



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00698

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

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

(71) Solicitant:  
• 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

(54) IRADIERI CU LASERI DE PUTERE TW/PW

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de producere a unor straturi nanometrice cu conținut de nanoparticule de diamant sau fullerene, prin iradiere cu pulsuri ultracurte de ordinul picosecundelor și femtosecundelor, produse de laseri de mare putere (terrawatt - TW sau petawat - PW) și se referă, în special, la un proces de formare a structurilor diamantifere/fullerene pe straturi de interes pentru fuziunea nucleară, respectiv, straturi de C, Be și W. Metoda de modificare a unui strat depus pe substrat de grafit, conform invenției, constă în producerea, prin metoda arcului termoionic în vid, a unui bistrat din C și W, cu grosimea stratului de W cuprinsă între 2000...2500 nm și a celui de C între 180...200 nm, depuse pe un substrat din grafit având formă paralelipipedică, dirijarea unor fascicule laser de scurtă durată 100... 360 ps în monopuls sau multipuls, de putere de vârf de ordinul  $10^{12}$ ... $10^{15}$  W, cu energii de puls de micro-Joule până la mili-Joule, prin intermediul unei

lentile, într-un punct focal de dimensiune 20 x 2 mm, pentru a forma, prin absorbție multifotonică, nanocristale de diamant, înglobate într-o matrice de C amorf. Metoda de modificare a unui film depus pe substrat de Si, conform invenției, constă în producerea, prin metoda arcului termoionic în vid, a unui film mixt de C, Be și W pe substrat de Si, dirijarea unor fascicule laser de scurtă durată 100 fs...360 ps în monopuls sau multipuls de putere de vârf de ordinul  $10^{12}$ ... $10^{15}$  W, cu energii de puls de micro-Joule până la mili-Joule, prin intermediul unei lentile de condensare, într-un punct focal, a unei plasmă, la presiunea normală a mediului ambiant, sau deuteriu la presiunea de 20 mbar, pentru a produce structuri cu conținut de fullerene, oxid de beriliu și/sau oxid de wolfram.

Revendicări: 10  
Figuri: 18



## IRADIERI CU LASERI DE PUTERE TW/PW

### DESCRIERE

Invenția se referă la o metodă de producere a unor straturi nanometrice cu conținut de nanoparticule de diamant sau fullerene prin iradiere cu pulsuri ultracurte (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 diamantifere/fullerene pe straturi de interes pentru fuziunea nucleară, respectiv carbon, beriliu, wolfram.

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 metodă de a produce reacții de fuziune nucleară este aceea a plasmei fierbinți, confinată magnetic într-un reactor de tip tokamak.

Instalația de fuziune ITER (Reactorul internațional termonuclear experimental) care va fi operat la Cadarache, Franța este probabil cel mai mare proiect științific dezvoltat 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/m<sup>2</sup>. 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 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 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 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 nu este în întregime cunoscută și este bine studiată în prezent.

În prezent sunt cunoscute metode pentru testarea și modificarea materialelor de 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. Thomser, Tungsten and CFC degradation under combined high cycle transient and steady state heat loads, *Fusion Engineering and Design, Volume 87, Issues 7–8, August 2012, Pages 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 diagnostics, *Fusion Engineering and Design, Volume 86, Issues 9–11, October 2011, Pages 2409-2412*). Tensiunea de accelerare în acest sistem este mare (120 kV) și aceasta produce o penetrare relativ mare în



șintele expuse. În materiale ușoare fasciculul produce mai degrabă încărcări de putere volumetrică, mai mult decât încărcări pe suprafață.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea 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/cm<sup>2</sup> 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.

Prezenta invenție se referă la metoda 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 fasciculul 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.

