



(12)

BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2020 00772**
(22) Data de depozit: **23/11/2020**
(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2023** BOPI nr. **8/2023**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE- DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI - 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 133345 (A2); RO 133777 (B2);
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, VOL. 831, 2020**

(54) **PROCEDEU DE DEPURARE A UNUI MULTISTRAT UNIFORM
DE FILME SUBȚIRI DE Ag/SiO₂**



RO 135754 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de depunere multistrat uniform de filme subțiri de
2 Ag/SiO₂, un procedeu de îmbunătățire a calității filmelor dielectrice, prin realizarea unei rețete
3 optimizate de depunere, pentru obținerea de structuri cu proprietăți dielectrice/plasmonice,
4 care să fie integrate într-o structură de metamaterial și constă în realizarea unor depuneri
5 de multistrat de Ag/SiO₂, prin pulverizare magnetron, având în componență filmele de Ag și
6 SiO₂. Aceste filme subțiri care formează multistratul, sunt obținute folosind rețete de
7 depunere atent selecționate și prezintă calități excelente. Argintul cu grosimea de 5 nm are
8 proprietăți plasmonice și este util pentru obținerea de structuri cu indice de refracție negativ,
9 în timp ce bioxidul de siliciu cu grosimea de 300 nm, are proprietăți dielectrice performante,
10 care îmbunătățesc proprietățile structurilor de metamateriale.

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

16 Este cunoscut din brevetul **RO 133777 (B1)** un procedeu obținere a unui material
17 sintetic poros, cristalin, constituit din oxizi de siliciu și de titan având o structură de tip silicalit
18 de titan la care titanul substituie siliciul, reacția are loc în fază apoasă la o temperatură
19 cuprinsă între 130...200°C, iar produsul solid obținut este calcinat în aer la 550°C și poate
20 fi utilizat pentru alchilarea toluenului cu metanol sau benzen, cu etilenă sau etanol.

21 De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **RO 133345 (A2)** un procedeu de
22 preparare a aliajelor Sb-Te-Zn-Sn cu proprietăți termoelectrice prin utilizarea depunerii elec-
23 trochimice secvențiale a straturilor Sb-Te/Zn-Sn/Sb-Te pe un substrat de Cu, aliajele fiind
24 destinate a fi utilizate pentru fabricarea generatoarelor termoelectrice. În depunerea secven-
25 țială a straturilor de aliaj de Sb-Te și Zn-Sn, din diferite băi de electroliți, folosind un substrat
26 de Cu drept catod și Pt ca anod și un electrod de referință de calomel saturat, electrodepu-
27 nerea fiind urmată de un tratament termic de omogenizare-difuzie în atmosferă de Ar, la o
28 temperatură de 350...400°C, timp de 30...120 min, numărul de straturi variind între 3 și 9.

29 Sunt cunoscute din articolul "**Performance analysis of planar Schottky photodiode
30 based on nanostructured ZnO thin film grown by three different techniques**"- Ghusoon
31 **M. Ali, Journal of Alloys and Compounds, 831, (2020)**, trei tehnici de depunere diferite,
32 hidrotermală, prin pulverizare prin radiofrecvență (RF) și tehnici de acoperire în vid sunt
33 utilizate pentru a prepara pelicule subțiri de ZnO nanostructurate pe substraturi de tip p,
34 dopate cu bor, (100) Si pentru a fabrica fotodetectoare plane Ag/ZnO/Al Schottky, topologia
35 suprafeței și caracteristicile structurale ale filmelor subțiri de ZnO nanostructurate au fost
36 investigate prin microscop electronic cu scanare (SEM) și difracție de raze X (XRD), într-un
37 interval de tensiune de polarizare de la -2 la +2 V.

