



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00698**

(22) Data de depozit: **03/10/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2021** BOPI nr. 7/2021

(41) Data publicării cererii:
30/03/2017 BOPI nr. 3/2017

(73) Titular:

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

(72) Inventatori:

• **LUNGU PETRICĂ CRISTIAN,
CALEA MOȘILOR NR.241, BL.47, SC.3,
ET.7, AP.92, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **POROSNICU CORNELIU-CONSTANTIN,
ȘOS. GIURGIULUI NR. 202, BL. P12, SC. 2,
AP. 15, COMUNA 1 DECEMBRIE, IF, RO;**
• **JEPU IONUȚ,
STR. PRELUNGIREA GHENCEA NR. 53,
BL. F2, SC. C, ET. 2, AP. 121, BRAGADIRU,
IF, RO;**

• **LUNGU MIHAIL, STR. ST. CEL MARE
NR. 228, BL. 45, SC. 2, AP. 59, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BANICI ROMEO, STR. PIEȚEI, BL. 11B,
AP. 4, RM. SĂRAT, BZ, RO;**

• **MARCU AURELIAN,
STR. SOLDAT NICOLAE SEBE NR. 16,
BL. 40, SC. A, ET. 5, AP. 27, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **LUCULESCU CĂTĂLIN ROMEO,
STR. DRUMUL TABEREI NR. 104, BL. M17,
AP. 30, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **URSESCU DANIEL, STR.SOLD.ENE
MODORAN NR.13, BL.M169, SC.1, ET.2,
AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**USH 1924 H; US 6370165 B1;
EP 0549186 A1; WO 9833742 A1**

(54) **PROCEDEU DE PRODUCERE A UNUI STRAT NANOMETRIC
DIN CARBON ȘI WOLFRAM CU CONȚINUT
DE NANOPARTICULE DE DIAMANT SAU FULERENE
PRIN UTILIZAREA RADIAȚIEI LASER DE PUTERE**



RO 131730 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de producere a unor straturi nanometrice cu con-
ținut de nanoparticule de diamant sau fullerene prin iradiere cu pulsuri ultracurte
3 (picosecunde - ps, femtosecunde - fs) produse de laseri de mare putere
(terawatt-TW/petawatt-PW) și se referă în special la un proces de formare a structurilor
5 diamantifere/fullerene pe straturi de interes pentru fuziunea nucleară, respectiv- carbon,
beriliu, wolfram.

7 Producția de energie folosind plasma de fuziune constituie un obiectiv așteptat și un
domeniu de cercetare foarte bine explorat la nivel internațional. În prezent, cea mai avansată
9 metodă de a produce reacții de fuziune nucleară este aceea a plasmei fierbinți, conținută
magnetic într-un reactor de tip tokamak.

11 Instalația de fuziune ITER (Reactorul internațional termonuclear experimental) care
va fi operat la Cadarache, Franța este probabil cel mai mare proiect științific dezvoltat
13 vreodată. O problemă importantă încă nerezolvată este compoziția primului perete al
camerei principale, materialele trebuie să reziste la fluxuri de energie de 10-100 MW/m².
15 Aceste fluxuri de energie apar în timpul instabilităților plasmei, când liniile de câmp magnetic
își pierd configurația stabilă și particulele de plasmă ionizate având temperaturi mai mari de
17 10 eV sunt îndreptate către primul perete. Ca exemple de instabilități pot fi menționate
modurile localizate la margini (ELMs), erupții, etc. În acest sens, pentru protecția pereților a
19 fost propusă folosirea de plăci din W în zona divertorului, cunoscând proprietățile dorite: rata
de pulverizare redusă și temperatură mare de topire. Celelalte materiale sunt: carbon (sub
21 formă de fibre de carbon compozite - CFC) și beriliu (un element ușor cu o temperatură de
topire relativ ridicată - 1551,15 K). Totuși, comportarea W, C, și Be la fluxuri mari de energie
23 nu este în întregime cunoscută și este bine studiată în prezent.

În prezent sunt cunoscute metode pentru testarea și modificarea materialelor de
25 interes pentru fuziune, ca de exemplu sistemul de iradiere cu fascicul de electroni JUDITH
de la Centrul de Cercetare Julich, Germania (Th. Loewenhoff, J. Linke, G. Pintsuk, C.
27 Thomser, *“Tungsten and CFC degradation under combined high cycle transient and
steady state heat loads”*, Fusion Engineering and Design, Vol. 87, Issues 7-8, august
29 2012, pp. 1201-1205; C. Thomser, A. Schmidt, B. Bellin, A. Buerger, J. Linke, M.
Roedig, F. Zacchia, *“High heat flux testing of beryllium components with improved
31 diagnostics”*, Fusion Engineering and Design, Vol. 86, Issues 9-11, oct. 2011, pp.
2409-2412). Tensiunea de accelerare în acest sistem este mare (120 kV) și aceasta produce
33 o penetrare relativ mare în țintele expuse. În materiale ușoare fasciculul produce mai
degrabă încărcări de putere volumetrică, mai mult decât încărcări pe suprafață.

