

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00739

(22) Data de depozit: 27/09/2017

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• SCARISOREANU NICU DOINEL,
STR.VOINICULUI NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;
• GRUIONU LUCIAN-GHEORGHE,
STR. ION MAIORESCU NR.5, BL.4, SC.A,
AP.22, BOCȘA, CS, RO;

• DINESCU MARIA, STR. BĂRCA NR.17,
BL.M8, SC.A, ET.2, AP.17, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ION VALENTIN, STR.FIZICIENILOR 19,
BL.M2, SC.A, ET.1, AP.5, MĂGURELE, IF,
RO;
• ANDREI ANDREEA CARMEN,
STR.PANSELELOR 1, BL.B8, SC.2, AP.18,
MĂGURELE, IF, RO;
• BERCEA ADRIAN, VALEA SALCIEI, BZ,
RO;
• GRUIONU GABRIEL,
STR.C.S.NICOLAESCU PLOPSOR NR.1,
BL.K, SC.1, AP.10, BOCȘA, CS, RO

(54) **METODĂ DE PRINTARE DE PIXELI CU ACTIVITATE
PIEZOELECTRICĂ DIN MATERIALE ECOLOGICE
PE BAZĂ DE TITANAT DE BARIU DOPAT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de printare de pixeli micrometrici cu activitate piezoelectrică, din materiale ecologice pe bază de titanat de bariu dopat. Procedeu conform invenției constă din printarea de pixeli prin transfer indus cu laserul, fără strat sacrificial, intermediar, de absorbție a fasciculului laser, pixelii având grosime nanometrică, și fiind printați utilizând un strat donator de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ obținut prin procesare laser direct pe un suport transparent.

Revendicări: 4
Figuri: 4

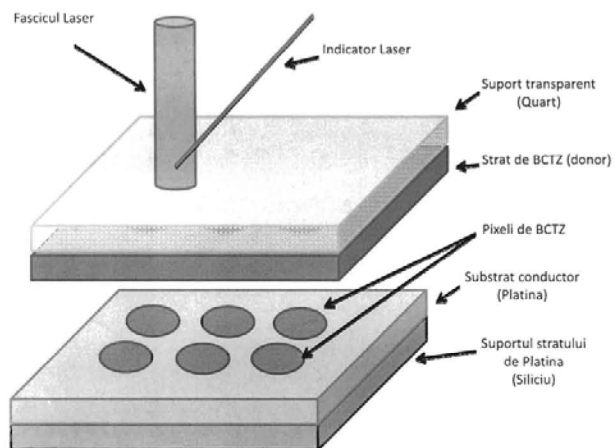
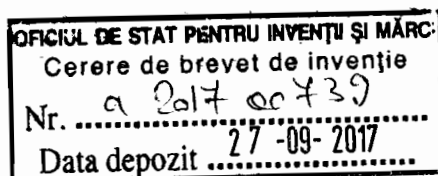


Fig. 1

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 Inventiei

Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a pixelilor cu activitate piezoelectrica din materiale ecologice piezoelectrice pe baza de BaTiO_3 dopat cu Zr si Ca. Printarea de pixeli cu activitate piezoelectrica din materiale ecologice pe baza de titanat de bariu dopat a fost realizata cu ajutorul metodei transferului inainte indus laser, abreviat LIFT.

Aceasta metoda consta in transferul unui material depus pe un substrat donor, transparent la radiatia laser, pe un substrat colector asezat paralel cu donorul (fig 1). In general donorul este compus dintr-o succesiune de straturi, astfel: substratul transparent la radiatia laser, stratul de sacrificiu si stratul care se transfera sub forma de pixeli. Stratul de sacrificiu poate fi format din nanoparticule ce faciliteaza transferul [1] sau strat continuu de material ce absoarbe radiatia laser [2, 3]. Materialul este transferat sub forma de pixeli ce au forme si dimensiuni ce depind de aria si forma spotului laser.

