



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00772**

(22) Data de depozit: **23/11/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. **5/2022**

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

(72) Inventatori:
• **GAROI PETRONELA, STR. SMARALDULUI
NR.8, BL.4, AP.20, BRAGADIRU, IF, RO;**

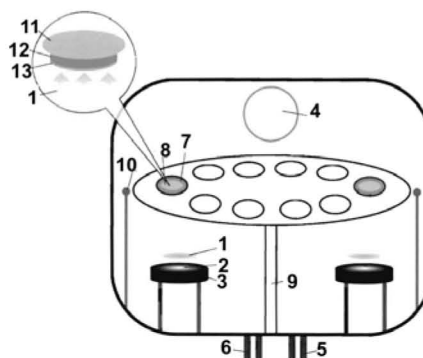
• **VIESPE CRISTIAN, STR.DORNEASCA
NR.4, BL.P 64, SC.3, AP.86, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GAROI FLORIN, STR. SMARALDULUI
NR.8, BL.4, AP.20, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **CRĂCIUN VALENTIN, CALEA
FLOREASCA NR.208 A, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU PENTRU REALIZARE EXPERIMENTALĂ
A MULTISTRATULUI DE Ag/SiO₂**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de depunere a unui multistrat uniform de filme subțiri de Ag/SiO₂ cu proprietăți dielectrice/plasmonice care să fie integrate într-o structură de metamaterial. Procedeu conform invenției utilizează tehnica de depunere cu pulverizare magnetron în radiofrecvență în vid inițial de 2×10^{-6} Torr, combinând filme subțiri de Ag cu grosimea de 5 nm și filme subțiri de SiO₂ cu grosimea de 300 nm, folosind monitorul de cuarț, parametrii optimi de depunere fiind următorii: pentru filmul de SiO₂ puterea aplicată este de 70 W, rata de depunere de 1,6 Angstromi/s, cu o presiune a oxigenului de 5 mTorr, iar pentru filmul de Ag puterea aplicată este de 20 W, rata de depunere este de 1 Angstromi/s și presiunea de argon de 5 Torr, în final formându-se multistratul de Ag/SiO₂.

Revendicări: 2
Figuri: 1



DESCRIEREA INVENȚIEI

TITLU: PROCEDEU PENTRU REALIZARE EXPERIMENTALĂ A MULTISTRATULUI DE Ag/SiO_2 PRIN DEPUNERI OPTIMIZATE DE FILME SUBȚIRI PENTRU APLICATII ÎN METAMATERIALE

Invenția se referă la un procedeu de îmbunătățire a calității filmelor dielectrice, prin realizarea unei rețete optimizate de depunere, pentru obținerea de structuri cu proprietăți dielectrice/plasmonice, care să fie integrate într-o structură de metamaterial. Procedeu constă în realizarea unor depuneri de multistrat de Ag/SiO_2 , prin pulverizare magnetron, având în componență filmele de Ag și SiO_2 . Aceste filme subțiri care formează multistratul, sunt obținute folosind rețete de depunere atent selecționate și prezintă calități excelente. Argintul cu grosimea de 5 nm are proprietăți plasmonice și este util pentru obținerea de structuri cu indice de refracție negativ, în timp ce bioxidul de siliciu cu grosimea de 300 nm, are proprietăți dielectrice performante, care îmbunătățesc proprietățile structurilor de metamateriale.

Sunt cunoscute procedee de obținere de filme subțiri, pentru realizarea de structuri cu proprietăți dielectrice și plasmonice utile structurilor multistrat (metal/dielectric) pentru a fi integrate în metamateriale, altele decât cele realizate prin tehnica de pulverizare magnetron, cum sunt optimizările de filme subțiri prin evaporare termică în vid, prin depunere chimică sau prin depuneri sol gel.