Prin această metodă, materialul iradiat este procesat printr-un mecanism netermic. O combinație de interacții multi-fotonice și ionizări colizionale creează plasmă în zonele de 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, 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 transfer de caldura neglijabil către straturile din afara zonei de interacție. Tranziția acestui regim netermic către regimul de transfer termic depinde de materialul iradiat și este în domeniul 1 până la 20 ps. Deoarece este neglijabilă încălzirea zonei neexpușe, compoziția materialului adiacent este în mod substanțial neafectată de procesul de iradiere propus în invenția prezentă.

### Exemplul 1.

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

În legatură cu figura 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/cm<sup>2</sup> 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 laser (1) este focalizat folosind o lentilă cu distanța focală de 60 cm (3), trecând prin fereastră (4) pe țintă (5). Ținta 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 suportul mobil (9) al lentilei de focalizare (3). Ținta (5) se află în interiorul unei incinte, vidată prin pompa de vid (8), până la un vid limită de  $10^{-7}$  mbar. Incinta de lucru poate fi umplută cu aer la presiune atmosferică, sau deuteriu la presiunea de 170 mbar cu ajutorul valvei (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). Iradiere 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 lentilă (12) către țintă (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 varticală (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 fascicului 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. Mustata, V. Zaroschi, 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. Scr. T128 (March 2007) 157–161 și în brevetul RO 128030 B1.

Parametrii pentru depunerea 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 de grafit. Totuși, datorită profilului Gaussian al energiei fascicului laser, rezultă interacții mai slabe în zonele laterale.

Iradieria laser produce zone uniforme sub formă de picături în vecinătatea craterului produs în zona centrală de impact a fascicului 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).

Fracțiunea  $sp^3$  corespunzătoare legăturilor diamantifere a fost dedusă din fitarea spectrelor XPS pentru liniile spectrale C1s ale carbonului (Fig.6). În afara zonei de iradiere 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 corespunzătoare legăturilor diamantifere (285.7 eV, C-C  $sp^3$ ).

Conținutul de legături  $sp^3$  este estimat din aria corespunzătoare diamantului și suma 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 zona neiradiată.



Deoarece XPS este o metodă sensibilă de analiză a suprafețelor se poate subestima 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 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 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 de diamant în acord cu rezultatele prezentate de Nüske et al [Nüske R., Jurgilaitis A., Enquist H., Harb M., Fang Y., Håkanson U., Larsson J., Transforming graphite to 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., Transforming graphite to nanoscale diamonds by femtosecond laser pulse, Applied Physics Letters 100, 043102 (2012)].

Spectrele din Fig.7 prezintă în principal benzile spectrale D și G ale carbonului, corespunzătoare legăturilor  $sp^2$ . O bandă largă la aproximativ  $1120\text{ cm}^{-1}$  este de asemenea vizibilă. Noi 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 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 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 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 diferite moduri fononice.

Spectrele Raman confirmă prezența unui amestec de nanocristale de diamant-grafit 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 procesată cu radiație laser comparate cu spectrul vârfului de diamant arată că linia Raman de la  $1330\text{ cm}^{-1}$  este destul de mult lărgită pentru a ne conduce la concluzia că este o structură diamantiferă discontinuă. Imaginile SEM (Fig. 4) asociate cu analizele EDS evidențiază prezența particulelor de W în structura de diamant-grafit în zona iradiată.

### Exemplul 2.

În al doilea exemplu, acoperirile mixate conținând Be, C, W au fost expuse la o plasmă formată în aer (condiții normale) și deuteriu ( $\sim 20\text{ mbar}$ ) prin focalizarea pulsurilor



laser de mare putere în apropierea suprafeței țintei folosind laserul TEWALAS, „Ti: Sapphire 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 pulsuri a fost între 1 și 1000 de pulsuri la o rată de repetiție 10 Hz. Datorită intensității ridicate 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/m<sup>2</sup> și particule inițiate 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 lentilă (21) și este orientat către ținta (22) care se află la un unghi de aproximativ 5° față de direcția fasciculului laser incident.

În detaliu, în Fig. 9 se arată raza laser (23) care este focalizată în punctul focal (25) deasupra țintei la aproximativ 0.3 mm (26) la un unghi de aproximativ 5° (24) față de direcția fasciculului laser. În figură sunt reprezentate filmul mixt iradiat (27) și substratul (28). Diametrul (25) 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 figurile 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.

