



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00870

(22) Data de depozit: 05/12/2019

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2021 BOPI nr. 6/2021

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

(72) Inventatori:  
• ACSENTE TOMY,  
BLV. NICOLAE GRIGORESCU, NR.36,  
BL.S1D, SC.A, ET.9, AP.45, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• DINESCU GHEORGHE, STR.BÂRCĂ,  
NR.17, BL.M8, AP.17, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **METODA DE OPERARE ÎN REGIM JET DE PLASMĂ  
DE TEMPERATURĂ JOASĂ A UNEI SURSE DE CLUSTERI  
BAZATĂ PE PULVERIZARE MAGNETRON ȘI AGREGAREA  
ÎN GAZ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de operare a unei surse de clusteri bazată pe pulverizare magnetron în combinație cu agregarea în gaz inert a atomilor generați în descărcarea magnetron. Metoda conform invenției constă în generarea unui jet de plasmă care emerge împreună cu clusterii dintr-o sursă de clusteri și pătrunde într-o incintă de colectare la care este atașată sursa de clusteri. Prin această metodă, injectând un gaz reactiv în jetul de plasmă, imediat după ieșirea acestuia din sursa de clusteri, se modifică starea

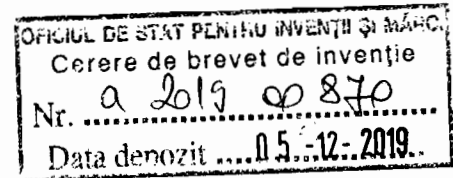
chimică a suprafeței nanoparticulelor obținute, în timpul deplasării acestora către un substrat plasat în camera de colectare. Jetul de plasmă obținut prin această metodă este caracterizat de o temperatură redusă, ceea ce permite depunerea nanoparticulelor cu suprafața modificată pe materiale susceptibile la degradare termică, cum ar fi, de exemplu, polimerii.

Revendicări: 3  
Figuri: 4



**Metoda de operare in regim jet de plasma de temperatura joasa a unei surse de clusteri bazata pe pulverizare magnetron si agregarea in gaz.**

Autori:  
INFLPR: Tomy Acsente, Dinescu Gheorghe.



## DESCRIEREA INVENȚIEI

### Domeniul invenției

Această invenție se referă la un regim nou de operare a unei surse de clusteri bazată pe pulverizare magnetron în combinație cu agregarea în gaz inert a atomilor ejectați din tînta magnetron. Noul regim de operare constă în generarea unui jet de plasma care emerge din sursa de clusteri și patrunde în incinta de colectare a clusterilor; în modul clasic de operare jetul de plasma este absent. Ambele moduri de operare ale sursei de clusteri permit obținerea de nanoparticule. Acest aspect este demonstrat în această invenție pentru nanoparticulele de wolfram și compuși ai acestuia sintetizate în regimul jet de plasma. Avantajul principal al modului de lucru cu jet de plasma față de modul clasic de operare este că starea chimică a suprafeței nanoparticulelor metalice obținute în sursa de clusteri poate fi modificată într-un mod facil, prin injectarea în jetul de plasma a gazelor reactive corespunzătoare. De asemenea, temperatura jetului de plasma este redusă, ceea ce permite depunerea nanoparticulelor pe materiale sensibile la temperatura (cum ar fi polimerii).

### Baza invenției

Invenția este în strînsă legătură cu domeniul sintezei de nanoparticule folosind plasma (descărcări în gaze). Ea combină două dispozitive bazate pe plasma: i) sursele de clusteri bazate pe pulverizare magnetron și agregarea în gaz inert a vaporilor obținuți prin împrăștiere magnetron; și ii) sursele de tip jet de plasma.

Nanoparticulele au capatat în ultimele decenii o atenție deosebită atât în lumea academică dar și în cea tehnologică. Acest interes se datorează în principal proprietăților deosebite (cum ar fi cele optice, electrice, magnetice, chimice sau antibacteriene) pe care le posedă nanoparticulele. Din acest motiv, nanoparticule din diverse materiale au început deja să fie utilizate în diferite domenii (de exemplu medicina), fiind integrate în diverse dispozitive tehnologice dar și în materiale noi (de exemplu pentru cataliza și fotocataliza).