35 Prin documentul **USH 1924 H**, este cunoscut un procedeu de producere a unei
pelicule compozite din carbură nanocristalină/carbon asemănătoare diamantului prin sinteză
37 în apropierea temperaturii camerei, în care pulverizarea combinată, cu magnetron și ablație
laser pulsată, produce fluxuri de plasmă din ioni de carbon și ai unui metal, în particular-
39 wolfram, care se intersectează pe o suprafață a substratului pentru a forma pelicule com-
pозite de carburi metalice și carbon diamantat de aproximativ 10 până la 50 nm, cu cristalite
41 de carbură asemănătoare diamantului, încapsulate într-o matrice de carbon amorfă, cu o
durate de aproximativ 32 GPa și o plasticitate ridicată, rezistență ridicată la încărcarea de
43 contact și un coeficient de frecare scăzut.

Un alt document: **US 6370165 B1**, prezintă un procedeu de realizare a unui strat de
45 diamant cubic format pe un substrat WC-Co preparat printr-un proces care include utilizarea
unei plasme și a unor interacțiuni laser cu rază multiplă, acoperirea pe substratul WC-Co
47 având o grosime cuprinsă între 25 și 40 μm și o dimensiune medie a cristalului între 10 și
20 μm, analiza arătând atomi de tungsten și cobalt încorporați în film și cu un strat epuizat

RO 131730 B1

în cobalt la interfața diamant-WC-Co, carbonul fiind confirmat ca fiind componenta principală a stratului de suprafață, iar documentul **EP 0549186 A1** prezintă un aparat și o metodă de realizare a unor pelicule de diamant cu suprafață mare utilizând un reactor cu plasmă la temperatură ridicată cu un regulator de flux de flux al reactorului cu plasmă utilizând o tehnică de depunere cu arc electric și construit dintr-un material refractar precum grafit sau tungsten.

De asemenea, documentul **WO 9833742 A1** prezintă o metode de sinteză industrială, rafinare și fracționare a fullerenelelor, producția industrială de fullerene constând în încălzirea prin intermediul unui rezistor, magnetron, laser sau orice alt mijloc, a unui preparat solid conținând carbon, sub vid sau într-un mediu cu argon, cu formarea de agregate de carbon convergente sau de trecere și îndepărtare simultană a stratului de grafit izoterm de pe suprafața preparatului, în particular- prin încălzirea locală a suprafeței preparatului carbonic cu un arc electric.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în producerea unui strat compozit nanometric din carbon și wolfram sau și beriliu cu conținut de nanoparticule de diamant sau de fullerene pe un substrat din grafit, folosind o combinație între o metodă de depunere din stare de plasmă și radiație laser pulsată de putere, astfel încât stratul compozit format să aibă o bună aderență la substrat și o rezistență mecanică adecvată.

Procedeul utilizează pentru interacția cu materiale pure sau mixate a pulsurilor laser de durată ultra-scurtă produsă cu laserul de putere în domeniul terawatt.

Acesta este un laser ce poate produce o densitate de putere de până la 10^{14} W/cm² prin focalizarea fasciculului laser pe un spot cu un diametru de zeci de microni. Studiul comportării straturilor depuse cu grosimi de 0,1 până la 10 microni în regim de puls unic sau pulsuri multiple se poate realiza rapid folosind laserul TEWALAS. Pulsurile pot fi programate pentru a avea durate de nanosecunde sau picosecunde la frecvențe de câțiva Hz sau kHz astfel încât cumulate să se obțină durate și densități de putere comparabile cu cele ale instabilităților din plasmă de fuziune.

Invenția propusă se referă la un procedeu de formare a structurilor nanometrice de diamant pe anumite substraturi realizate din material de interes pentru fuziunea nucleară folosind laseri pulsați. Prezenta invenție utilizează pulsuri laser de durată foarte scurtă (fs, ps) produse cu o rată de repetiție de 1-10 Hz, având lungimea de undă de la aproximativ 750 nm până la aproximativ 850 nm, cel mai frecvent la 800 nm în vid, sau atmosferă gazoasă (aer sau deuteriu). O foarte mică parte de material, mai puțin decât 10 nm poate fi înlăturată pentru un puls laser cu un foarte mic transfer de energie prin șocuri sau prin conducție termică în afara volumului de interes. Zona adiacentă zonei iradiată nu este afectată de pulsul laser care induce transformările dorite numai în zona de interes.

Filmele mixate conținând Be, C și W au fost obținute utilizând metoda arcului TVA, metodă prezentată în detaliu în brevetul **RO 128030 B1**. Aceste filme au grosimi de 0.1-10 μm și interacționează direct cu pulsuri laser singulare sau multiple, ca și cu plasma produsă de iradierea indirectă cu fascicul laser în gaze ambientale precum aer sau deuteriu. Pulsurile laser produc nanostructuri diamantifere sau fullerene la suprafața materialelor mixate iradiate.

Structurile formate în substraturile tratate (cristale nanometrice de diamante) constituie elemente utile în îmbunătățirea caracteristicilor materialelor precum proprietățile mecanice (micșorarea coeficienților de frecare în regim uscat, creșterea durității), în scopul reducerii retenției de combustibil nuclear în cazul materialelor folosite la primul perete al instalațiilor de fuziune de tip tokamak.