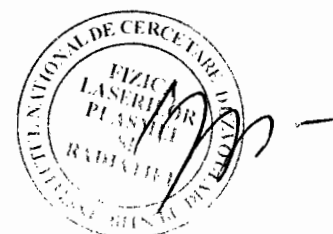
Este de remarcat că în aer acest proces este mai puțin evident. Pentru că profilul fasciculului laser nu este unul uniform și energia sa tinde să descrească la periferii, înseamnă că pragul de ablație (pentru o ablație completă) descrește în prezența deuteriului ca gaz ambiental.

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 cand 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.

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 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.

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 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 de la 1580  $\text{cm}^{-1}$  să crească după expunerea la deuteriu. În prezența deuteriului și în particular a deuteriului ionizat se amplifică banda G, demonstrând reducerea prezenței carbonului amorf.





03 -10- 2016

În continuare, spectrele FTIR au fost măsurate în zonele iradiate. Un spectru măsurat în zona de ablație este prezentat în Fig. 18. Spectrele FTIR au câteva linii spectrale lărgite: o bandă de absorbție la  $1100\text{ cm}^{-1}$  care apare datorită vibrațiilor C-O-C. Deoarece în regiunea  $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$  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, confirmând prezența structurilor fullerene.

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

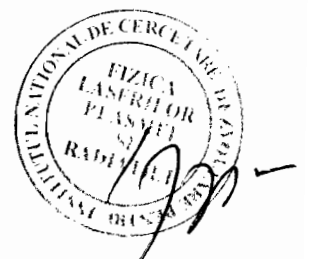
Microcristalitele de Be sunt evidențiate prin prezența benzii de la  $458\text{ cm}^{-1}$ .

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

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

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

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



## SCURTA DESCRIERE A FIGURILOR

- Fig. 1 Reprezintă o vedere schematică a procesului de iradiere directă.
- 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.
- Fig.3 Reprezintă distribuția densității de energie ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) pe zona iradiată a țintei.
- Fig. 4 Reprezintă imaginea craterului produs de fasciculul laser obținută prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).
- Fig. 5 Reprezintă imaginea obținută prin metoda difracției de raze X pe zone selectate (SAED) obținută prin microscopie de tranmisie electronică (TEM).
- Fig. 6 Deconvoluția liniei spectrale XPS C1s corespunzând zonei din afara ariei de iradiere.
- Fig. 7 Spectre Raman obținute folosind lungimea de undă laser de excitare de 633 nm: pentru zona din interiorul craterului (a), în vecinătatea craterului (b) și sunt comparate cu spectrul Raman al unui vârf din diamant (c) și al substratului din grafit (d).
- Fig. 8 Schema experimentală pentru iradiere indirectă.
- Fig. 9 Schema de detaliu la iradiere indirectă.
- Fig.10 Distribuția probelor deasupra evaporatoarelor cu W, C, Be și imaginile SEM ale urmelor de interacție în gaz ambiental aer.
- Fig. 11 Distribuția probelor deasupra evaporatoarelor cu W, C, Be și imaginile SEM ale urmelor de interacție în gaz ambiental deuteriu .
- Fig 12. Forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz ambiental aer, în zona bogată în W.
- Fig 13. Forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz ambiental deuteriu.
- Fig. 14 Forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz ambiental aer.
- Fig. 15 Forma zonei de interacție dintre plasma produsă cu laser și proba în gaz ambiental deuteriu.
- Fig. 16 Spectre Raman ale probelor în zonele ne-expuse .
- Fig. 17 Spectre Raman ale probelor în zonele expuse la plasma produsă cu laser în gaz ambiental deuteriu.
- Fig. 18 Spectru FTIR măsurat în zona de ablație.