38 Aceste procedee de obținere a filmelor subțiri prezintă o serie de dezavantaje. În
39 cazul filmelor subțiri optimizate prin tehnica de evaporare termică în vid, apar multe defecte
40 cristaline datorită radiațiilor și a impurităților din filament, iar pentru depunerea filmelor subțiri
41 este necesară o cantitate mare de compus. În aceeași măsură, la optimizările filmelor subțiri
42 obținute prin metoda de electrodepunere, filmele prezintă o uniformitate a grosimii relativ
43 mică pe suprafețe mari, fiind greu să se obțină proprietăți optice și caracteristici dielectrice
44 performante pentru a fi utilizate ulterior, în realizarea de structuri de metamaterial. Sunt
45 cunoscute diferite straturi subțiri cu proprietăți plasmonice, precum Au, pentru utilizarea lor
46 în realizarea de metamateriale, care să conducă spre structuri cu indice de refracție negativ.
47 Totuși aceste straturi subțiri prezintă o serie de dezavantaje: prețul ridicat al țintei/mate-
48 rialului de Au; filmul subțire de Au nu aderă bine la substrat dacă este realizat la temperatura

RO 135754 B1

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 [Prepeșița, V. Crăciun, F. Garoi, A. Staicu, *Effect of annealing treatment on the structural and optical properties of AZO samples*, *Applied Surface Science*, **352**, (2015), pag.23-27]

Scopul invenției este de a realiza o rețetă de parametri de depunere optimi, utilizând tehnica de depunere prin pulverizare magnetron, având ca materii prime ținte de Ag și SiO₂ de puritate înaltă (> 99,9%), în multiple etape pentru a obține un multistrat de Ag/SiO₂, având în componență filmele de Ag (5 nm) și SiO₂ (300 nm). Cuarțul ales drept substrat are capacitatea de a-și păstra proprietățile mecanice, optice și electrice într-un domeniu larg de temperatură și de aceea este foarte potrivit pentru a fi utilizat ca substrat al structurilor de metamaterial. Materialele active, Ag și SiO₂, care formează multistratul de Ag/SiO₂ sunt depuneri subțiri (300 nm) și ultrasubțiri (5 nm), cu grosimi controlate *in situ* în timpul depunerii. Controlul automat în timp real, al grosimii filmelor subțiri depuse Ag și SiO₂, este realizat cu un monitor de cuarț, prevăzut cu un cristal de cuarț cu depunere de aur, ca traductor basic, care este excitat mecanic, de un oscilator extern.

Producerea/fabricarea multistratului de Ag/SiO₂ din filmele subțiri de Ag și SiO₂, depuse succesiv implică în mod obligatoriu câteva *etape de pregătire*, precum:

- montarea țințelor de Ag și SiO₂ în dispozitive de adaptare, tip magnetron, la placa catod a magnetronului pentru pulverizare în incinta de depunere;

- verificarea compatibilității legăturilor chimice, a stabilității și aderenței materialelor active (Ag și SiO₂) la substratul de cuarț; - selectarea dimensiunilor substratului de cuarț și a măștilor aplicate, care dau forma filmelor subțiri depuse; predefinirea valorii grosimilor (300 nm și 5 nm) filmelor subțiri care urmează a fi depuse, cunoscând că echipamentul ales are o precizie de ± Å;

- selectarea unei viteze de rotații (0,2 m/s) a platanului mobil cu substraturi de cuarț, situate deasupra țințelor de Ag și SiO₂, să se rotească în jurul axei incintei de depunere.

Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că utilizează o rețetă de obținere cu parametrii de depunere optimi unei structuri multistrat Ag/SiO₂ prin pulverizare magnetron, investigând parametrii caracteristici, performanțele algoritmilor de depunere, pentru teste de depunere de Ag (5 nm) și SiO₂, (300 nm), identificând limitele tehnicii de depunere.