RO 131730 B1

1 Prin această metodă, materialul iradiat este procesat printr-un mecanism netermic.
O combinație de interacții multi-fotonice și ionizări colisionale creează plasmă în zonele de
3 impact într-un interval de timp mult mai scurt decât cel necesar transferului energiei cinetice
a electronilor afectați către zonele adiacente. Plasma produsă nu se află în echilibru termic,
5 materialul iradiat fiind transformat din starea sa inițială de corp solid în plasmă ionizată total
într-un timp atât de scurt, încât echilibrul termic nu poate fi atins. Ca rezultat, se produce un
7 transfer de căldură neglijabil către straturile din afara zonei de interacție. Tranziția acestui
regim netermic către regimul de transfer termic depinde de materialul iradiat și este în
9 domeniul 1 până la 20 ps. Deoarece este neglijabilă încălzirea zonei neexpuse, compoziția
materialului adiacent este în mod substanțial neafectată de procesul de iradiere propus în
11 invenția propusă.

Invenția este prezentată în continuare prin niște exemple de realizare în legătură și
13 cu fig.1...18 care reprezintă:

- fig. 1, reprezintă o vedere schematică a procesului de iradiere directă;
- 15 - fig. 2, reprezintă o schemă detaliată de iradiere a straturilor din C/W depuse pe grafit, inclusiv profilul densității de energie în planul perpendicular pe direcția de iradiere;
- 17 - fig. 3, reprezintă distribuția densității de energie (mJ/cm^2) pe zona iradiată a țintei;
- fig. 4, reprezintă imaginea craterului produs de fasciculul laser obținută prin
19 microscopie electronică de baleiaj (SEM);
- fig. 5, reprezintă imaginea obținută prin metoda difracției de raze X pe zone
21 selectate (SAED) obținută prin microscopie de tranmisie electronică (TEM);
- fig. 6, deconvoluția liniei spectrale XPS Cls corespunzând zonei din afara ariei de
23 iradiere;
- fig. 7, spectre Raman obținute folosind lungimea de undă laser de excitare de
25 633 nm: pentru zona din interiorul craterului (a), în vecinătatea craterului (b) și sunt com-
parate cu spectrul Raman al unui vârf din diamant (c) și al substratului din grafit (d);
- 27 - fig. 8, schema experimentală pentru iradiere indirectă;
- fig. 9, schema de detaliu la iradiere indirectă;
- 29 - fig. 10, distribuția probelor deasupra evaporatoarelor cu W, C, Be și imaginile SEM
ale urmelor de interacție în gaz ambiental aer;
- 31 - fig. 11, distribuția probelor deasupra evaporatoarelor cu W, C, Be și imaginile SEM
ale urmelor de interacție în gaz ambiental deuteriu;
- 33 - fig. 12, forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz
ambiental aer, în zona bogată în W;
- 35 - fig. 13, forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz
ambiental deuteriu;
- 37 - fig. 14, forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz
ambiental aer;
- 39 - fig. 15, forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz
ambiental deuteriu;
- 41 - fig. 16, spectre Raman ale probelor în zonele ne-expuse;
- fig. 17, spectre Raman ale probelor în zonele expuse la plasma produsă cu laser
43 în gaz ambiental deuteriu;
- fig. 18, spectru FTIR măsurat în zona de ablație.

45 Exemplul 1

Este prezentată formarea de structuri nanodiamantifere într-un bi-strat din carbon și
47 wolfram depus pe un substrat din grafit.

RO 131730 B1

În legătură cu fig. 1, un sistem, conform invenției este format dintr-un laser de putere 1 care este un sistem laser de amplificare de mai mulți terawatt cu durata pulsului de 25 fs până la 360 ps, având energia pe puls de până la 400 mJ și 10 Hz rata maximă de repetiție. Laserul livrează fascicule laser cu lungimea de undă în domeniul 750-850 nm, în special 800 nm. O densitate de putere de 10^{12} - 10^{14} W/cm² per puls poate fi obținut, densitate de putere similară aceleia din instalațiile de fuziune.

Sistemul laser iradiază perpendicular substratul așa cum se prezintă în fig. 1. Fasciculul 2 produs de un laser 1 este focalizat pe o țintă 5 folosind o lentilă 3 cu distanța focală de 60 cm, trecând printr-o fereastră 4. Ținta 5 este susținută de un suport mobil 10 care ajută la stabilirea ariei de interacție a fasciculului laser cu ținta. Pentru reglarea spotului laser se folosește și un suport mobil 9 al lentilei de focalizare 3. Ținta 5 se află în interiorul unei incinte, vidată prin o pompă de vid 8, până la un vid limită de 10^{-7} mbar. Incinta de lucru poate fi umplută cu aer la presiune atmosferică sau cu deuteriu la presiunea de 170 mbar cu ajutorul unei valve 7.

Filmele formate dintr-un bi-strat de W și C depuse pe substraturi din grafit prin metoda arcului termoionic în vid au fost iradiate cu pulsuri laser de 100-150 mJ de durată de 360-ps și 100-fs în condiții de vid înaintat (presiune < 10^{-5} mbar). Iradierii combinate de pulsuri de durată lungă, urmate de pulsuri de durată scurtă au fost de asemenea utilizate.

O schemă detaliată de iradiere a straturilor C/W/grafit este prezentată în fig. 2, astfel laserul 11 este colimat prin lentila 12 către ținta 13. Forma fasciculului laser în zona de impact este de maxim 2 mm în direcție orizontală 14 și de maxim 0,5 mm în direcție verticală 15. Ținta este formată de un substrat de 1 mm x 12 mm x 15 mm din grafit 16 pe care este depus un strat de 200 nm de wolfram 17 urmat de un strat de carbon de 2000-2500 nm 18. Distribuția densității de putere a fasciculului laser este prezentată în fig. 3.