In unele cazuri stratul de sacrificiu poate fi inlocuit de un amestec format din materialul transferat si un material volatil ce absoarbe radiatia laser (MAPLE-RDW) [4]. Metoda transferului indus cu laserul [LIFT] poate fi folosita atat pentru transferul materialelor inorganice cat si pentru materiale organice. In cazul materialelor organice acestea pot fi de la polimeri conductori [5] pana la materiale mult mai sensibile la efectul radiatie laser, precum DNA [7]. In cazul materialelor inorganice se pot transfera atat o clasa mare de metale (Cu, Ag, Cr, etc) [8, 9] cat si materiale oxidice precum Al_2O_3 [10], In_2O_3 [11], YBaCuO [12], feroelectrici BaTiO_3 sau SrTiO_3 sau ferite $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [13, 14].

Dezavantajul major al metodei de transfer folosind strat de sacrificiu sau matrice de polimer cu particule de material transferabil este acela ca in procesul tehnologic o parte din materialul ce absoarbe radiatia poate fi transferat impreuna cu materialul util afectand in acest fel proprietatile fizico-chimice ale acestuia.

In cadrul prezentei inventii, stratul de sacrificiu care este utilizat in diverse studii din literatura [10-14] pentru absorbtia fascicului laser si facilitarea transferului de pixeli cu integritatea formei si structurii a fost inlaturat, radiatia laser interactionand direct cu materialul transferat. Acesta este o solutie solida pe baza de titanat de bariu dopat formata din $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ sau (xBCT-BZT) cu $x=50\%$ abreviat BCTZ50.

Problema pe care o rezolva inventia de fata, prin inlaturarea stratului de sacrificiu, este realizarea unui procedeu de obtinere a pixelilor cu activitate piezoelectrica necontaminati cu elemente

provenind de la stratul sacrificial. De asemenea intregul proces tehnologic este simplificat prin inlaturarea etapelor de producere a stratului de sacrificiu.

Pentru obtinerea pixelilor cu activitate piezoelectrica urmatoarele sunt necesare:

Prepararea stratului donor: stratul donor de BCTZ a fost depus pe un substrat de cuarț, transparent la radiatia laser, folosin ablatia laser pulsata. Pentru depunere au fost folosite tinte ceramice de BCTZ50% . Lungimea de unda folosita a fost de 193 nm (ArF) iar fluenta laser a fost de 2 J/cm^2 cu o rata de repetitie de 5 Hz. Substratul a fost montat la distanta de 4 cm de tinta. In timpul procesului de depunere, in camera de reactie a fost introdus oxigen la presiunea de 0.1 mbar. Numarul de pulsuri a fost de 36.000. In timpul depunerilor, tinta au fost rotita si translatata evitandu-se astfel deteriorarea acestora. Grosimea stratului, determinata cu ajutorul microscopiei de forta atomica a fost de aproximativ 400 nm.

Realizarea pixelilor: Probele de LIFT a fost realizate cu ajutorul unui laser cu excimeri ArF ce opereaza la lungimea de unda de 193 nm, cu o durata a pulsului de 15 ns si un profil flat-top al pulsului. Aria spotului laser a fost reglata prin intermediul unui sistem (fig. 2) format din:

- Calculatorul (PC)= Controleaza pozitia deschis/inchis a Sutter-ului, indicatorul laser si camera video si masutele motorizate.
- Shutter = Permite trecerea unui singur puls laser, indiferent de frecventa laserului.
- Atenuator =Permite reglarea foarte exacta a energiei fascicului laser
- Apertura ajustabila= Regleaza dimensiunea fascilului laser
- Lentila convergenta=Mediu optic transparent marginit de doi dioptri sferici sau combinatii de dioptri sferici si plani ce transforma un fascicul paralel intr-unul convergent. Creaza imaginea aperturii ajustabile pe suprafata stratului (donorului) ce urmeaza a fi transferat.
- Indicator laser si Camera video= Faciliteaza selectarea unei anumite zone din stratul donor, zona ce se doreste a fi transferata.
- Suport esantion si Masutele motorizate= Permit fixarea probei si deplasarea acesteia pentru a transdera cat mai mult din stratul donor insa fara modifica caracteristicile fascicului laser sau aria pe care acesta interactioneaza cu stratul donor.