În prezent există o diversitate de metode de producere a nanoparticulelor, atât chimice cât și fizice. Cele din urmă, în special cele bazate pe descărcările electrice în gaze (plasma), se evidențiază prin puritatea chimică a nanoparticulelor sintetizate.

Dintre sursele de nanoparticule (nanoclusteri) care utilizează descărcările electrice în gaze se evidențiază cele bazate pe pulverizare magnetron combinată cu agregarea în gaz, care au fost dezvoltate inițial în anii 1990 de către H. Haberland (Zeitschrift Fur Phys. D Atoms, Mol. Clust., 20, 413, 1991).

Din punct de vedere constructiv instalațiile de producere de nanoparticule care folosesc sursele de clusteri sunt constituite din două incinte de vid, una care adaposteste sursa

de clusteri si una care are rol de camera de colectare ; cele doua incinte comunica intre ele printr-un orificiu (duza sursei de clusteri).

Nanoparticulele sunt produse in camera vidata a sursei de clusteri (denumita si camera de agregare) prin agregare din atomii obtinuti in urma pulverizarii suprafetei unei tinte constituita din materialul de interes.

Pulverizarea are loc in urma bombardarii tinte cu ioni energetici produsi in plasma tip magnetron, care se genereaza intr-un gaz inert (de regula argon, dar nu numai). Atomii pulverizati din tinta, indepartandu-se de substrat, ajung intr-o zona racita a camerei de agregare, in care presiunea lor partiala devine suprasaturanta datorita scaderii temperaturii. Acest lucru faciliteaza nucleatia nanoparticulelor: astfel, in urma ciocnirii atomilor pulverizati din tinta cu cei ai gazului de lucru rezulta dimeri de tip metal-metal in cazul nucleatiei omogene. La aceste nuclee initiale adera in continuare atomi pulverizati din tinta, conducand la formarea nanoparticulelor din materialul tinte.

Procesul de formare al nanoparticulelor are loc simultan cu deplasarea acestora catre orificiul de iesire al sursei de clusteri, datorita antrenarii de catre curentul de gaz inert. Rezulta in acest fel un fascicul de nanoparticule care emerge datorita fluxului de gaz, din sursa de clusteri in camera de colectare. Plasand un substrat in calea fluxului de gaz, pe acesta se vor colecta nanoparticulele produse in sursa de clusteri.

In regimul clasic de operarea al sursei de clusteri plasma este confinata in interiorul acesteia.

Un alt instrument tehnologic bazat pe descarcari in gaze (plasma), avand diverse aplicatii tehnologice, il reprezinta sursele de plasma tip jet de plasma.

Exista diverse tipuri de jeturi de plasma, clasificate dupa criteriile specifice, cele mai comune fiind temperatura plamei (de temperatura inalta sau joasa) sau presiunea de lucru (la joasa presiune sau la presiune atmosferica).

Jeturile de plasma au diverse aplicatii tehnologice, cateva dintre ele fiind:

- i) Modificarea chimiei suprafetelor prin expunerea lor la un jet de plasma produs intr-un gaz care prezinta reactivitate chimica cu materialul suprafetei de prelucrat;
- ii) Sinteza de nanomateriale (cum ar fi cele carbonice, de tip nanofibre si nanopereti de carbon) in urma injectarii de precursori chimici (cum ar fi acetilena) in jet ;
- iii) Sinteza de nanoparticule (cum ar fi cele metalice) in urma topirii si evaporarii electrozilor descarcarii.
- iv) Realizarea de acoperiri prin procedeul plasma-spray;
- v) Prelucrarea metalelor (taiere si sudura) folosind jeturi de plasma de temperatura ridicata care folosesc arc electric.

Prezenta inventie aduce in atentie o sursa de particule care utilizeaza o sursa de clusteri bazata pe pulverizare magnetron si agregare in gaz inert care functioneaza in regim de jet de plasma, precum si posibilele aplicatii ale acestuia.

Jetul de plasma se obtine in conditii specifice de operare a sursei de clusteri. Acestea permit expansiunea plamei din camera de agregare a sursei de clusteri in incinta de colectare la care este atasata sursa.

Sursele de clusteri bazate pe pulverizare magnetron si agregare in gaz inert sunt versatile si sunt utilizate pe scara larga pentru producerea nanoparticulelor (atat metalice cat si din polimeri).