Depunerea filmelor de carbon (aproximativ 200 nm) și wolfram (aproximativ 2000 nm) s-a realizat prin metoda arcului termoionic în vid, metodă prezentată în articolul **C. P. Lungu, I. Mustața, V. Zeroschi, A. M. Lungu, A. Anghel, P. Chiru, M. Rubel, P. Coad G. F. Matthews and JET-EFDA contributors, Beryllium Coatings on Metals: Development of Process and Characterizations of Layers, Phys. Ser. T128 (March 2007) 157-161** și în brevetul **RO 128030 B1**.

Parametrii pentru depunerea de W sunt: $U_{arc} = 1,8$ kV, $I_{arc} = 1.8$ A, $P = 1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa, timp de 5 min, grosimea totală fiind de 200 nm în timp ce parametrii pentru depunerea C sunt: $U_{arc} = 0,9$ kV, $I_{arc} = 2.5$ A, $P = 2 \cdot 10^{-3}$ Pa, timp de 28 min, grosimea totală fiind de 2000 nm.

Datorită iradierii cu pulsuri laser, stratul de carbon este înlăturat (ablație laser) în partea centrală a zonei iradiate după primele câteva pulsuri; în timpul următoarelor pulsuri stratul de W este îndepărtat și apoi pulsul laser interacționează cu substratul din grafit. Totuși, datorită profilului Gaussian al energiei fasciculului laser, rezultă interacții mai slabe în zonele laterale.

Iradierea laser produce zone uniforme sub formă de picături în vecinătatea craterului produs în zona centrală de impact a fasciculului laser (fig. 4). Picăturile formate prezintă semnele unei nucleații și recristalizări datorită procesului de re-solidificare.

În zona procesată sunt identificate structuri romboidale cu parametrii de rețea $a = 0.25221$ nm, $c = 4.3245$ nm (Fig. 5) corespunzând diamantului. Distanțele interplanare au fost calculate folosind spațiul reciproc identificat prin difracție de electroni în arii selectate (SAED) obținute prin microscopie de transmisie cu electroni (TEM).

RO 131730 B1

1 Frațiunea sp^3 corespunzătoare legăturilor diamantifere a fost dedusă din fitarea
spectrelor XPS pentru liniile spectrale C1s ale carbonului, (fig. 6). În afara zonei de iradiere,
3 liniile spectrale corespunzând contaminării cu CO (290,4 eV, O = C-O și 288,2 eV,
C = O/O-C-O) și grafit (284.8 eV, C-C sp^2) au o mai mare contribuție decât aceea a liniilor
5 corespunzătoare legăturilor diamantifere (285.7 eV, C-C sp^3).

Conținutul de legături sp^3 este estimat din aria corespunzătoare diamantului și suma
7 ariilor liniilor suprapuse ale grafitului și fazelor CO. O estimare a conținutului de legături sp^3
în interiorul suprafeței expuse a fost de 39,4%, în comparație cu un procent de 30,8% în
9 zona ne-iradiată.

Deoarece XPS este o metodă sensibilă de analiză a suprafețelor se poate subestima
11 valoarea fracțiunii sp^3 dacă grosimea filmului analizat este mai mare decât drumul mediu
liber al electronilor. Pentru confirmarea conținutului de nanocristale de diamant s-a utilizat
13 tehnica de analiză Raman. În fig.7 spectrele Raman obținute prin analiza cu radiație laser
de lungime de unda de excitare de 633 nm sunt prezentate pentru zona din interiorul
15 craterului a, în vecintatea craterului b și sunt comparate cu spectrul Raman al unui vârf din
diamant c și al substratului din grafit d. În acest fel este evidențiată prezența nanocristalelor
17 de diamant în acord cu rezultatele prezentate de Nüske et al [Nüske R., Jurgilaitis A.,
Enquist H., Hârb M., Fang Y., Håkanson U., Larsson J., Transforming graphite to
19 nanoscale diamonds by femtosecond laser pulse, Applied Physics Letters 100, 043102
(2012) Nüske R., Jurgilaitis A., Enquist H., Harb M, Fang Y., Håkanson U., Larsson J.,
21 Transforming graphite to nanoscale diamonds by femtosecond laser pulse, Applied
Physics Letters 100, 043102 (2012)].

23 Spectrele din fig. 7 prezintă în principal benzile spectrale D și G ale carbonului,
corespunzătoare legăturilor sp^2 . O bandă largă la aproximativ 1120 cm^{-1} este de asemenea
25 vizibilă. Considerăm că aceasta provine de la contribuția cristalelor de diamant nanometrice.
Acest fapt este confirmat și de măsurătorile noastre XPS și SAED, împreună cu interpretările
27 din alte lucrări din moment ce filmele în discuție, obținute prin metoda TVA sunt fără conținut
de hidrogen. Spectrele Raman confirmă existența unui amestec de nanocristalite de diamant
29 și de grafit înglobate într-o matrice de carbon amorf.

Banda G este un mod fonon Raman-activ al cristalului de grafit. În consecință, acesta
31 nu se dispersează în grafit, în timp ce în carbonul dezordonat dispersia sa este proporțională
cu gradul de dezordine provenind de la configurațiile cu diferite nivele de energie locale și
33 diferite moduri fononice.