**IRADIERI CU LASERI DE PUTERE TW/PW  
REVENDICĂRI**

1. O metodă de modificare a unui strat depus pe un substrat din grafit care cuprinde următoarele: (i) producerea prin metoda arcului termoionic în vid a unui bi-strat din carbon și wolfram de grosime 2000 -2500 nm din W și 180-200 nm din arbon depus pe un substrat din grafit având formă paralelipipedică, (ii) 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 într-un punct focal de dimensiune de aproximativ 20 mm x 2 mm pentru a forma prin absorbție multifotonică nanocristale de diamant înglobate într-o matrice de carbon amorf.
2. Metoda, conform revendicării 1, în care fasciculul laser este ajustat prin intermediul unei lentile de condensare montate pe un stativ cu două grade de libertate.
3. Metoda, conform revendicării 1, în care fasciculul laser este concentrat într-un punct predeterminat de pe suprafața probei prin ajustarea poziției probei atât în plan paralel cu fasciculul, cât și perpendicular pe acesta cu ajutorul unui stativ cu două grade de libertate.
4. Metoda, conform revendicării 1, în care bi-stratul din care este format filmul procesat conține Carbon.
5. O metodă de modificare a unui film care este depus pe un substrat cuprinde: (i) producerea prin metoda arcului termoionic în vid a unui film mixat care conține Carbon, Beriliu și Wolfram depus pe un substrat din siliciu, (ii) 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, (iii) formarea în punctul focal a unei plume în mediu ambiental aer (presiune normală), sau deuteriu la presiunea de aproximativ 20 mbar pentru a produce structuri cu conținut de fulerene, oxid de beriliu și/sau oxid de wolfram.
6. Metoda, conform revendicării 5, în care fasciculul laser este direcționat aproximativ paralel cu suprafața probei, mai exact la un unghi de aproximativ 5 grade.
7. Metoda, conform revendicării 5 prin care plasma produsă în focarul aflat la aproximativ 0.3 mm față de suprafața probei are caracteristici similare cu plasma de fuziune nucleară.



03-10-2016

(fluxuri de energie de 10-100 MW/m<sup>2</sup> și particule ionizate cu temperaturi mai mari de 10 eV).

8. Metoda, conform revendicării 5 în care filmul mixat iradiat conține carbon.
9. Metoda, conform revendicării 5 prin care nanostructurile formate în zonele iradiate sunt de forma unor striții, 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.
10. Metoda, conform revendicării 5 prin care dimensiunea grăunților de grafit/fulerene formate în zonele iradiate este de aproximativ 3 nm.