Deschiderea aperturii a fost de 3.2 mm, distanta focala a lentilei convergente de 200 mm, distanta lentila-apertura (100 mm), distanta lentila-donor au fost calculate astfel incat in planul imagine spotul laser sa aiba o arie de 0.6 mm^2 pe suprafata donorului. Energia fascicului laser a fost controlata cu ajutorul unui atenuator.

In Figura.3 este prezentata proba la care pixeli de BCTZ 50 sunt depusi pe un substrat/suport de Pt (platina fiind un strat subtire pe un suport de siliciu) aflat in contact cu donorul. Pixelii probei au fost transferati fara ajutorul unui strat de sacrificiu, fotonii fiind absorbiti direct de stratul de BCTZ50. Proba utilizata ca si donator al pixelilor prezentati in Figura.1 a fost depusa prin PLD pe un suport de SiO₂ transparent la lungimea de unda a laserului utilizat.

Fluenta utilizata la transferul pixelilor de prezentati in Figura 3 este de aproximativ 0.1 J/cm² si fiecare pixel a fost transferat cu un singur puls laser. Utilizarea aceste fluente a condus la un transfer intact al materialului donator pe suportul de Pt, in timp ce utilizarea unor fluente mai mici sau mai mari a condus de fiecare data la fragmentarea pixelilor si/sau la o aderenta scazuta a lor la suportul de Pt. Este vizibil faptul ca pixeli de BCTZ50 nu prezinta discontinuitati sau alte defecte majore. Transferul intact al pixelilor se realizeza doar pentru o anumita combinatie intre fluenta de transfer si grosimea donatorului.

Raspunsul piezoelectric local a fost determinat cu un microscop de forță atomica astfel: pe varful AFM conductor (de platina), aflat in contact cu suprafata probei, s-a aplicat o tensiune electrică alternativa. Campul electric alternativ, existent intre varful AFM și substratul conductor, duce la aparitia unei oscilatii locale a materialului datorita efectului piezoelectric invers. Această oscilatie locala este detectata cu ajutorul varfului AFM. Concomitent se poate aplica și un camp electric local continuu, tot intre varful AFM și substrat, care să modifice starea de polarizare locala a materialului.

Figura 4 prezinta topografia unei suprafete de 15 μm × 15 μm, pe unul din pixelii depusi, impreuna cu imaginile corespunzatoare ale semnalelor de amplitudine si faza ale raspunsului piezoelectric (PFM). Inainte de aceasta scanare, a fost baleiata o arie de 5 μm × 5 μm in centrul zonei, cu varful AFM mentinut la potential zero, iar electrodul inferior de platina mentinut la 30V pe prima jumatate (dreapta/jos) si -30V pe a doua jumatate (stanga/sus). Dupa cum se observa in imaginile PFM, polarizarea locala a materialului s-a modificat. Pentru inregistrarea raspunsului piezoelectric a fost aplicat pe varf un semnal AC modulator (2,5V, 17kHz), in timp ce electrodul inferior de platina a fost mentinut la potential zero. Semnalele PFM au fost demodate din semnalul de deflexie verticala cu ajutorul unui amplificator lock-in.

Pixelii cu grosime nanometrica din materiale ecologice pe baza de titanat de bariu dopat obtinuti prin metoda transferului inainte indus cu laserul **fara strat sacrificial de absorbtie a radiatiei laser pot fi utilizati in dispozitive senzorialice de tip senzor de presiune, senzori de gaz, etc.**

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- Se obtin pixeli din materiale ecologice pe baza de titanat de bariu dopat cu activitate piezoelectrica ;
- Se simlifica procesul tehnologic implicat in transferul inainte indus laser prin inlaturarea stratului de sacrificiu;
- Metoda poate fi aplicata si in cazul altor materiale piezoelectrice