Cu toate acestea, acest tip de surse de clusteri intampina dificultati in producerea de nanoparticule din compusi ai metalelor (oxizi, nitruri, carburi, etc.).

In situatia in care se intentioneaza obtinerea de nanoparticule direct din o tinta de compus metalic, producerea lor este obstructionata in primul rand de randamentul foarte redus de pulverizare in plasma al compusilor metalici in comparatie cu metalul respectiv.

In situatia in care se intentioneaza obtinerea de nanoparticule prin pulverizare magnetron reactiva (folosind o tinta metalica si introducand un gaz reactiv in camera de agregare - de exemplu  $N_2$  sau  $O_2$  pentru obtinerea de nanoparticule de nitruri sau oxizi metalici), procesul de pulverizare magnetron devine greu de controlat datorita particularitatilor acestui tip de proces (una din ele fiind posibila otravire a tinteii si reducerea drastica a randamentului de pulverizare a tinteii).

Inventia ofera posibilitatea de modificare a naturii chimice a nanoparticulelor prin introducerea gazului reactiv la iesirea din sursa de clusteri, in jetul de plasma. Modificarea starii chimice a nanoparticulelor are loc pe durata transportului acestora catre substrat.

Inventia ofera posibilitatea de depunere a nanoparticulelor pe substraturi sensibile la temperatura (cum ar fi polimerii) deoarece jetul de plasma provenind din sursa de clusteri produce o incalzire neglijabila a substratului. Posibila aplicatie in acest caz il reprezinta dezvoltarea de biosenzori.

Mai multe lucrari prezinta producerea de materiale nanometrice (nanoparticule sau nanostructuri) folosind surse de clusteri bazate pe pulverizare magnetron si condensare in gaz inert pe de o parte, si folosind jeturi de plasma pe de alta parte.

Astfel:

Se cunoaste din brevetul US 00614505A o metoda de producere a unor straturi de nanoparticule de Al bazata pe pulverizarea magnetron, cu folosirea lor ulterioara in dispozitive cu tunelare cuantica. Dispozitivul este in esenta o sursa de nanoparticule bazata pe pulverizare magnetron si condensare in gaz inert, anume He. Oxidarea pe suprafata a nanoparticulelor se realizeaza de resturile de vapori de apa reziduali in rezervorul de He. Plasma este confinata in interiorul sursei de nanoparticule.

Se mai cunoaste din brevetul US 20110209987A1 o metoda de producere a nanoparticulelor amorfe si cristaline de Si folosind o sursa de nanoclusteri bazata pe pulverizare magnetron si agregare in gaz, in un amestec de Ar si  $H_2$ . Acesta din urma previne oxidarea tinteii de Si si reduce tensiunea de suprafata a nanoparticulelor produse. Plasma este confinata in interiorul sursei de nanoparticule.

Se mai cunoaste si patentul EP 0522842A1 referitor la o torta de plasma care genereaza un jet de plasma destinat acoperirii cu diamant sintetic a substraturilor, folosind ca si gaz de lucru un gaz continand carbon.

Se mai cunoaste si patentul EP3206728A1 referitor la o metoda de crestere a nanoperetilor verticali de carbon pe dispozitive implantabile medical, folosind un jet de plasma la presiune joasa.

Se mai cunoaste si patentul DE10031002A1 referitor la modificarea starii chimice (oxidarea sau nitrurarea) a unei suprafete (metalice sau de carbon) folosind un fascicul de plasma la presiune joasa.

Gunnarsson R. si coautorii (J. Nanopart. Res., 17, 353, 2015) au raportat sinteza de nanoparticule de oxid de titan avand dimensiune si stoichiometrie controlata, folosind o descarcare cavitara care expandeaza in o camera vidata.

Lazea-Stoyanova A. si coautorii (Dig. J. Nanomater. Bios., 9, 3, 2014) au raportat producerea de nanoparticule metalice (Cu sau W) folosind un jet de plasma la presiune atmosferica.

Choukourov A. si colaboratorii (Beilstein J. Nanotechnol., 8, 2002–2014, 2017) au raportat modificarea starii chimice a suprafetei nanoparticulelor de Ag generate cu o sursa de clusteri bazata pe pulverizare magnetron si agregare in gaz folosind o descarcare in plasma in camera de depunere (sau de colectare), pozitionata intre duza sursei de clusteri si substrat.