Aceste procedee de obținere a filmelor subțiri prezintă o serie de dezavantaje. În cazul filmelor subțiri optimizate prin tehnica de evaporare termică în vid, apar multe defecte cristaline datorită radiațiilor și a impurităților din filament, iar pentru depunerea filmelor subțiri este necesară o cantitate mare de compus [1]. În aceeași măsură, la optimizările filmelor subțiri obținute prin metoda de electrodepunere [2], filmele prezintă o uniformitate a grosimii relativ mică pe suprafețe mari, fiind greu să se obțină proprietăți optice și caracteristici dielectrice performante pentru a fi utilizate ulterior, în realizarea de structuri de metamaterial.

Sunt cunoscute diferite straturi subțiri cu proprietăți plasmonice, precum Au, pentru utilizarea lor în realizarea de metamateriale, care să conducă spre structuri cu indice de refracție negativ. Totuși **aceste straturi subțiri prezintă o serie de dezavantaje:** prețul ridicat al țintei/materialului de Au; filmul subțire de Au nu aderă bine la substrat dacă este realizat la temperatura camerei, orice depunere necesită a fi realizată în condiții de tratament termic.

Sunt cunoscute diferite straturi subțiri cu proprietăți dielectrice, precum ZnO:Al (AZO), pentru utilizarea lor ca interfețe dielectrice în structura unui metamaterial. Totuși **aceste**



straturi subțiri prezintă o serie de dezavantaje: nu răspund satisfăcător ca și material dielectric, dacă este realizat fără condiții de tratament termic. Filmele subțiri de AZO, ZnO și SiO₂ prezintă *electricitate și indice de refracție care cresc* odată cu îmbunătățirea transmisiei spectrale [3,4,5].

Scopul invenției este de a realiza o rețetă de parametri de depunere optimi, pentru a obține un multistrat de Ag/SiO₂, prin tehnica de pulverizare magnetron, având în componență filmele de Ag (5nm) și SiO₂ (300nm) cu calități excelente, utile integrării într-o structură de metamaterial.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că utilizează o rețetă de obținere cu parametri de depunere optimi unei structuri multistrat Ag/SiO₂ prin pulverizare magnetron, investigând parametri caracteristici, performanțele algoritmilor de depunere, pentru teste de depunere de Ag (5nm) și SiO₂, (300nm), identificând limitele tehnicii de depunere, respectiv caracteristicile structurale, optice și electrice ale peliculelor subțiri personalizate. Rețeta de obținere cu parametri de depunere optimi pentru stratul de SiO₂ (300 nm) are o putere de 70W, aplicată pe magnetron și o rată de depunere de 1.6 Å/s, iar pentru stratul de Ag (5nm) se aplică pe magnetron o putere de 20W și o rată de depunere de 1Å/s.

Structura multistrat obținută Ag/SiO₂ prezintă o stabilitate ridicată la expunere termică în straturile metal-dielectric, respectiv permite realizarea, proiectarea, prototiparea și fabricarea practică de componente ale metastructurilor pe bază de oxid de siliciu și acoperiri nano de metal pentru construcții avansate de metamateriale. Se obține o structură multistrat uniformă, aderentă, având control bun al grosimii, cu puritate înaltă a compoziției, calitatea cristalografică bună a multistratului pe suprafețe mari.

Prin utilizarea acestei rețete cu parametri de depunere optimi pentru multistratul de Ag/SiO₂, am evidențiat folosirea variomatch-ului la anclanșarea plasmei și a monitorului de quartz, pentru cele două componente ale multistratului, obținând filme uniforme și aderente la substratul de quartz, care să înlătore dezavantajul apariției unei porozități crescute la temperatura camerei.

