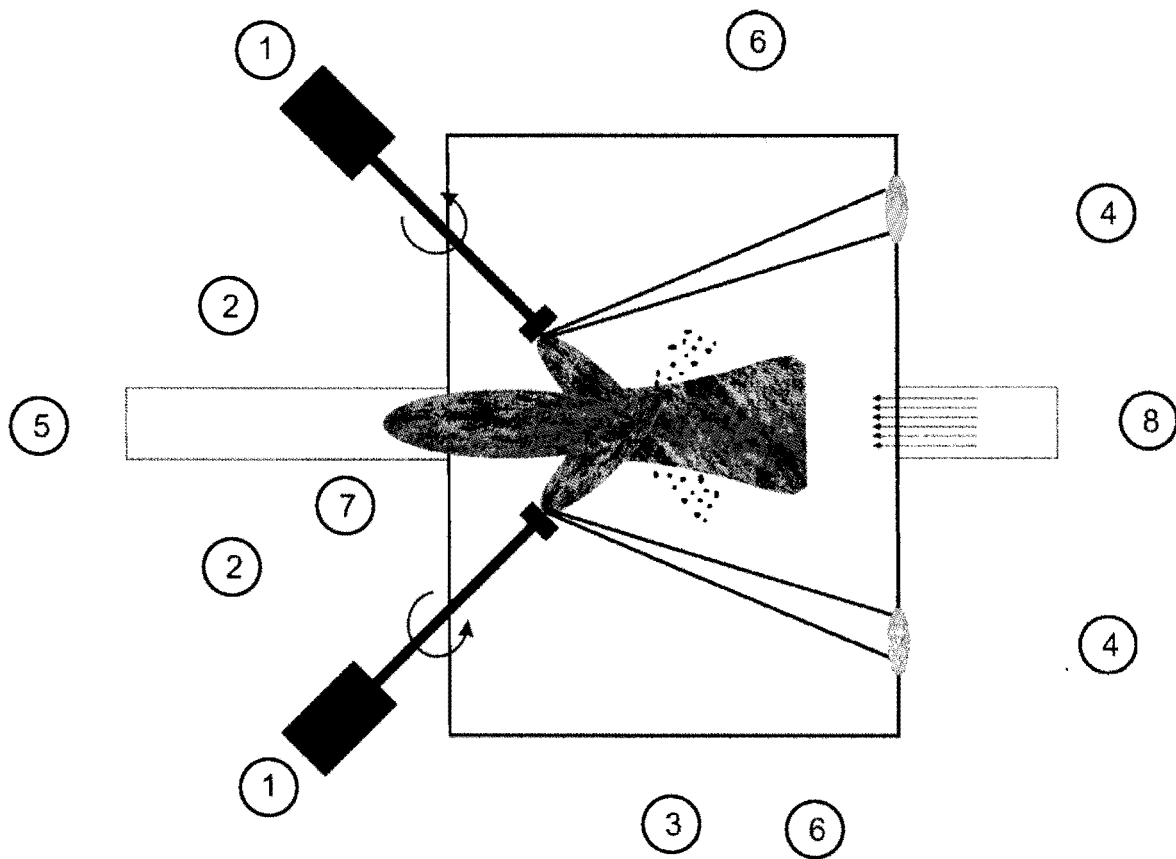


FIG. 2. SCHEMA CELULEI DE ABLATIE IN FLUX INVERS CU TINTE MULTIPLE NEPARALELE

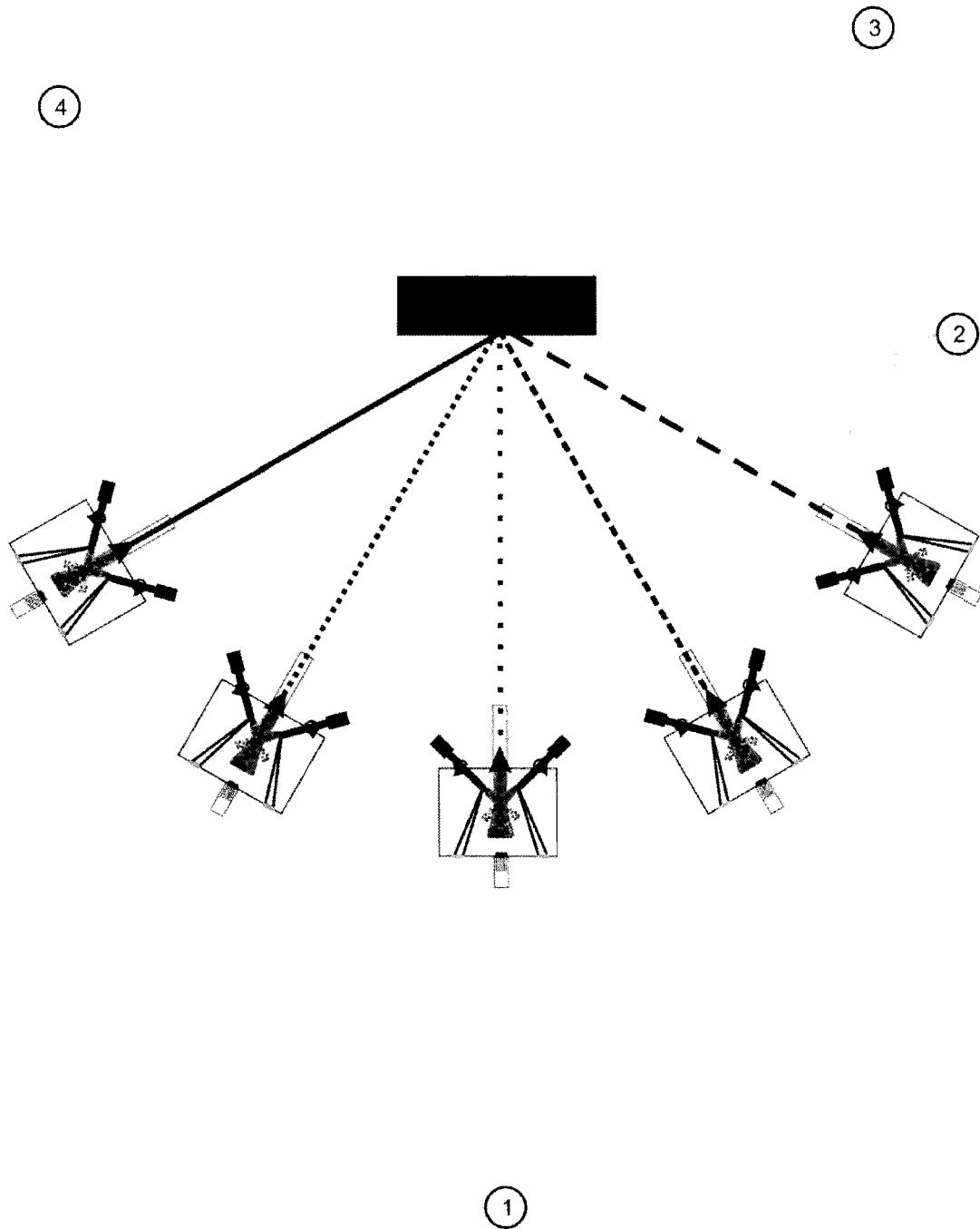


FIG. 3. SCHEMA INSTALATIEI DE DEPUNERE CU FASCICULE MOLECULARE FOLOSIND CELULE DE ABLATIE IN FLUX INVERS CU TINTE MULTIPLE NEPARALELE