Nanoparticulele de Ag își modifica chimia suprafeței la trecerea lor prin această plasmă. Plasma magnetron este confinată în interiorul sursei de nanoparticule și nu se expandează în camera de agregare, fiind total independentă de plasma din camera de colectare.

### Prezentarea pe scurt a figurilor

Figura 1 prezintă o vedere schematică în secțiune longitudinală al sursei de clusteri bazată pe descarcarea magnetron și condensare în gaz inert, exemplificată pentru regimul jet de plasmă.

Figura 2 prezintă o imagine a jetului de plasmă și a substratului. În imagine se observă depunerea obținută pe un substrat plasat în încălta de depunere.

Figura 3 prezintă imaginea de microscopie electronică de baleiaj (SEM) a nanoparticulelor depuse pe substrat în modul jet, cu  $O_2$  injectat în jetul de plasmă, la ieșirea din sursa de clusteri.

Figura 4 prezintă spectrul de fotoelectroni de raze X (XPS) înregistrat în zona W4f pe proba de nanoparticule depuse în modul jet, cu  $O_2$  injectat în jetul de plasmă, la ieșirea din sursa de clusteri.

### Definiția termenilor

În general termenii tehnici sau frazele care apar în acest text sunt folosiți ca atare, fiind uzuali persoanelor care au aptitudini în tehnologiile legate de plasmă și de sinteza nanoparticulelor; pentru o mai bună înțelegere a lor au fost selectate definiții, după cum urmează.

**Plasma:** se referă la un mediu gazos ionizat ce conține purtători liberi de sarcină (electroni și ioni) și particule neutre excitate (atomi, molecule, radicali). Datorită prezentei purtătorilor liberi de sarcină, plasma este conductivă, prezintă un grad ridicat de interacție între constituenții săi și, în plus, răspunde la acțiunea câmpurilor electrice și magnetice. Mai mult, datorită interacției chimice și fizice a atomilor excitați, moleculelor, radicalilor, ionilor, electronilor, fotonilor cu suprafețe, proprietățile chimice și fizice ale acestora se modifică.

**Jet de plasmă:** un flux de plasmă direcțional ejectat dintr-un dispozitiv sau obiect care produce plasmă, cum ar fi o torta de plasmă, o stea, etc.

**Pulverizare a unei tinte în plasmă:** ejectarea atomilor dintr-un material (denumit tinta, de obicei având forma unui disc) în urma bombardării tinte cu ioni produși în plasmă (de obicei ai unui gaz neutru, cum ar fi, dar nu numai,  $Ar^+$ ). În urma pulverizării tinte se obțin atomi din materialul tinte care pot fi direcționați către un obiect (substrat) pentru formarea unui film subțire (depunere, acoperire) pe suprafața acestuia. Acest proces este utilizat pe scară largă pentru acoperirea funcțională a diverse suprafețe cu filme subțiri. Metoda este folosită însă și pentru obținerea clusterilor atomici, prin condensarea vaporilor.

**Magnetron:** dispozitiv care combină câmpuri electrice și magnetice puternice pentru a confina plasmă în vecinătatea tinte; în acest mod se mărește rata de pulverizare a tinte.

**Condensare:** proces invers vaporizării, implicând schimbarea stării de agregare din stare gazoasă în stare lichidă sau solidă.

**Clusteri:** în fizică semnifică particule mici, multiatomice.

**Nanoparticule:** particule cu dimensiuni între 1 și 100 nm.

**Sursa de clusteri (nanoparticule):** dispozitiv care produce nanoparticule pe baza unor procese fizice sau chimice, sau o combinație a acestora. Nanoparticulele pot fi produse prin două strategii: “de la mare la mic” și “de la mic la mare”. Prima strategie implică metode mecanice de reducere a dimensiunii materialelor macroscopice (macinare). A doua strategie implică agregarea atomilor produși prin o metodă oarecare. În prezenta invenție se utilizează a doua

strategie, atomii fiind produși prin pulverizare magnetron iar agregarea acestora realizându-se prin condensarea acestora în un flux de gaz inert.