Calitățile performante ale multistratului de Ag/SiO₂, le-am atribuit tot testelor de optimizare ale condițiilor de depunere pentru filmele subțiri de Ag și SiO₂, obținându-se dimensiuni mari ale cristalitelor și transmisia spectrală mare în domeniul vizibil și infrarosu. Cu rezistivitatea multistratului de Ag/SiO₂ scăzută, proprietățile electrice ale filmelor se îmbunătățesc, fiind astfel posibile ca și componente aplicabile în structuri de metamateriale. Aceste multistraturi de Ag/SiO₂ prezintă rezultate bune (calitate cristalografică, transmisie mai mare de 85%, indice de refracție, care tinde la 0.1), în comparație cu alte tipuri de multistraturi, ex: Ag/AZO [3]. Prin utilizarea acestor rețete cu parametri de depunere optimi multistratului de Ag/SiO₂, am



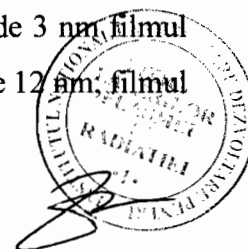
obținut filme cu proprietăți apropiate materialelor în stare masivă, utilizând un echipament complex, în condițiile de echilibru termic.

Problemele pe care le rezolvă invenția sunt obținerea unei rețete cu parametrii de depunere optimi structurii multistratului Ag/SiO₂, având performanțe pentru filmele subțiri de Ag (5nm) și SiO₂, (300nm), determinând îmbunătățirea calității cristalografice a multistratului de Ag/SiO₂, o transmisie spectrală crescută (peste 85%) și valori mici ale indicelui de refracție (tind spre 0.1). Înainte de utilizarea algoritmilor parametrilor optimi ai rețetei, pentru a obține filme controlabile, s-a efectuat o curățire a țintelor, prin bombardarea acestora cu ioni, care îmbunătățesc calitatea suprafeței materialului de depunere și astfel multistratul de Ag/SiO₂ depus, nu va avea defecte cristaline datorate impurităților provenite de pe suprafața țintelor.

Procedeu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- Permite controlul bun al grosimii filmelor depuse de SiO₂ (300nm) și de Ag (5nm), datorită utilizării monitorului performant de quartz, fiecare material având rate de depunere constante, precizie a grosimii filmului pe toată perioada de depunere, determinând obținerea unor straturi subțiri uniforme și aderente la substratul de quartz.
- Permite rotirea platanului mobil, situat deasupra celor două ținte, după ce se închide opturatorul primei depuneri de material, la poziția de deasupra celei de-a doua ținte, pentru a continua depunerea individuală directă a structurii multistrat Ag/SiO₂, având astfel un bun control asupra compoziției straturilor componente.
- Permite obținerea de valori mici ale indicelui de refracție (tinde spre 0.1), prin această implementare a unei structuri multistrat de Ag/SiO₂, care posedă componente cu proprietăți dielectrice/plasmonice performante. În acest mod, multistratul de Ag/SiO₂ creat, prezintă proprietăți optice aplicabile în structuri de metamaterial, microsateți spațiali, etc.

Conform procedurii conform invenției de utilizare a rețetei cu valori ale parametrilor de depunere optimi, se obține un multistrat de Ag/SiO₂ sub formă de filme subțiri, pe bază de SiO₂ (300 nm) și Ag (5nm), care este folosit în structuri de metamaterial. Acest tip de acoperiri subțiri de materiale, realizate succesiv, din ținte de Ag și SiO₂ se realizează la temperatura camerei, la o presiune de oxigen de 5 mTorr (pentru ținta de SiO₂) și de argon de 5 mTorr (pentru ținta de Ag), permițând obținerea de filme uniforme, aderente și cu o stoichiometrie bună față de ținta din care provin. Valorile parametrilor de depunere de mai sus, au fost optimizate, astfel încât la valori de 300 nm pentru filmele de SiO₂, acestea să prezinte bune proprietăți dielectrice. La fel, în cazul filmului de Ag optimizat, s-a constatat că la o grosime mai mică de 3 nm, filmul prezintă nanoparticule dispersate pe suprafața substratului, iar la o grosime peste 12 nm, filmul

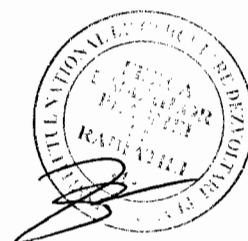


prezintă o suprafață semitransparentă[5]. La grosimea de 5nm filmele de Ag prezintă proprietăți plasmonice și valori mici ale indicelui de refracție, utile structurilor de metamateriale. Ținând cont de aceste proprietăți, multistratul de Ag/SiO₂ este ușor de integrat în structurile de metamateriale.