IRADIERI CU LASERI DE PUTERE TW/PW

FIGURI

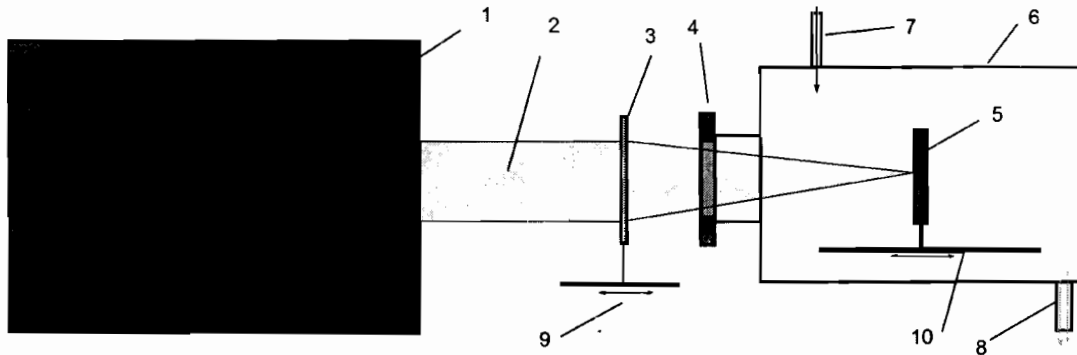


Fig. 1

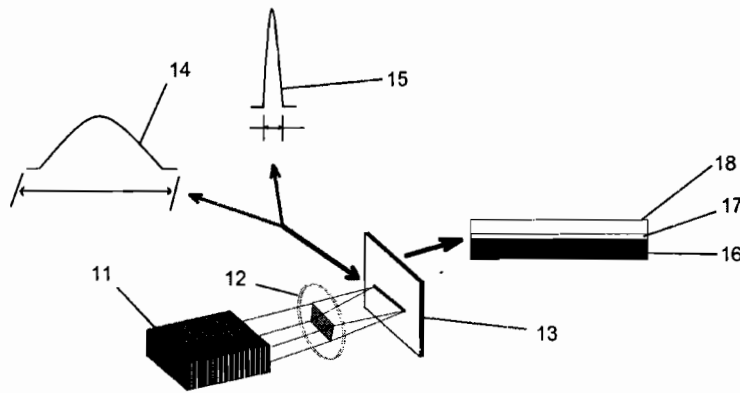


Fig. 2

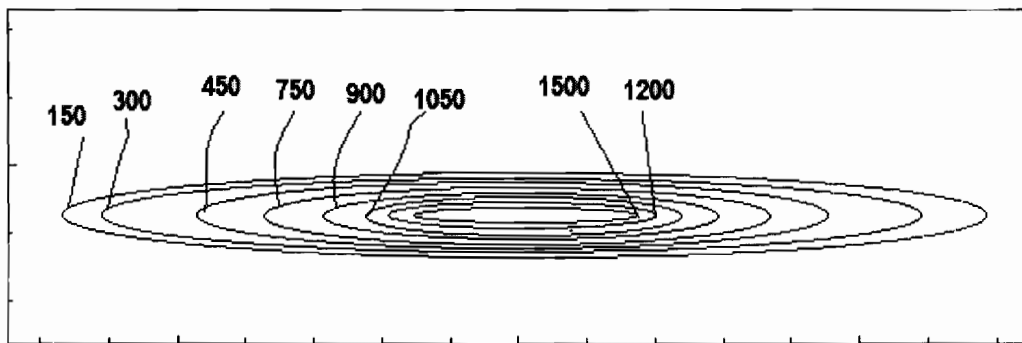


Fig. 3





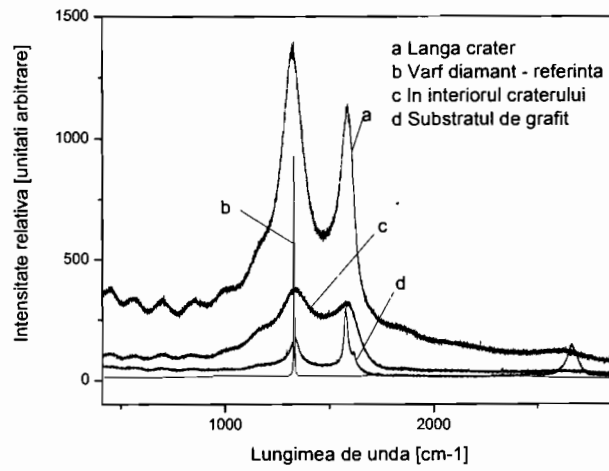


Fig. 7