Fisa Bibliografica

- [1] Grigoropoulos et al. NANOMATERIAL FACILITATED LASER, TRANSFER, US 2009/0130427 A1
- [2] Tolbert, W.A., Lee, I.-Y.S., Doxtader, M.M., Ellis, E.W., and Dlott, D.D., 1993, High-speed color imaging by laser ablation transfer with a dynamic release layer: fundamental mechanisms, *J. Imaging. Sci. Tech.* 37: 411-421.
- [3] Erwin Rinaldo Meinders, Henri Fledderus, An Maria Prenen, Donor sheet and method for light induced forward transfer manufacturing, US 20150086705 A1, Mar 26, 2015
- [4] Chrisey et al. Matrix assisted pulsed laser evaporation direct write, Patent N0.2 US 6,177,151 B1, Jan. 23, 2001
- [5] M. Kandyła, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, Laser induced forward transfer of conducting polymers, *Opto-Electronics Review*, December 2010, Volume 18, Issue 4, pp 345–351
- [6] Fernandez-Pradas, J.M., Colina, M., Serra, P., Dominguez, J., and Morenza, J.L., 2004, Laserinduced forward transfer of biomolecules, *Thin Sol. Films* 453-454: 27-30.
- [7] Serra, P., Colina, M., Fernandez-Pradas, J.M., Sevilla, L., and Morenza, J.L., 2004, Preparation of functional DNA microarrays through laser-induced forward transfer, *Appl.Phys. Lett.* 85: 1639-1641.
- [8] Zergioti, I., Malilis, S., Vainos, N.A., Fotakis, C., Chen, S., and Grigoropoulos, C.P., 1998b, Microdeposition of metals by femtosecond excimer laser, *Appl. Surf. Sci.* 127-129: 601-605.
- [9] Bohandy, J., Kim, B.F., Adrian, F.J., and Jette, A.N., Metal deposition at 532 nm using a laser transfer technique, *J. Appl. Phys.* 63: 1158-1162. 1988,
- [10] Greer, J. A. and Parker, T. E., 1988, Laser-induced forward transfer of metal oxides to trim the frequency of surface acoustic wave resonator devices, *Proc. SPIE* 998: 113-125.
- [11] Zergioti, I., Mailis, S., Vainos, N.A., Papakonstantinou, P., Kalpouzos, C., Grigoropoulos, C.P., and Fotakis, C., 1998a, Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser pulses, *Appl. Phys. A* 66: 579-582
- [12] Fogarassy, E., Fuchs, C., Kerherve, F., Hauchecorne, G., and Perriere, J., Laser-induced forward transfer of high-Tc YBaCuO and BiSrCaCuO superconducting thin films, *J. Appl.Phys.* 66: 457-459. 1989
- [13] Piqué, A., Chrisey, D.B., Auyeung, R.C.Y., Lakeou, S., Chung, R., McGill, R.A., Wu, P.K., Duignan, M., Fitz-Gerald, J., and Wu, H.D., Laser direct writing of circuit elements and sensors, *Proc. SPIE* 3618: 330-339, 1999

[14] Piqué, A., Chrisey, D.B., Auyeung, R.C.Y., Fitz-Gerald, J., Wu, H.D., McGill, R.A., Lakeou, S., Wu, P.K., Nguyen, V., and Duignan, M., A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials, *Appl. Phys. A* A69: 279-284, 1999.

Revendicari

1. Metoda de printare de pixeli cu activitate piezoelectrica din materiale ecologice pe baza de titanat de bariu dopat folosind metoda transferului inainte indus cu laserul **fara strat sacrificial de absorbtie a radiatiei laser** (figura 1).
2. Determinarea parametrilor optimi pentru obtinerea de filme subtiri continue, policristaline de BCTZ depuse pe quart prin metoda ablatiei laser pulsata.
3. Determinarea fluentelor laser cu care se obtin pixeli de BCTZ integri, aderenti la substrat si care prezinta activitate piezoelectrica.
4. Obtinerea structurilor de tip pixel cu activitate piezoelectrica ca urmare a iradierii donorului cu un singur puls laser.