Spectrele Raman confirmă prezența unui amestec de nanocristale de diamant-grafit
35 impregnate într-o matrice de carbon amorf. Din rapoartele ariilor benzilor D și G diametrul
particulelor de diamant este estimat între 1,5 și 2,3 nm. Măsurătorile micro-Raman din zona
37 procesată cu radiație laser comparate cu spectrul vârfului de diamant arată că linia Raman
de la 1330 cm^{-1} este destul de mult lărgită pentru a ne conduce la concluzia că este o
39 structură diamantiferă discontinuă. Imaginile SEM (fig. 4) asociate cu analizele EDS
evidențiază prezența particulelor de W în structura de diamant-grafit în zona iradiată.

41 Exemplul 2

În al doilea exemplu, acoperirile mixate conținând Be, C, W au fost expuse la o
43 plasmă formată în aer (condiții normale) și deuteriu (~ 20 mbar) prin focalizarea pulsurilor
laser de mare putere în apropierea suprafeței țintei folosind laserul TEWALAS, („Ti: Sapphire
45 laser system”), -100 fs durata pulsului în mod pulsat singular sau puls multiplu la lungimea
de undă de 800 nm. Energia pe puls a fost de aproximativ 4 mJ, în timp ce numărul de
47 pulsuri a fost între 1 și 1000 de pulsuri la o rată de repetiție 10 Hz. Datorită intensității ridicate

RO 131730 B1

obținută în punctul focal, a avut loc străpungerea gazului la o distanță de aproximativ 0.3 mm față de țintă generând plasma de aer și respectiv de deuteriu. Plasma produsă în focarul aflat la aproximativ 0.3 mm față de suprafața probei are caracteristici similare cu plasma de fuziune nucleară, (fluxuri de energie de 10-100 MW/m² și particule ionizate cu temperaturi mai mari de 10 eV). Din montajul generic din fig. 8 se poate observa că laserul **19** emite un fascicul **20** care este colimat de lentila **21** și este orientat către ținta **22** care se află la un unghi de aproximativ 5° față de direcția fascicului laser incident.

În detaliu, în fig. 9 se arată raza laser **23** care este focalizată în punctul focal **25** deasupra ținte la aproximativ 0.3 mm **26** la un unghi de aproximativ 5° **24** față de direcția fascicului laser. În figură sunt reprezentate filmul mixat iradiat **27** și substratul **28**. Diametrul **25** al punctului focal unde se realizează străpungerea (filamentarea) gazului ambient (aer sau deuteriu) este estimat la aproximativ 0.2 mm.

Filmele mixate din Be, C și W au fost depuse prin evaporare simultană din trei evaporatoare utilizate în tehnologia arcului termoionic în vid. Probele au fost așezate în așa fel pe suportul de depunere, încât să se obțină concentrații mai mari în zonele din apropierea evaporatoarelor. Astfel probele notate cu 2_11 aveau concentrații mai mari de W, probele notate cu 14_11 aveau concentrații mai mari de C, iar probele notate cu 7_3 aveau concentrații mai mari de Be. În fig. 10 și 11 este prezentată distribuția probelor pe suportul de depunere, precum și imaginile zonelor afectate de interacția cu plasma produsă de laser, în gaz ambiental aer și respectiv deuteriu. Imaginile au fost obținute la microscopul cu baleiaj (SEM).

Plasma produsă în punctul focal a iradiat filmele mixate de Be/C/W și au produs modificarea morfologică și structurală în zonele iradiate. Dimensiunea zonelor iradiate a fost influențată de compoziție și gazul ambiental. Urmele de ablație în zonele în care W sau C erau majoritare au fost mai largi, dar, de asemenea prezența deuteriului a lărgit zonele ablate, respectiv zonele parțial afectate când iradierea era făcută în aer (fig. 12), față de lărgirea în zona centrală atunci când gazul ambiental era deuteriu (fig. 13). În toate cazurile, procesul de ablație are loc în centrul zonelor iradiate. Prin EDS s-a evidențiat că în zonele iradiate, deasupra substratului de siliciu, elementul dominant este W arătând o ablație preferențială a beriliului și carbonului în acele zone.

Pe lângă amplificarea procesului de ablație demonstrat prin lărgirea zonelor bogate în W se poate observa o lărgire a zonelor bogate în C, sugerând faptul că C este elementul care este ablat cel mai rapid în prezența deuteriului.

Este de remarcat că în aer acest proces este mai puțin evident. Pentru că profilul fascicului laser nu este unul uniform și energia sa tinde să descrească la periferii, înseamnă că pragul de ablație (pentru o ablație completă) descrește în prezența deuteriului ca gaz ambiental.

Nanostructurile formate în zonele iradiate sunt de forma unor ripluri, a căror perioadă se schimbă în funcție de gazul ambiental, de la aproximativ 250 nm distanță de la vârf la vârf, la aproximativ 500 nm vârf la vârf în prezența deuteriului. Fig. 14 prezintă riplurile produse în zona iradiată în gaz ambiental aer, iar în fig. 15 este prezentată forma riplurilor atunci când gazul ambiental a fost deuteriu. Mecanismul acceptat pentru formarea riplurilor este corelat cu formarea plasmonilor în timpul interacției laser-material, mediat de electroni. Compoziția gazului ambiental joacă un rol în acest proces și plasma formată de laser afectează pragul de ablație în zonele iradiate.