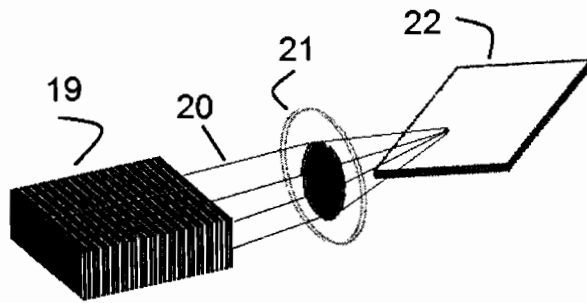


Fig. 8

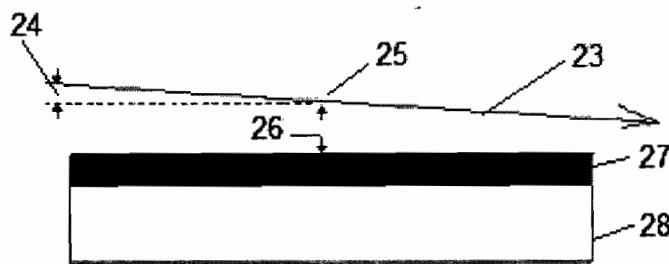
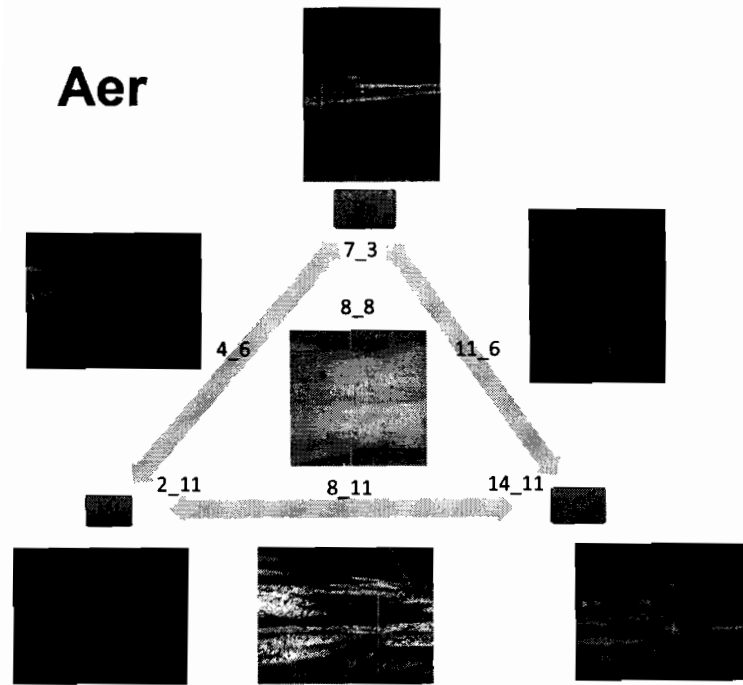
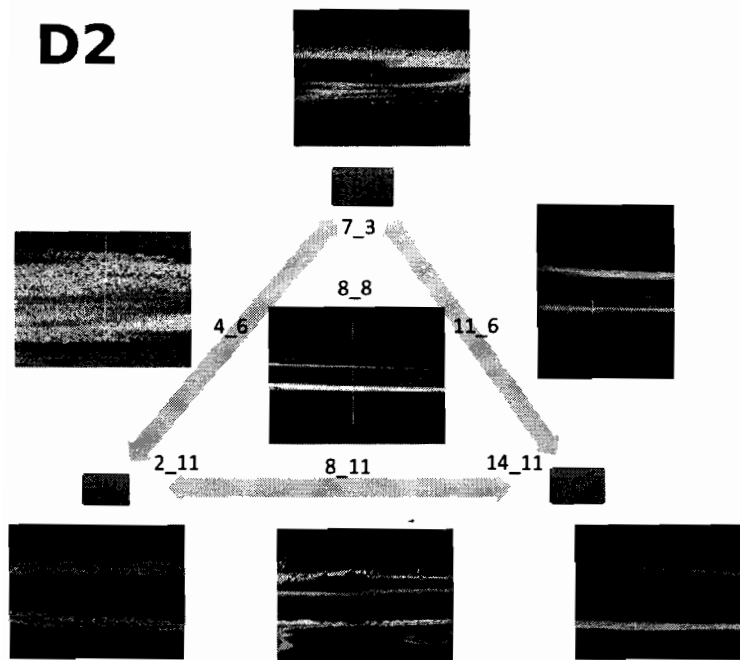


Fig. 9





**Fig.10**



**Fig. 11**





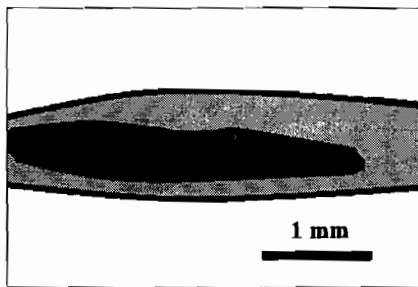


Fig 12.