### Prezentarea detaliată a invenției

Obiectul invenției îl constituie metoda de operare în modul jet de plasma de temperatură joasă a unei surse de clusteri bazată pe pulverizare magnetron și agregarea în gaz și utilizarea ei pentru sinteza de nanoparticule cu suprafață modificată chimic.

Fig.1 prezintă schematic în secțiune transversală o sursă de clusteri bazată pe pulverizare magnetron și agregarea în gaz. Aceasta constă într-o încălț de vid (1) în care este montată axial o sursă de plasma cu pulverizare de tip magnetron (2) prevăzută cu o țintă (4); în abordarea prezentată aici ținta este metalică, din W, însă poate fi din orice alt material. Încălț sursei de clusteri prezintă în partea opusă țintei un orificiu plasat axial (7) care comunică cu încălț de depunere (10). Regiunea situată între ținta și orificiul de ieșire se numește zona de agregare (6). În această zonă, care este răcită (5), are loc creșterea nanoparticulelor prin condensarea vaporilor imprastați din ținta. În încălț de depunere este poziționat substratul (9), pe care se depun nanoparticulele. Acesta este o placă metalică dar poate fi și din sticlă, siliciu, sau material sensibil la temperatură (cum ar fi o folie polimerică). Gazele de lucru sunt introduse în proces în mod controlat, la debit constant, astfel încât presiunea în camera de agregare să fie cu un ordin de mărime mai mare decât în încălț de depunere. Gazul de lucru din sursa de clusteri (3) este Ar (însă poate fi orice alt gaz inert adecvat procesului de imprastiere magnetron, cum ar fi Kr). Acesta are roluri multiple: susține descărcarea electrică, contribuie la procesul de nucleație și antrenează nanoparticulele spre camera de depunere. Gazul reactiv (12) este introdus în mod controlat în camera de depunere, în imediată vecinătate a orificiului de ieșire. Gazele de lucru sunt evacuate cu un sistem de vidare (11) atașat la încălț de depunere.

În condiții tipice de operare, plasma descărcării magnetron este limitată în interiorul sursei de clusteri, în apropierea țintei și stinzându-se în o măsură mai mare sau mai mică în zona de agregare. În aceste condiții, nanoparticulele sunt ejectate din sursa de clusteri prin orificiul de ieșire sub forma unui fascicul de nanoparticule.

În anumite condiții experimentale, când grosimea paturii de sarcină spațială de la perete devine mai mică sau comparabilă cu diametrul orificiului de ieșire din sursa de clusteri, plasma expandează în afara sursei de clusteri, sub forma unui jet de plasma.

Jetul de plasma format este exemplificat de imaginea foto prezentată în Fig.2. În această figură se observă orificiul de ieșire din sursa de clusteri (6), jetul de plasma (8), tubul de injecție a gazului reactiv (12) și substratul (9), pe care se identifică materialul depus de jetul de plasma.

Grosimea paturii de sarcină spațială de la perete este o funcție descrescătoare de puterea aplicată descărcării și de presiune, astfel încât pentru diametre foarte mici ale orificiului de ieșire transferul plasmei nu se poate realiza, sursa de clusteri neputând lucra în regimul jet de plasma.

În configurațiile specifice de lucru ale unei surse de clusteri se identifică un diametru optim pentru care sursa de clusteri poate lucra atât în regimul clasic cât și în regimul jet de plasma. Tranzitia între cele două regimuri se realizează pentru o valoare specifică a distanței țintă – orificiu, în condițiile în care puterea aplicată descărcării și presiunea de lucru au valoare constantă.

Depunerea de nanoparticule în regimul jet de plasma este demonstrată aici folosind o țintă de W iar ca gaze de lucru Ar (în sursa de clusteri) și O<sub>2</sub> (în jetul de plasma, în vederea oxidării suprafeței nanoparticulelor).

In Fig. 3 este prezentata imaginea de microscopie electronica cu baleiere SEM a nanoparticulelor depuse pe substrat; dimensiunea nanoparticulelor este cuprinsa intre 20 si 40 nm.