Procedeeul conform invenției constă în anclanșarea plasmei (1) succesiv deasupra țintelor (2) de Ag și SiO₂, plasate pe cele două magnetroane (3) aflate într-o camera de depunere prevăzută cu fereastră (4), cu gazele de lucru: O₂ pentru ținta de SiO₂ și Ar pentru ținta de Ag, care au fost introduse cu ajutorul debitmetrelor (5) și vidul din incintă realizat de pompele rotativă și cryo, dar și de un sistem de vid anexat incintei, alcătuit dintr-o pompă rotativă și una turbomoleculară (6). Anclanșarea plasmei cu ajutorul variomatch-ului se face în prezența oxigenului (pentru ținta de SiO₂) și argonului (pentru ținta de Ag), la o presiune care conduce la obținerea unor filme uniforme pe toată suprafața de depunere. Prealabil introducerii gazului de lucru (O₂ sau Ar) în incintă, este realizat un vid înalt 2×10^{-6} Torr cu ajutorul pompelor de vid înalt (cryo și turbomoleculară). În partea de sus a camerei de depunere este plasat un platan mobil cu multiple orificii (7), unde sunt susținute substraturile pe care urmează să se facă depunerile de material (8). Acest platan mobil permite rotirea substraturilor în jurul axei sale (9), pe deasupra țintelor. Materialul care rezultă în urma anclanșării plasmei deasupra țintelor de SiO₂, respectiv de Ag se depune direct pe suprafața substratului, sub forma unor filme subțiri, formând un multistrat. Ambele straturi componente sunt uniforme, cu rate de depunere fixe (1.6 Å/s la filmul de SiO₂ și de 1 Å/s la filmul de Ag), cu precizie a grosimii pe toată perioada de depunere, controlată de monitorul de quartz (10). Deplasarea substraturilor de quartz (11) în timpul pulverizării magnetron prin rotirea cu ajutorul platanului, pe deasupra țintei de SiO₂ (12), până la atingerea valorii grosimii individuale predefinite, urmată de închiderea obturatorului, respectiv rotirea deasupra țintei de Ag (13) și depunerea controlată este realizată de pe panoul de comandă, prin intermediul unui controler.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a procedeeului conform rețetei cu parametrii de depunere optimi, a unui multistrat de Ag/SiO₂, format dintr-un film de SiO₂ cu grosime de 300 nm și un film ultrasubțire de Ag cu grosime de 5 nm, pentru utilizarea multistratului format Ag/SiO₂, în componența structurii de metamaterial, conform invenției, în legătură cu figura 1.

- Fig. 1, schema de obținere a multistratului de Ag/SiO₂ obținut cu parametrii de depunere optimi, pe un substrat de quartz, prin pulverizare magnetron a filmelor de SiO₂(300nm) și Ag(5nm).



Referitor la figura 1, procedeul de obținerea a unei rețete cu valori a parametrilor de depunere optimi, folosiți în crearea filmelor subțiri de SiO₂ (300nm) și Ag (5nm), care formează multistratul de Ag/SiO₂ pentru structuri de metamaterial, presupune următoarele:

- Se anclanșează plasma (1) succesiv pe țintele (2) de SiO₂, respectiv Ag, montate pe cele două magnetronane (3), vizualizând prin fereastra (4) din camera de depunere, cu un flux al gazelor de lucru de Ar (pentru ținta de Ag) și O₂ (pentru ținta de SiO₂), introdus cu ajutorul debitmetrelor (5).
- Pe perioada de depunere, presiunea a fost menținută la 5m Torr (6). Fiecărui magnetron (3) i-a fost aplicată o putere inițială la anclanșare de 60W. Curentul aplicat a fost de 0.1A. Orificiile platanului mobil (7) permit susținerea substraturilor pe care au loc depunerile.
- Anclanșarea plasmei cu ajutorul variomatchu-lui, pe țintele de SiO₂ într-o atmosferă de oxigen de 5 mTorr și pe ținta de Ag într-o atmosferă de argon la o presiunea de 5 mTorr, cu o rata de depunere fixă de 1.6 Å/s la filmul de SiO₂ și de 1Å/s la filmul de Ag, a asigurat obținerea unor straturi subțiri de SiO₂ și de Ag (8), stoichiometrice și uniforme, componente ale multistratului Ag/SiO₂.
- Materialul pulverizat din țintele de SiO₂, respectiv Ag s-a depus individual, direct pe suprafața substraturilor situate în orificiile platanului mobil, care a fost rotit în jurul axei sale (9) și plasat la 9 cm de ținte.
- Grosimea filmelor predefinită la monitorul de quartz (10), a fost de 300 nm pentru SiO₂ și 5 nm pentru Ag.
- Depus pe substrat de quartz (11), stratul de SiO₂ (12) se obține prin aplicarea pe magnetron a unei puteri de 70W, până la obținerea grosimii prestabilite de 300 nm, când ținta de SiO₂ este acoperită cu un obturator. Următorul strat, de Ag (13) se obține prin aplicarea pe magnetron a unei puteri de 20W până la monitorizarea grosimi prestabilite de 5 nm, când ținta de Ag este acoperită cu un obturator.
- Puterea aplicată țintelor este măsurată și controlată cu ajutorul unui variomatch. Presiunea este indicată de vacuumetrul montat pe panoul de comandă și control. Prealabil introducerii gazului de lucru, cu ajutorul debitmetrelor, în camera de depunere era un vid înalt de 2×10^{-6} Torr, realizat de pompa cryo și pompa turbomoleculară (6) conectate la incintă de depunere.
- Depunerea straturilor componente, sub forma de filme subțiri, ale multistratului Ag/SiO₂ se face la temperatura camerei, cu un bun control al grosimii și cu puritate înaltă a compoziției.



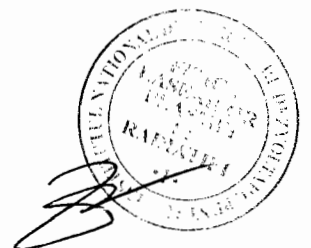
Bibliografie:

1. Ghusoon M.Ali, Performance analysis of planar Schottky photodiode based on nanostructured ZnO thin film grown by three different techniques, Journal of Alloys and Compounds, 831 (2020) 154859.
2. Burada Marian, Dumitrescu Daniela Violeta, Mitrică Dumitru, Constantin Ionuț, Olaru Mihai Tudor, Soare Victoria, Ghiță Mihai, Drăguț Valentin Dumitru, Aliaje Sb-Te-Zn-Sn cu proprietăți termoelectrice și procedeu de obținere, 133345 A2, RO-BOPI 5/2019, din 30.05.2019.
3. P. Prepelita, V. Craciun, F. Garoi, A. Staicu, Effect of annealing treatment on the structural and optical properties of AZO samples, Applied Surface Science 352 (2015) 23–27.
4. Alexandrescu Laurenția, Sonmez Maria, Georgescu Mihai, Stelescu Daniela Maria, Compozit polimeric flexibil nanostructurat pe bază de PVC si nanoparticule de ZnO funcționalizate, 13777 A2, RO-BOPI 12/2019, din 30.12.2019.
5. Taramasso Marco, Perego Giovanni, Notari Bruno, Procedeu de obținere a unui material sintetic poros cristalin pe baza de oxid de siliciu si titan, RO81245 (A) din 01.06.1983.
6. Sang-Hwi, Han Ki Kim, Deposition Rate Effect on Optical and Electrical Properties of Thermally Evaporated $WO_{3-x}/Ag/WO_{3-x}$ Multilayer Electrode for Transparent and Flexible Thin Film Heaters, Scientific Reports 10, 8357 (2020).