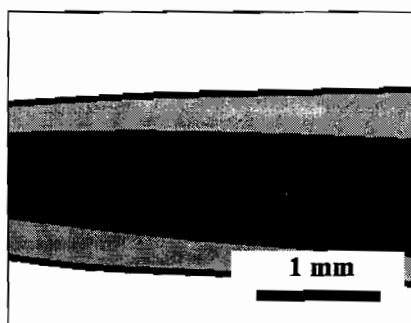


Fig 13

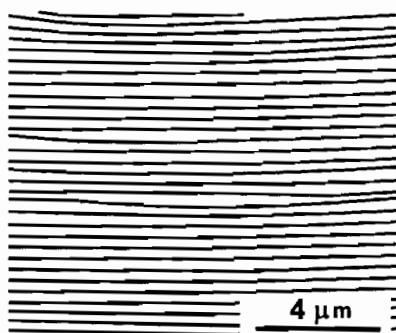


Fig. 14

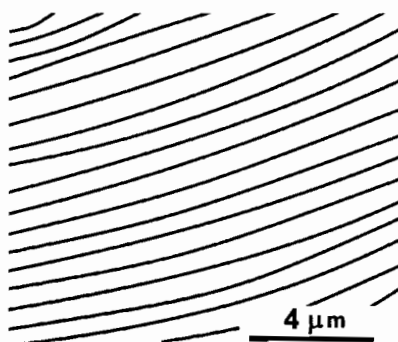


Fig.15



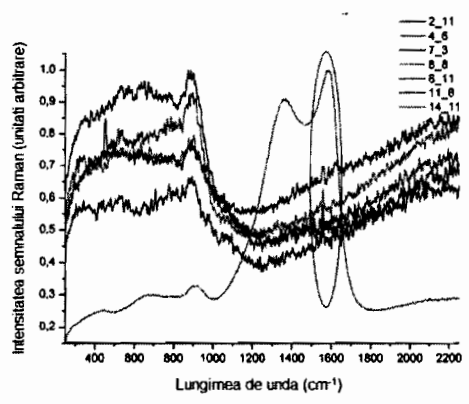


Fig. 16

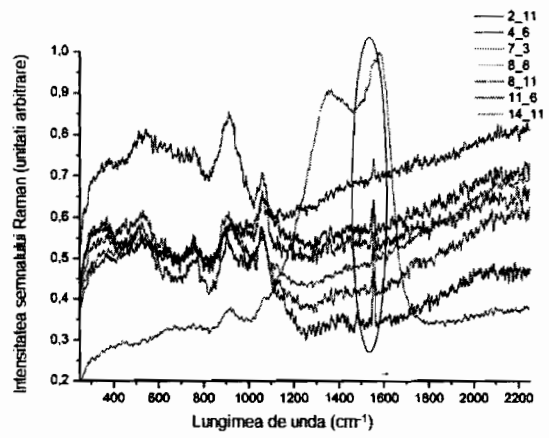


Fig. 17

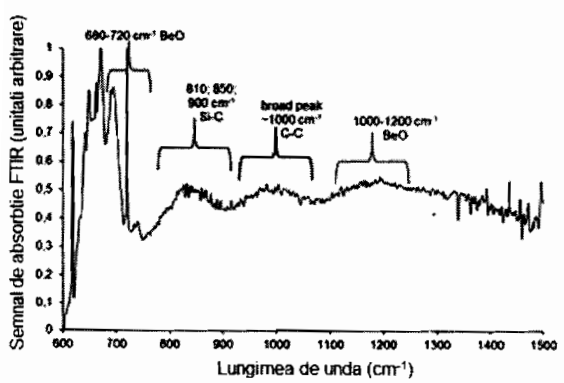


Fig. 18