Analiza elementala a suprafetei probei depuse in aceste conditii experimentale a fost efectuata prin spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS). Fig. 4 prezinta spectrul XPS de inalta rezolutie in zona W4f. Se remarca in acest spectru prezenta celor doua maxime asignate  $WO_3$  si a celor doua maxime asignate W metalic. Deoarece adancimea de patrundere a razelor X este de maxim 20 nm in tehnica XPS iar dimensiunea nanoparticulelor este cuprinsa intre 20 si 40 nm, spectrul XPS din Fig. 4 sugereaza ca nanoparticulele au fost oxidate eficient (unele in totalitate iar altele cu o coaja de oxid, miezul acestora ramanand metalic).

Temperatura substraturilor expuse la jetul de plasma nu a depasit  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in timpul depunerilor. Testele de depunere de nanoparticule de W metalic pe substrat de PET (polietilena teraftalat) au aratat ca dupa expunerea substratului la jetul de plasma acesta isi pastreaza integritatea.

#### **Obiectivele invenției constă în:**

Operarea surselor de clusteri bazate pe pulverizare magnetron si agregare in gaz inert in regimul jet de plasma, si aplicarea acestui regim de operare pentru sinteza de particule cu suprafata modificata chimic.

**REVENDICĂRI:**

1. Regim de operare al sursei de clusteri bazata pe pulverizare magnetron si agregare in gaz inert, anume regimul jet de plasma, **caracterizat prin aceea ca**, in conditii specifice de operare a sursei de plasma, pentru care grosimea paturii de sarcina spatiala de la perete este mai mica decat diametrul de iesire al sursei de clusteri, plasma expandeaza in afara sursei, in incinta de depunere, sub forma unui jet de plasma.
2. Metoda de modificare a naturii chimice a suprafetei nanoparticulelor generate **conform revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca** se injecteaza gaz reactiv in jetul de plasma care evolueaza in camera de depunere iar natura chimica a suprafetei nanoparticulelor se modifica datorita interactiei lor cu plasma reactiva, in timpul deplasarii acestora prin camera de colectare catre substrat.
3. Metoda de depunere a nanoparticulelor generate **conform revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca**, datorita temperaturii reduse a jetului de plasma, substratul folosit nu se deterioreaza desi este sensibil la distrugere cu temperatura.



