



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2005 00827**

(22) Data de depozit: **30.09.2005**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2012** BOPI nr. **2/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. **3/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **LĂZĂRESCU MIHAIL FLORIN,
STR.TÂRGU NEAMȚ NR.24, BL.TO 28,
ET.2, AP.16, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **GHIȚĂ RODICA, STR.VIORELE NR.34,
BL.15, SC.2, AP.66, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MANEA ȘTEFAN ADRIAN,
STR.CONSTANTIN TITEL PETRESCU
NR.9, BL.C29, SC.A, AP.50, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LOGOFĂTU CONSTANTIN,
STR.MARIA TĂNASE NR.3, BL.13, SC.3,
AP.70, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NEGRILĂ CONSTANTIN CĂTĂLIN,
ALEEA GĂRII, BL.1, AP.6, BUMBEȘTI-JIU,
GJ, RO;**
• **UNGUREANU FLORICA, STR.OLTULUI
NR.223, TURNU MĂGURELE, TR, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 5291152 (A); WO 00/71776 A1

(54) **CELULĂ ELECTROCHIMICĂ ETANȘĂ, PENTRU
MĂSURĂTORI OPTICE LA INTERFEȚE SOLID- LICHID**



RO 125340 B1

1 Prezenta invenție se referă la o celulă electrochimică etanșă, pentru măsurători optice
la interfețe solid-lichid folosind tehnica EC-ALE. Pentru măsurarea optică se folosește un
3 fascicul laser și un aranjament optic de generare a armonicilor a doua la interfața electrolit-semi-
conductor, având ca element central celula electrochimică, montată într-un sistem de excitație
5 și măsurătoare a fasciculului laser, care își dublează frecvența la interfața solid-lichid.

Compușii semiconductori de tip II-VI sunt un important grup de materiale folosit în
7 aplicații optoelectronice diverse precum: detectori, celule solare, celule fotovoltaice. Filmele
subțiri de înaltă calitate obținute prin mecanisme de depunere diferite sunt de obicei
9 rezultatul unui control excelent asupra procesului de creștere, situat în mod uzual la scală
nanometrică. În vremea recentă (deceniul nouă) a existat un interes deosebit privind
11 fabricarea materialelor solide prin metode de reacții chimice cu autolimitare (self-limiting). În
general, aceste metode sunt desemnate drept "epitaxii de strat atomic"(Atomic Layer
13 Epitaxy-ALE), un termen care adesea desemnează procese care se bazează pe reacțiile
speciilor moleculare din faza gazoasă. Tehnica EC-ALE (Electrochemical-Atomic Layer
15 Epitaxy) este recunoscută a fi o metodă folosită în creșterea straturilor subțiri de compuși
semiconductori la interfețe solid/lichid. Prin dozarea secvențială a diferiților precursori pe
17 substrat, este posibil să se folosească tehnica ALE pentru a construi solizi formați din diferite
secvențe dorite de straturi monoatomice chimic omogene. În cazuri cunoscute (exemplu:
19 filme de GaAs), aceste straturi sunt virtual fără defecte și fiecare strat succesiv nu este
numai epitaxial, dar este de asemenea pseudomorfic, adică crește cu aceiași parametri de
21 rețea ca și substratul. Metoda de depunere EC-ALE este cunoscută și sub definiția de
"depunere subpotențială" (Underpotential Deposition-UPD); metoda EC-ALE a fost propusă
23 de J. L. Stickney și colaboratorii săi [J. L. Stickney, *J. Electrochem. Chem.*, 300, (1991), 543]
și a fost aplicată extensiv la materiale policristaline, precum și la substrat de aur
25 monocristalin.

În această metodă de depunere electrochimică controlată într-o celulă electrochimică
27 etanșă, în locul controlului temperaturii substratului (din tehnica de epitaxie), se folosește
controlul potențialului electrodului, pentru a stabili depunerea straturilor individuale atomice.
29 Metoda se bazează pe folosirea reacțiilor limitate de suprafață, unde apare doar creșterea
în două dimensiuni și materialul se formează strat-cu-strat. Această tehnică implică
31 electrodepunerea alternativă de straturi atomice de elemente, pentru a forma un compus.