Figura 1

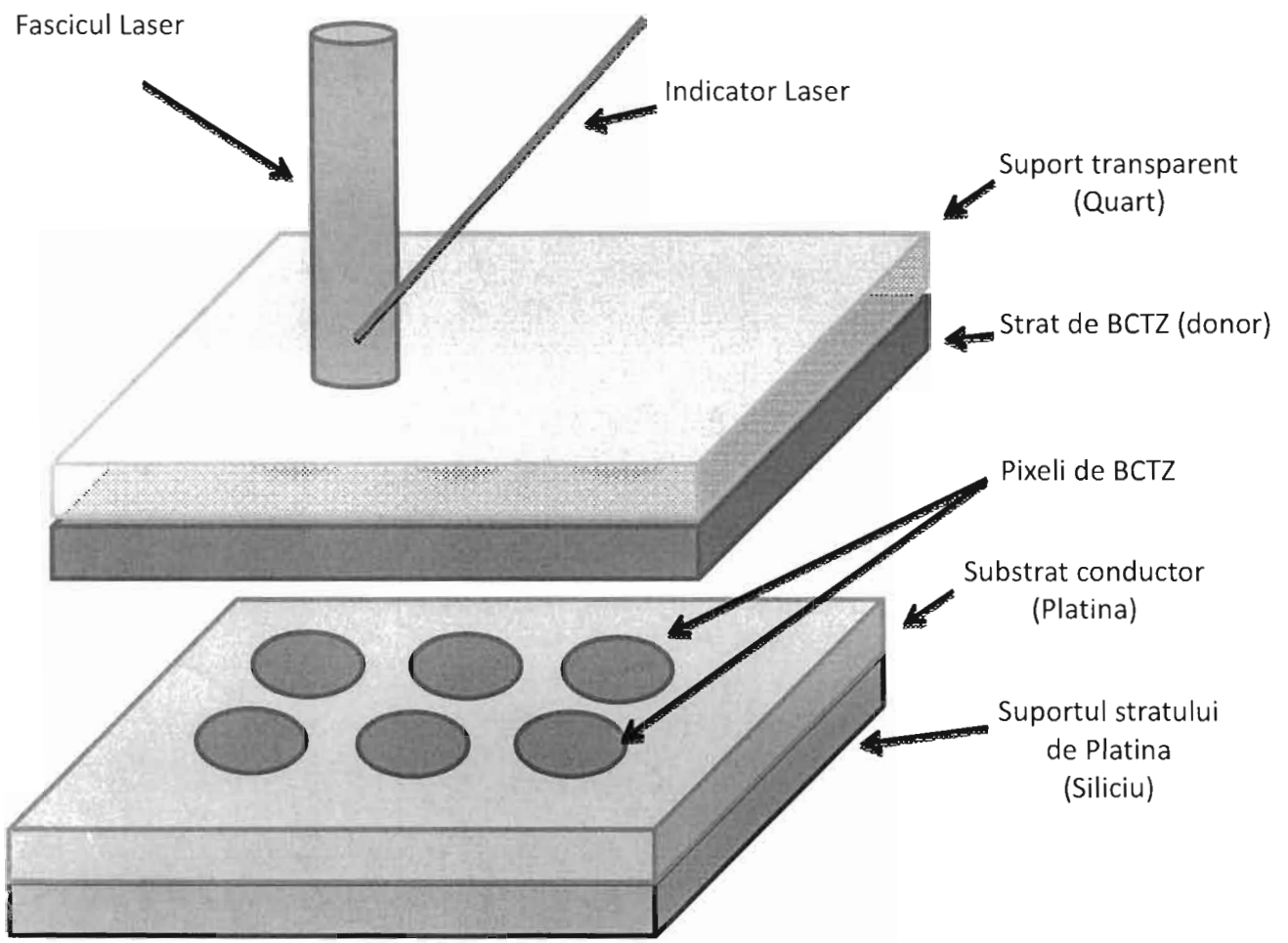


Figura 2

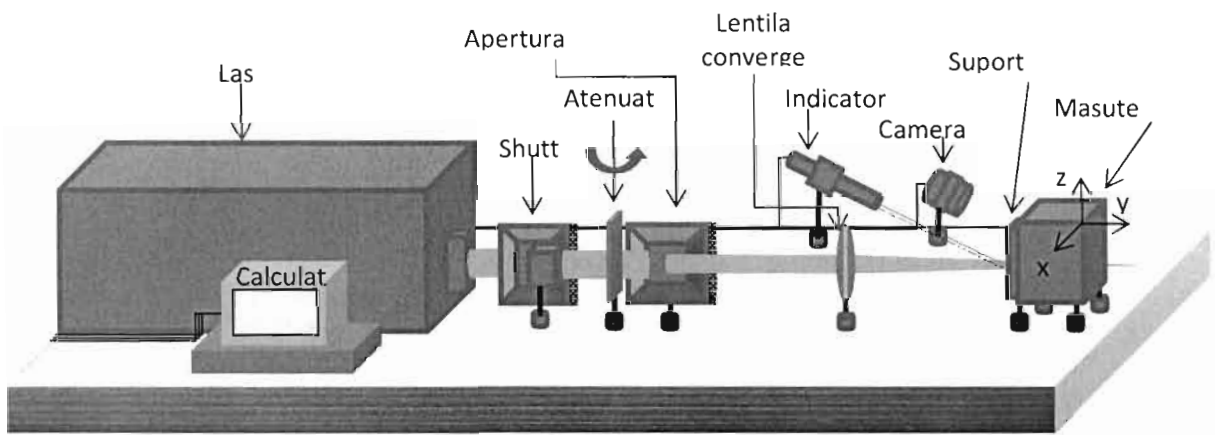