În zonele iradiate cu gaz ambiental deuteriu se produc creșteri ale rugozității și formarea de picături în zonele bogate în beriliu. Acest fapt contribuie la topirea și resolidificarea beriliului. Aceste formații nu sunt observate în zonele bogate în C. Carbonul este simplu înlăturat rapid în prezența deuteriului fără formarea picăturilor pe suprafața iradiată.

RO 131730 B1

1 Măsurătorile XPS au cuantificat distribuția elementelor Be, C, W în probele preparate
și au evidențiat prezența oxigenului în zonele bogate în beriliu, confirmând oxidarea beriliului
3 și formarea BeO în structurile formate în zonele bogate în Be și de asemenea sugerează o
strictă corelare între procentele de C și concentrația legăturilor C-C.

5 Investigațiile Raman au arătat anumite diferențe între probele analizate înainte și
după expunerea la deuteriu. Investigațiile Raman ale probelor în zonele ne-expuse au fost
7 efectuate și diagrame ale benzilor de grafit înainte și după expunere la deuteriu sunt
prezentate în fig. 16 și respectiv fig. 17. Se evidențiază o tendință generală a benzii grafitului
9 de la 1580 cm^{-1} să crească după expunerea la deuteriu. În prezența deuteriului și în parti-
cular a deuteriului ionizat se amplifică banda G, demonstrând reducerea prezenței carbonului
11 amorf.

În continuare, spectrele FTIR au fost măsurate în zonele iradiate. Un spectru măsurat
13 în zona de ablație este prezentat în fig. 18. Spectrele FTIR au câteva linii spectrale lărgite:
o bandă de absorbție la 1100 cm^{-1} care apare datorită vibrațiilor C-O-C. Deoarece în regiu-
15 nea $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ nu au fost observate vibrații C-H sau C-D în regiunea $2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$
concluzionăm că benzile de la $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ corespund legăturilor circulare aromatice,
17 confirmând prezența structurilor fullerene.

Benzile de la 860 cm^{-1} arată prezența oxizilor de Si sau W.

19 Microcristalitele de Be sunt evidențiate prin prezența benzii de la 458 cm^{-1} .

În toate probele benzile de la $900\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ arată prezența oxizilor de W.

21 Dimensiunea grăunților de grafit/fullerene a fost de aproximativ 3 nm.

Prezența berilului este demonstrată de banda de la 1460 cm^{-1} .

23 Benzile de la $810, 850$ și 900 cm^{-1} arată prezența SiC și au tendința de a fi prezente
în toate spectrele. Acestea sugerează o reacție între stratul de carbon și substrat. Benzile
25 din domeniul $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ și din domeniul $680\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ confirmă prezența BeO în zona
de ablație.

RO 131730 B1

Revendicări

1. Procedeu de producere a unui strat nanometric din carbon și wolfram cu conținut de nanoparticule de diamant prin utilizarea radiației laser de putere, prin generare de ioni de wolfram și carbon în atmosferă protectoare prin descărcare electrică combinată cu radiație laser pulsată, la parametri de formare a unor nanocristale de diamant, **caracterizat prin aceea că**, substratul de formare a stratului compozit nanometric diamantat este din grafit, metoda de generare de ioni de wolfram și carbon utilizată este metoda arcului termoionic în vid, prin care se produce un bi-strat din carbon și wolfram cu grosime a stratului de 2000-2500 nm pentru cel din W și 180-200 nm pentru cel din C, iar pentru producerea prin absorbție multifotonică de nanocristale de diamant înglobate într-o matrice de carbon amorf sunt utilizate fascicule laser de durată scurtă (100 fs - 360 ps) în monopuls sau multi-puls cu putere de vârf de ordinul terawatt-ilor (10^{12} watt) până la puteri de petawatt (10^{15} watt), cu energii pe puls de micro-Joule până la mili-Joule, prin intermediul unei lentile, într-un punct focal de dimensiune de aproximativ 20 mm x 2 mm.
2. Procedeu de producere a unui strat nanometric din carbon, beriliu și wolfram cu conținut de fulerene prin utilizarea radiației laser de putere, prin generare de ioni de wolfram și carbon în atmosferă protectoare prin descărcare electrică combinată cu radiație laser pulsată, pentru formarea fulerenelor, **caracterizat prin aceea că**, substratul de formare a stratului nanometric cu structuri carbonice este din grafit, metoda de generare de ioni de wolfram și carbon utilizată este metoda arcului termoionic în vid, prin care se produce un film mixat care conține carbon, beriliu și wolfram, depus pe un substrat din siliciu, iar nanostructurile carbonice ale stratului nanometric sunt obținute prin dirijarea unor fascicule laser de durată scurtă (100 fs - 360 ps) în monopuls, sau multi-puls de putere de vârf de ordinul terawatt-ilor (10^{12} watt) până la puteri de petawatt (10^{15} watt), cu energii pe puls de micro-Joule până la mili-Joule, prin intermediul unei lentile de condensare într-un punct focal aflat la distanță de aproximativ 0,3 mm față de suprafața filmului, cu formarea în punctul focal a unei plame în mediu ambiental aer de presiune normală sau deuteriu la presiunea de aproximativ 20 mbar, nanostructurile carbonice astfel obținute fiind fulerene conținute în stratul nanometric în amestec cu oxid de beriliu și/sau oxid de wolfram.
3. Procedeu de producere a unui strat nanometric din carbon, beriliu și wolfram cu conținut de fulerene, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, nanostructurile formate în zonele de iradiere sunt de forma unor striații a căror perioadă se schimbă în funcție de gazul ambiental, de la aproximativ 250 nm distanță de la vârf la vârf la aproximativ 500 nm între vârfuri, în prezența deuteriului, iar dimensiunea grăunților de grafit cu fulerene formate în zonele iradiate este de aproximativ 3 nm.