Etapetele principale ale acestui proces de depunere a filmelor subțiri sunt: - folosirea tehnologiei de pulverizare magnetron, asistată cu fascicul de ioni și atmosfera controlată de argon ionizat, pentru anclanșarea plasmei, bun substitut pentru tehnologiile scumpe, precum epitaxia fasciculului molecular; - depunerea prin pulverizare magnetron, în flux continuu de gaz (Ar sau Ag/O₂) în echipamentul prevăzut cu două posturi de magnetron și un tun de ioni cu energii de până la 1500 eV, obținerea de parametrii de depunere optimi pentru stratul de SiO₂ (300 nm) cu o putere de 70 W, aplicată pe magnetron și o rată de depunere de 1,6 Å/s, iar pentru stratul de Ag (5 nm) se aplicându-se pe magnetron o putere de 20 W și o rată de depunere de 1 Å/s - optimizarea ratelor de depunere (1,6 Å/s pentru SiO₂ și 1 Å/s pentru Ag) astfel ca, pentru fiecare tip de material, să se elimine stresul mecanic și apariția incluziunilor sau pulverizărilor de material pe suprafața activă a elementului depus.

RO 135754 B1

1 Structura multistrat obținută Ag/SiO₂ prezintă o stabilitate ridicată la expunere termică
în straturile metal-dielectric, respectiv permite realizarea, proiectarea, prototiparea și
3 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
5 uniformă, aderentă, având control bun al grosimii, cu puritate înaltă a compoziției, calitatea
cristalografică bună a multistratului pe suprafețe mari.

7 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
9 quartz, pentru cele două componente ale multistratului, obținând filme uniforme și aderente
la substratul de cuarț, care să înlăture dezavantajul apariției unei porozități crescute la tem-
11 peratura camerei. Calitățile performante ale multistratului de Ag/SiO₂, le-am atribuit tot tes-
telor de optimizare ale condițiilor de depunere pentru filmele subțiri de Ag și SiO₂, obținându-
13 se dimensiuni mari ale cristalitelor și transmisia spectrală mare în domeniul vizibil și
infraroșu. Cu rezistivitatea multistratului de Ag/SiO₂ scăzută, proprietățile electrice ale filmelor
15 se îmbunătățesc, fiind astfel posibile ca și componente aplicabile în structuri de meta-
materiale. Aceste multistraturi de Ag/SiO₂ prezintă rezultate bune (calitate cristalografică,
17 transmisie mai mare de 85%, indice de refracție, care tinde la 0,1), în comparație cu alte
tipuri de multistraturi, exemplu: Ag/AZO. Prin utilizarea acestor rețete cu parametri de
19 depunere optimi multistratului de Ag/SiO₂ am obținut filme cu proprietăți apropiate mate-
rialelor în stare masivă, utilizând un echipament complex, în condițiile de echilibru termic.

21 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui multistrat uniform
din filme subțiri Ag/SiO₂ cu o stabilitate ridicată la expunere termică în straturile metal-
23 dielectric, care permite realizarea, proiectarea, prototiparea și fabricarea de componente ale
metastructurilor pe bază de oxid de siliciu și acoperiri nano de metal pentru construcții de
25 metamateriale.

27 Procedeu conform invenției consta în obținerea unei rețete cu parametri de
depunere optimi structurii multistratului Ag/SiO₂, având performanțe pentru filmele subțiri de
Ag (5 nm) și SiO₂, (300 nm), determinând îmbunătățirea calității cristalografice a multistratului
29 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
31 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
33 Ag/SiO₂ depus, nu va avea defecte cristaline datorate impurităților provenite de pe suprafața
țintelor.

35 Procedeu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- permite controlul bun al grosimii filmelor depuse de SiO₂ (300 nm) și de Ag (5 nm),
37 datorită utilizării monitorului performant de quartz, fiecare material având rate de depunere
constante, precizie a grosimii filmului pe toată perioada de depunere, determinând obținerea
39 unor straturi subțiri uniforme și aderente la substratul de quartz;

- permite rotirea platanului mobil, situat deasupra celor două ținte, după ce se închide
41 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
43 control asupra compoziției straturilor componente;

- permite obținerea de valori mici ale indicelui de refracție (tinde spre 0,1), prin
45 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,
47 prezintă proprietăți optice aplicabile în structuri de metamaterial, microsateți spațiali etc.

RO 135754 B1

Procedeul conform invenției utilizează rețeta cu valori ale parametrilor de depunere optimi, obținându-se un multistrat de Ag/SiO₂ sub formă de filme subțiri, pe bază de SiO₂ (300 nm) și Ag (5 nm), 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. La grosimea de 5 nm 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.