Figura 3

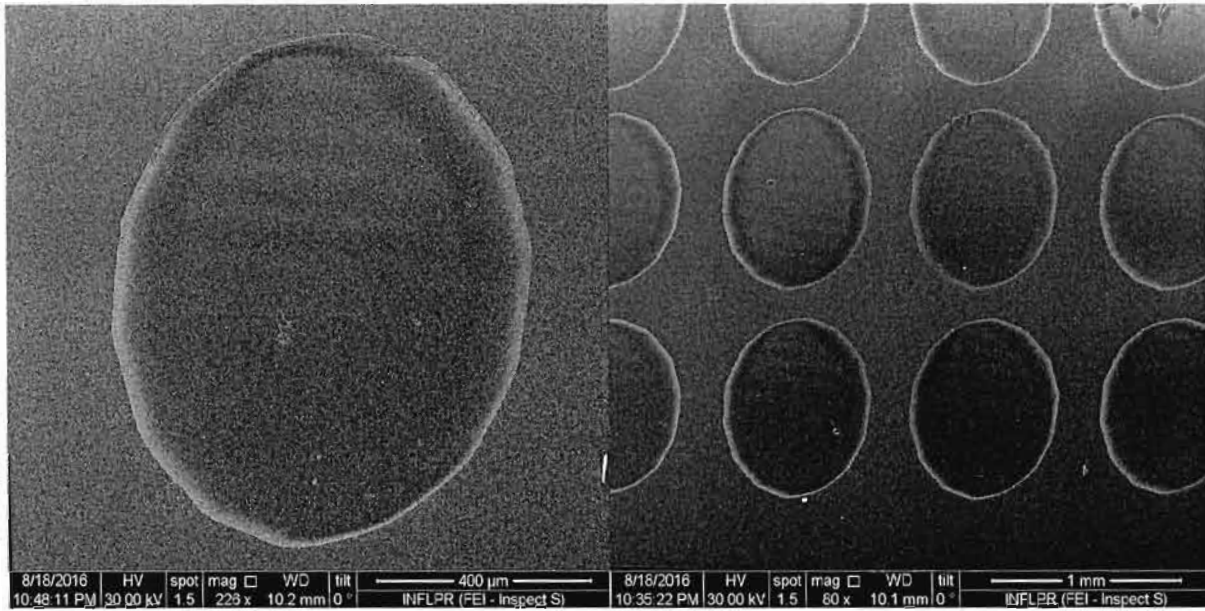


Figura 4