(51) Int.Cl.

C23C 14/06 (2006.01);

C23C 14/28 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01)

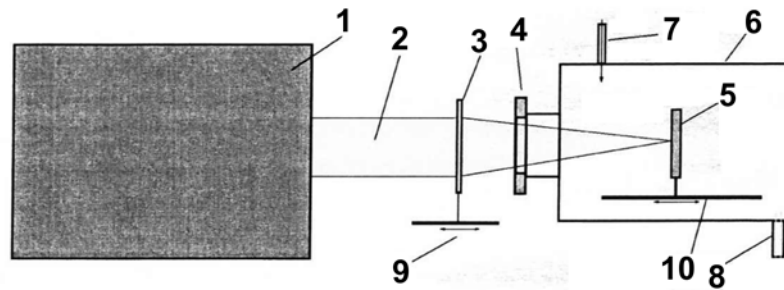


Fig. 1

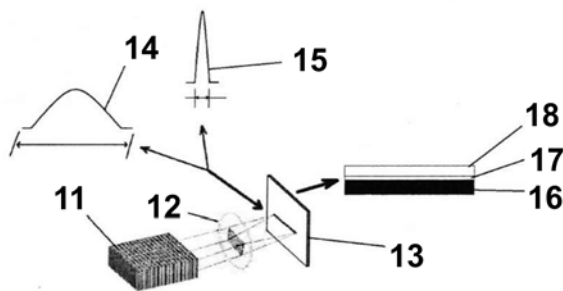


Fig. 2

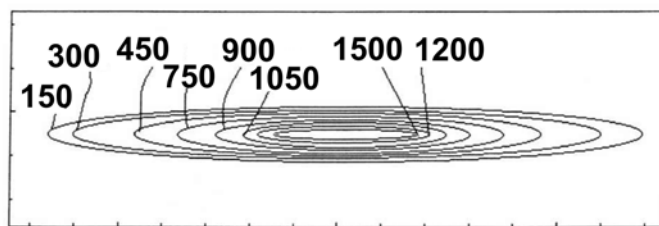


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C23C 14/06 (2006.01);

C23C 14/28 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01)

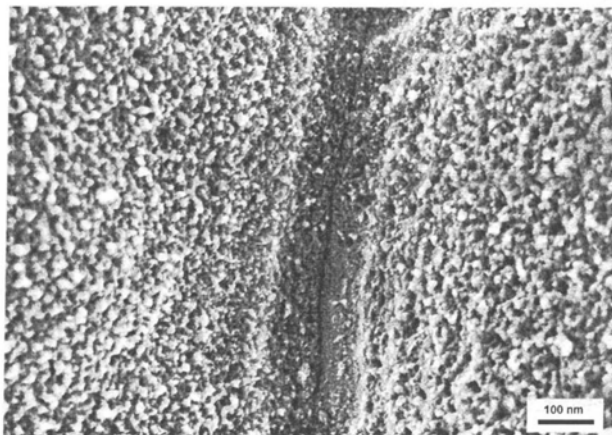


Fig. 4

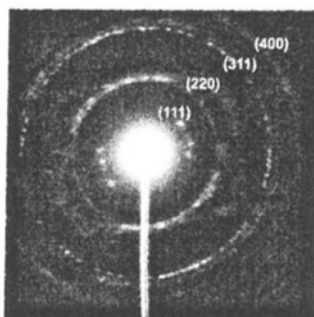


Fig. 5

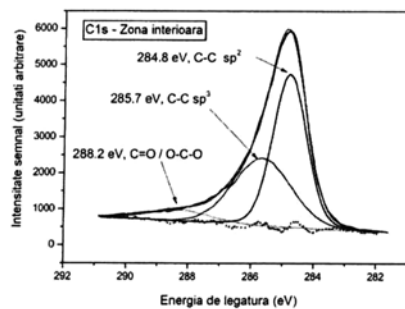


Fig. 6

(51) Int.Cl.

C23C 14/06 (2006.01);

C23C 14/28 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01)

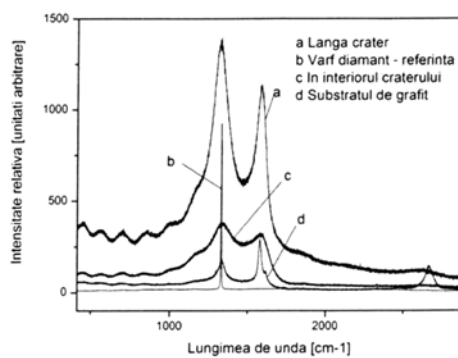


Fig. 7

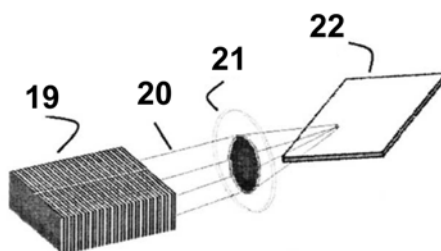


Fig. 8

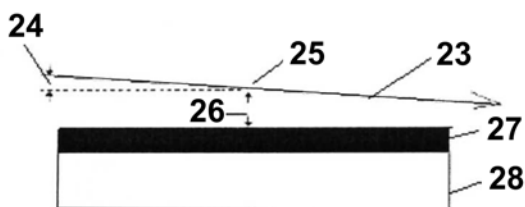


Fig. 9

(51) Int.Cl.