Desenele explicative

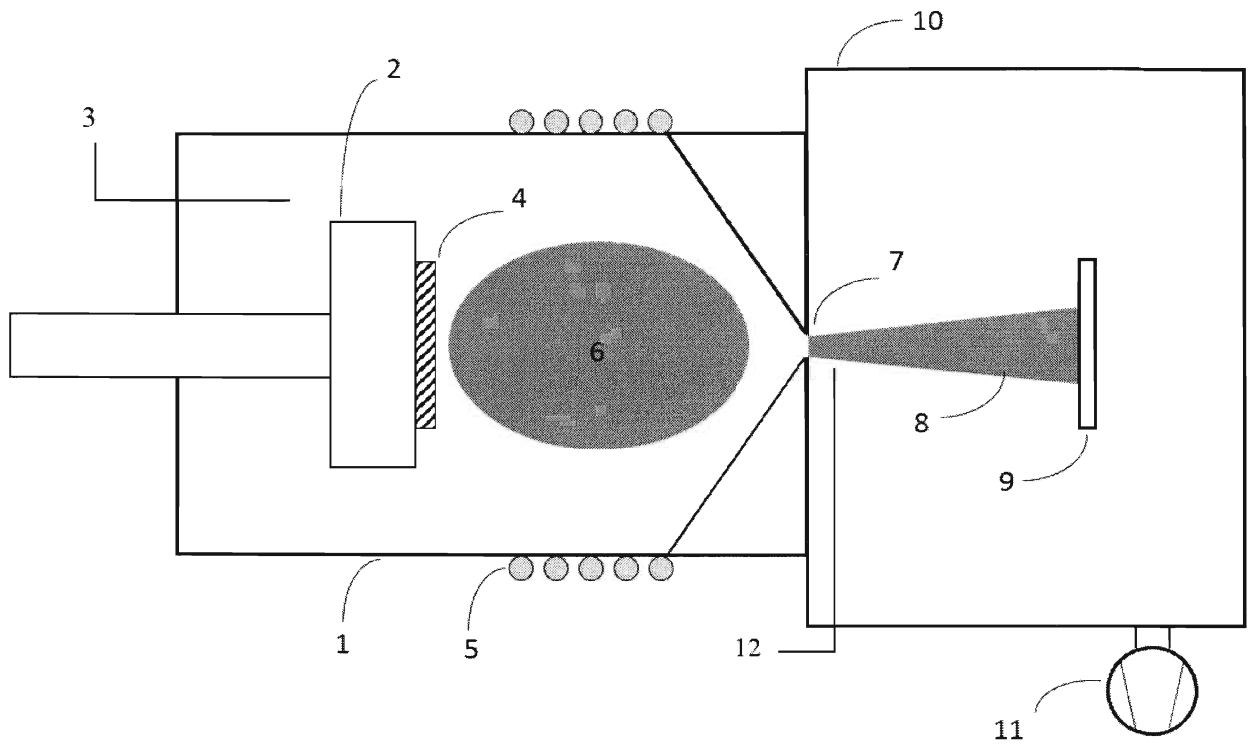


Figura 1

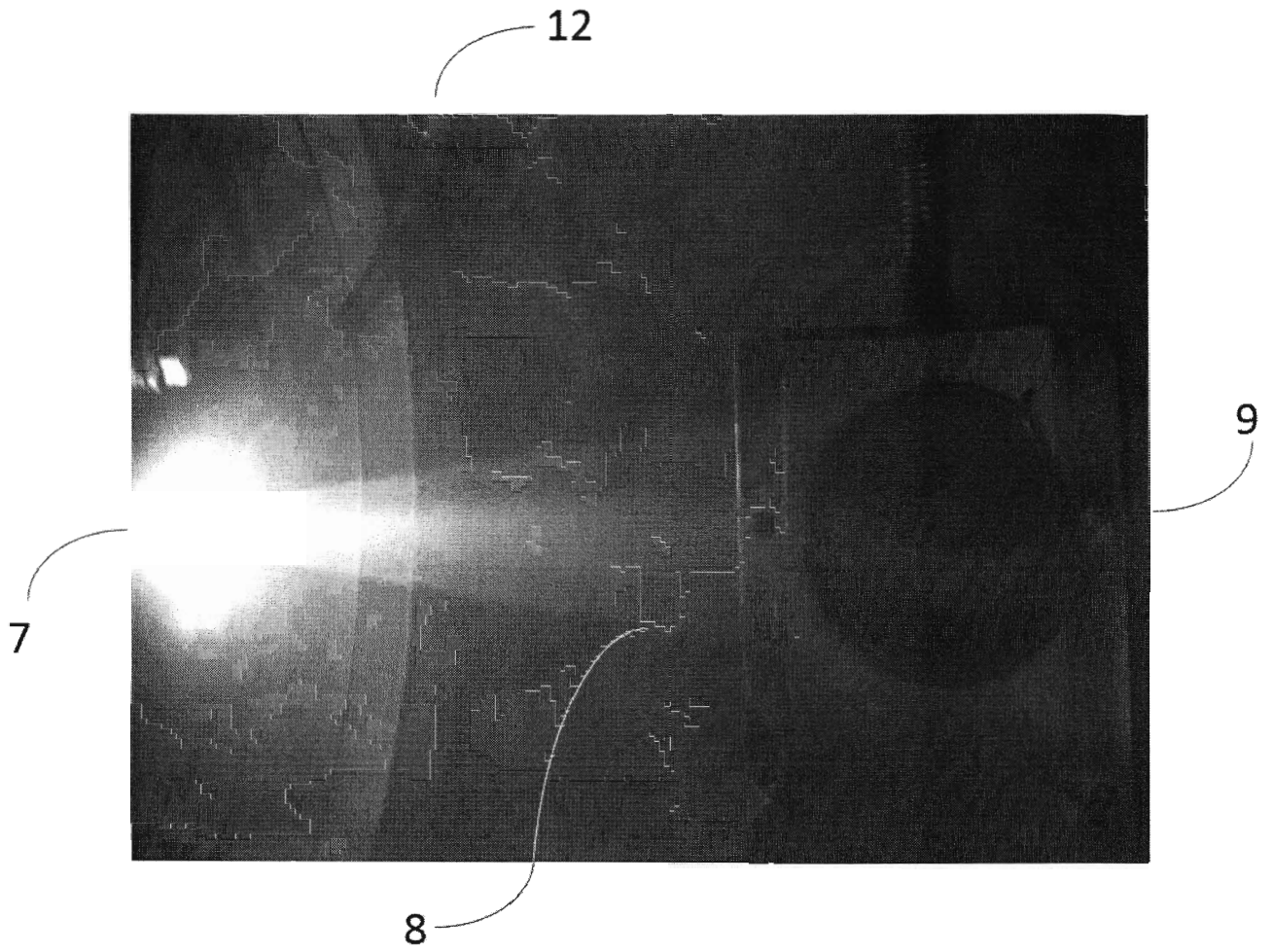