Procedeul conform invenției constă în anclanșarea plasmei (1) succesiv deasupra țintelor (2) de Ag și SiO₂, plasate pe cele două magnetronuri (3) aflate într-o cameră 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 cuarț (10). Deplasarea substraturilor de cuarț (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 procedurii 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 fig. 1.

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

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

RO 135754 B1

1 Se anclanșează plasma (1) succesiv pe țintele (2) de SiO_2 , respectiv Ag, montate pe
3 cele două magnetroane (3), vizualizând prin fereastra (4) din camera de depunere, cu un flux
al gazelor de lucru de Ar (pentru ținta de Ag) și O_2 (pentru ținta de SiO_2), introdus cu ajutorul
debitmetrelor (5).

5 Pe perioada de depunere, presiunea a fost menținută la 5 m Torr (6). Fiecărui
magnetron (3) i-a fost aplicată o putere inițială la anclanșare de 60 W. Curentul aplicat a fost
7 de 0,1 A. Orificiile platanului mobil (7) permit susținerea substraturilor pe care au loc
depunerile.

9 Anclanșarea plasmei cu ajutorul variomatchu-lui, pe țintele de SiO_2 într-o atmosferă
de oxigen de 5 mTorr și pe ținta de Ag într-o atmosferă de argon la o presiunea de 5 mTorr,
11 cu o rată de depunere fixă de 1,6 Å/s la filmul de SiO_2 și de 1 Å/s la filmul de Ag, a asigurat
obținerea unor straturi subțiri de SiO_2 și de Ag (8), stoichiometrice și uniforme, componente
13 ale multistratului Ag/ SiO_2 .

15 Materialul pulverizat din țintele de SiO_2 , 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.

17 Grosimea filmelor predefinită la monitorul de cuarț (10), a fost de 300 nm pentru SiO_2
și 5 nm pentru Ag.

19 Depus pe substrat de quartz (11), stratul de SiO_2 (12) se obține prin aplicarea pe
magnetron a unei puteri de 70 W, până la obținerea grosimii prestabilite de 300 nm, când
21 ținta de SiO_2 este acoperită cu un obturator. Următorul strat, de Ag (13) se obține prin
aplicarea pe magnetron a unei puteri de 20 W până la monitorizarea grosimi prestabilite de
23 5 nm, când ținta de Ag este acoperită cu un obturator.

25 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
27 de 2×10^{-6} Torr, realizat de pompa cryo și pompa turbomoleculară (6) conectate la incintă
de depunere.

29 Depunerea straturilor componente, sub formă de filme subțiri, ale multistratului
Ag/ SiO_2 se face la temperatura camerei, cu un bun control al grosimii și cu puritate. Înaltă
31 a compoziției.

RO 135754 B1

Revendicări

- | | |
|---|------------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de depunere a unui multistrat uniform de filme subțiri de Ag/SiO ₂ ,
caracterizat prin aceea că , utilizează tehnica de depunere prin pulverizare magnetron cu
radiofrecvență în vid inițial de 2×10^{-6} Torr combinând filme subțiri de Ag cu grosimea de
5 nm și filme subțiri de SiO ₂ cu grosimea de 300 nm, cu rate de depunere fixe de 1,6 Å/s la
filmul de SiO ₂ și de 1 Å/s la filmul de Ag, cu precizie a grosimii pe toată perioada de
depunere, controlată de monitorul de cuarț, cu o putere aplicată de 70 W, o presiune de
oxigen de 5 mTorr, iar pentru filmul de Ag o putere aplicată de 20 W, formând multistratul de
Ag/SiO ₂ . | 3
5
7
9 |
| 2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că , combină filme subțiri
(SiO ₂ și Ag) cu valori optime predefinite ale grosimii SiO ₂ (300 nm) și Ag (5 nm), folosind
monitorul de cuarț, obținând o structură multistrat de Ag/SiO ₂ cu o precizie foarte bună a
grosimii. | 11
13 |