REVENDICĂRI

1. Procedeeul de obținere de filme subțiri, utilizând o rețetă cu parametrii optimi de depunere pentru filmul de SiO_2 cu o putere aplicată de 70W, o rată de depunere de $1.6\text{\AA}/\text{s}$, o presiune de oxigen de 5 mTorr, respectiv pentru filmul de Ag cu o putere aplicată de 20W, o rată de depunere de $1\text{\AA}/\text{s}$ și o presiune de argon de 5 mTorr, care formează multistratul de Ag/SiO_2 , obținut prin tehnica de pulverizare magnetron de radio frecvență (vid initial 2×10^{-6} Torr), **caracterizat prin aceea că**, multistratul de Ag/SiO_2 format este uniform pe toată suprafața depusă și aderent la substratul de quartz.
2. Procedeeul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, combină filme subțiri (SiO_2 și Ag) cu valori optime predefinite ale grosimii SiO_2 (300nm) și Ag (5nm), folosind monitorul de quartz, obținând o structură multistrat de Ag/SiO_2 cu o precizie foarte bună a grosimii și cu un bun control al depunerii.



DESEN EXPLICATIV

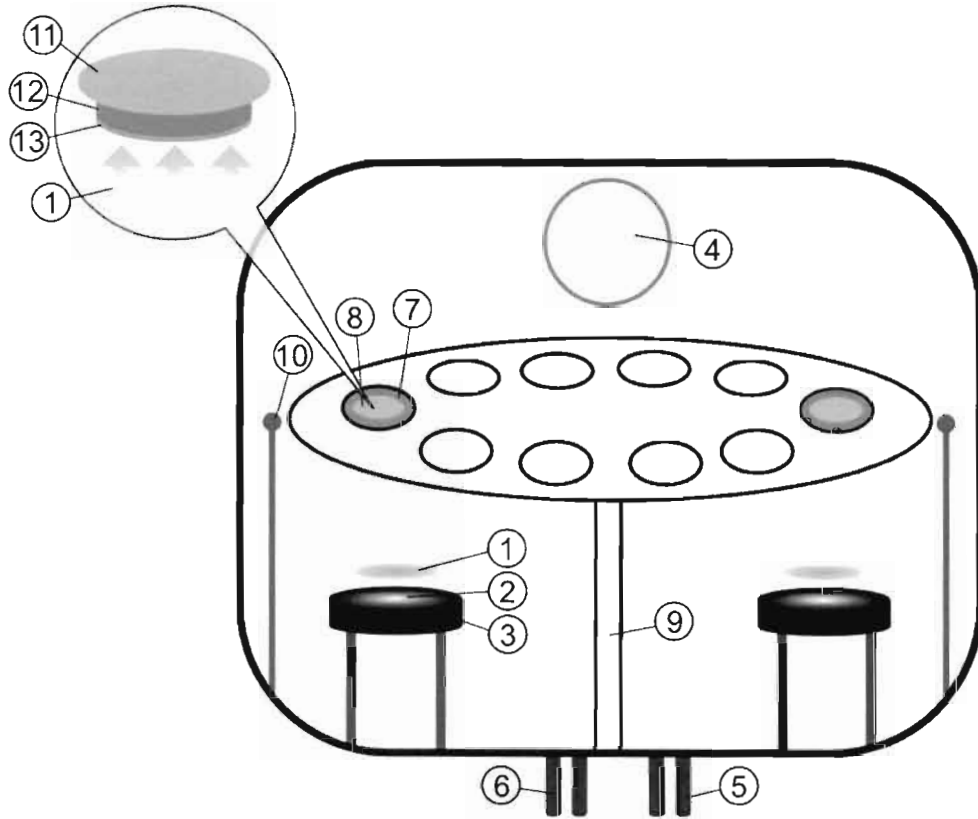


Figura 1