Figura 2

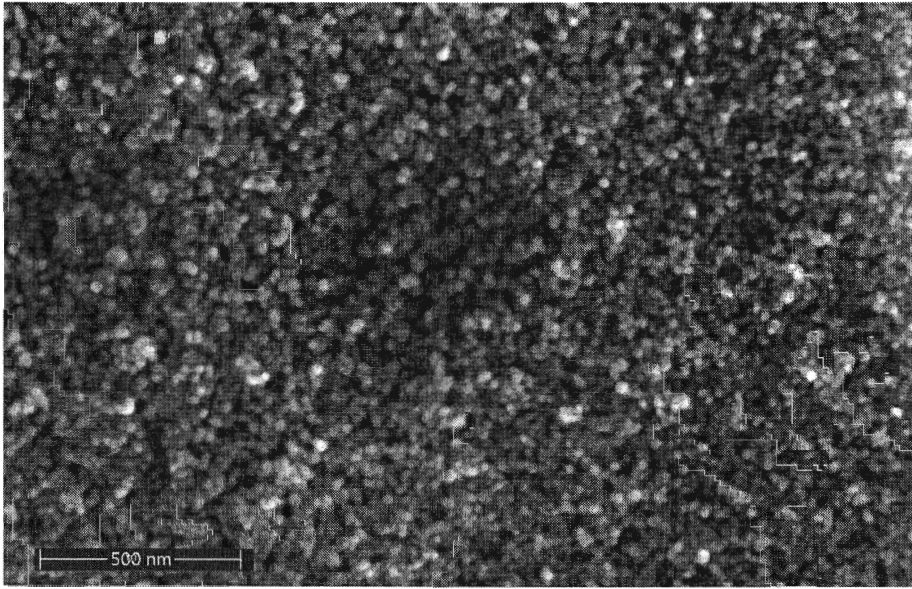


Figura 3

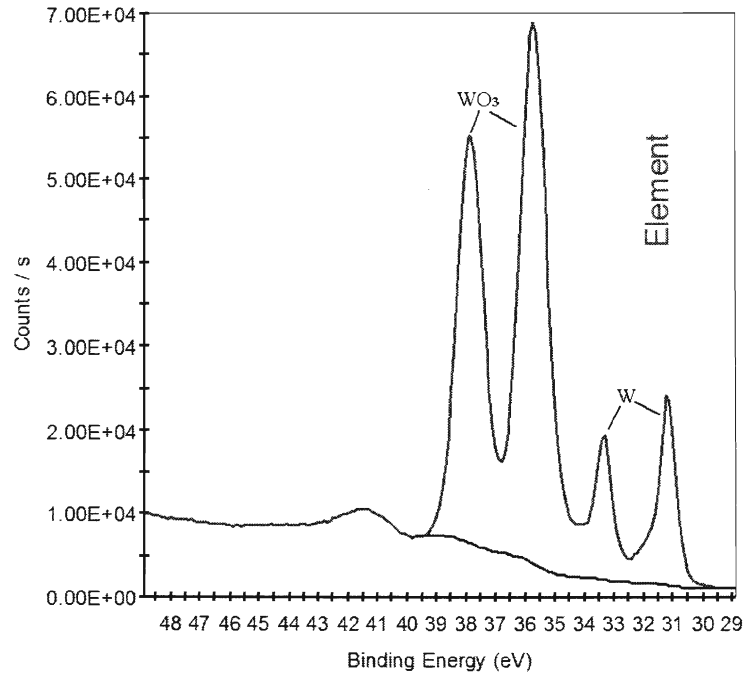


Figura 4