În depunere sunt folosite diferite soluții pentru fiecare element, separat, folosind
33 depunerea subpotențială a aceluși element. UPD (Underpotential Deposition) este un
fenomen unde un strat atomic al unui element se depune pe un al doilea element la un
35 potențial anterior (sub) cel necesar electrodepunerii elementului masiv (bulk).

În literatură [B. W. Gregory, M.L. Norton and J. L. Stickney, *J. Electrochem. Chem.*,
37 293 (1990), 85; Villegas and J. L. Stickney, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991), 1310] a fost
investigată depunerea compușilor II-VI (CdTe, CdSe, CdS, ZnS, ZnSe), precum și depunerea
39 compușilor III-V (InAs, InSb). Principalul avantaj al metodei EC-ALE este posibilitatea de depu-
nere pe substraturi de orice formă, și la temperatura camerei, care implică difuzie minimă în
41 filmele subțiri, ceea ce reprezintă un avantaj important, spre exemplu în super rețele.

Un document din stadiul tehnicii este invenția din cererea de brevet **JP 5291152 A**
43 (Uchida Fumihiko, 1993), care se referă la un dispozitiv folosit în MOCVD (Metal Organic
Chemical Vapour Deposition - depunere chimică metal-organică din fază de vapori), în care
45 iradierea suprafeței substratului se face cu un fascicul cu raze X, semnalele reflectate de
substrat fiind detectate cu un detector de raze X. Starea filmului depus pe substrat poate fi
47 monitorizată pe ambele fețe. Depunerea se face din surse gazoase, iar fasciculul de raze X

RO 125340 B1

este introdus în incintă printr-o fereastră de Be (beriliu) și focalizat cu o oglindă sferică sub un anumit unghi de incidență. Se compară schimbările de intensitate ale radiației difractate cu situația când razele X nu sunt condensate. Se monitorizează astfel creșterea unui strat atomic cu mare acuratețe. Nu se specifică din ce material este camera de reacție.

Materialul din care este făcută camera de reacție poate fi cuarț (**WO 0049199 A1**, Chandra Mohan, 2000) pentru depunere chimică din vapori, sau poate avea părți de etanșare din metale rezistente la coroziune și temperatură înaltă (**US 2004221808 A1**, Kawano Baiei, 2004) de tip titan, nichel sau aliaje ale acestora, pentru depuneri de straturi subțiri.

Invenția din **WO 0071776 A2** (Balkus Kenneth Jr. 2000) se referă la un aranjament experimental, pentru depuneri de straturi cu ajutorul laserului, prin ablație a substratului. Cuva în care are loc ablația este din teflon, prevăzută cu suporturi din teflon, pentru susținerea substratului. Se pot obține membrane foarte subțiri, pentru utilizare în biologie și medicină.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, conform cererii de brevet, este îmbunătățirea sistemului de control *in situ* al grosimii straturilor subțiri depuse prin tehnologia EC-ALE. Această îmbunătățire se obține conform invenției, printr-o bună fixare a poziției ferestrelor prin care pătrunde și prin care părăsește camera de reacție fasciculul laser, lucru obținut prin utilizarea teflonului la fabricarea camerei de reacție.

Celula electrochimică etanșă, pentru măsurători optice la interfețe solid-lichid, folosită în tehnica EC-ALE, este realizată ca un corp din teflon, de formă cilindrică, având elemente de îmbinare de tip șuruburi, tot din teflon, astfel încât celula este etanșă și permite practicarea de ferestre pentru introducerea unui electrod de lucru, unui electrod de referință și unui contraelectrod, susținuți de portelectrozi, de asemenea din teflon, și practicarea a două ferestre din cuarț, montate etanș în monturi de teflon, necesare pentru introducerea și extragerea unui fascicul laser, care permite măsurarea *in situ* a straturilor subțiri depuse electrochimic, prin fenomenul de generare a armonicilor a doua la interfața solid-lichid, teflonul asigurând amplasarea cu precizie a celor două ferestre, încât să formeze un unghi de 90° între ele și câte un unghi de 135° cu fereastra electrodului de lucru și asigurând astfel unghiul necesar fasciculului laser și etanșeitatea necesară la oxigen pentru soluția electrochimică, precum și posibilitatea barbotării unui gaz inert, piesele componente ale celulei fiind realizate cu precizie de o sutime de micron.