C23C 14/06 (2006.01);

C23C 14/28 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01)

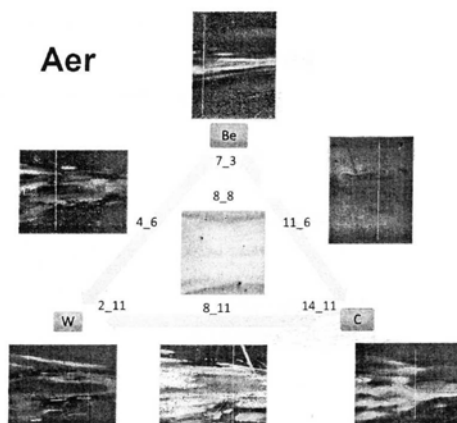


Fig. 10

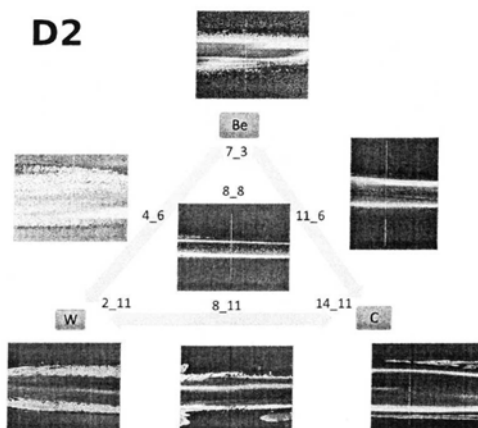


Fig. 11

(51) Int.Cl.

C23C 14/06 (2006.01);

C23C 14/28 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01)

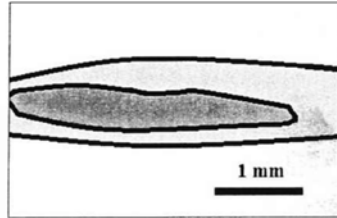


Fig. 12

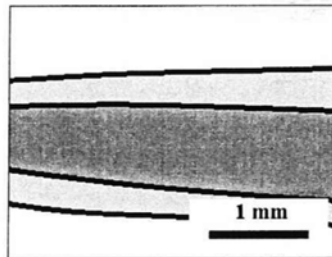


Fig. 13

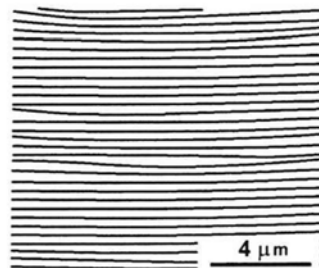


Fig. 14

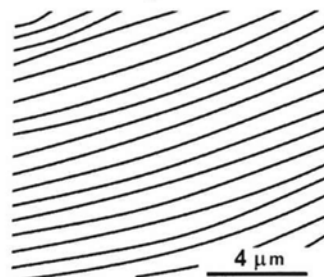


Fig. 15

(51) Int.Cl.

C23C 14/06 (2006.01);

C23C 14/28 (2006.01);

C23C 14/32 (2006.01)

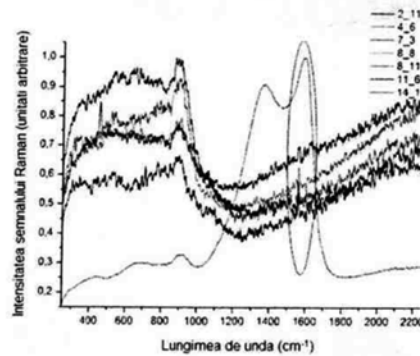


Fig. 16

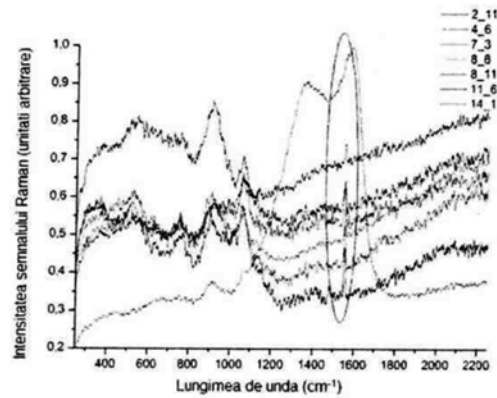


Fig. 17

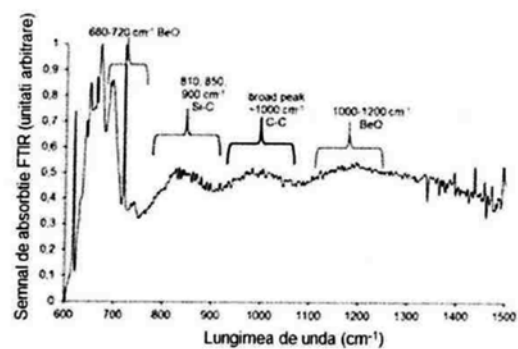


Fig. 18



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 310/2021