Față de modelele de celulă electrochimică existente în laboratoare similare din lume, modelul propus se caracterizează prin etanșeitate necesară, pentru că soluția electrochimică nu trebuie să conțină oxigen și în plus în incintă se barbotează gaz inert. Ca element constructiv nou, se remarcă folosirea teflonului și a șuruburilor din teflon (față de folosirea tradițională a sticlei pentru celulă). În raport cu o posibilă utilizare a cuarțului la corpul celulei, se poate aprecia că nu este folosit în acest caz. Teflonul, ca material de bază al celulei, permite ca ferestrele din cuarț, pentru radiația laser, să fie fixate clar la unghiuri de 90°, pentru direcționarea fasciculului.

Reprezentările schematice ale proiectului de celulă electrochimică destinată depunerii și analizei *in situ* a caracteristicilor filmului semiconductor sunt prezentate în figurile următoare, fig. 1 și 2, care reprezintă:

- fig. 1, corpul central al celulei, în secțiune, cu dispunerea celor trei ferestre;
- fig. 2, corpul celulei în secțiune, cu dispunerea electrozilor.

Elementul experimental de bază în depunerea electrochimică controlată EC-ALE este o celulă electrolitică 1, ca un corp masiv, în care se practică fante pentru introducerea electrozilor de (Pt, Au, Cu) și legăturile cu aparatul de tip potențostat. Aranjamentul experimental este centrat în metoda EC-ALE pe celula electrochimică 1. Astfel, corpul central al celulei electrochimice este realizat din teflon și este de formă cilindrică. Pe corpul central

RO 125340 B1

1 sunt practicate trei ferestre dispuse la 135° una față de cealaltă. Ferestrele au următoarea
destinație: prima este destinată introducerii electrodului de lucru **2**, a doua introducerii
3 fasciculului laser **5**, destinat măsurătorilor de optică neliniară SHG (Second Harmonic
Generation), a treia în montură similară celei de-a doua este destinată recepției semnalului
5 provenit din proba situată în centrul celulei. Acest montaj exterior auxiliar cuprinde o montură
pentru fereastra din cuarț **8**, iar celula electrochimică are un sistem de susținere a electrodului,
7 respectiv un portelectrod și un portcontraelectrod din teflon **3**. Introducerea și extragerea
fasciculului laser **5** se face prin ferestre de cuarț **4**, prevăzute pentru etanșeitate cu monturi
9 **8** din teflon. În fig. 2, reperul **6** reprezintă o fereastră pentru fasciculul laser, iar **7** este un
reper pentru un șurub de prindere M6 din teflon. Execuția pieselor componente ale celulei
11 electrochimice se realizează cu o precizie de o sutime de micron, la dimensiuni ale compo-
nentelor de ordinul milimetrilor.

13 Analiza calității depunerii electrochimice se bazează pe metoda de studiu al generării
armonicii a doua (SHG). Fenomenul are loc la suprafață, prin participarea unui fascicul laser
15 coerent și prezintă un puternic caracter direcțional, drept care poate fi utilizat ca metodă
nedistructivă [Yong Qiang An, *Spectroscopic Studies of Optical Second-Harmonic*
17 *Generation from Si(001) Surfaces*, Thesis-Doctor of Philosophy-University of Colorado,
Department of Physics, 2003]. Fenomenul se bazează pe principiul că un proces optic
19 neliniar de ordinul al doilea se manifestă de preferință la interfețe unde simetria mediului este
întreruptă și în interacția sa cu mediul, fasciculul laser induce o polarizare neliniară de
21 frecvență dublă față de cea incidentă.

Înregistrarea semnalului de armonica a doua este destul de greoaie, datorită, pe de
23 o parte, faptului că timpul în care acesta trebuie achiziționat este extrem de scurt, de ordinul
nanosecundelor, de aceeași durată cu a pulsului laser care excită proba, și pe de altă parte,
25 pentru că este un semnal destul de mic. Trebuie de altfel determinat raportul dintre energia
radiației cu frecvență dublă față de cea incidentă și energia radiației incidente. Aceste
27 măsurători au caracteristic o intensitate de semnal mică și un timp de achiziție scurt.

RO 125340 B1

Revendicare

1

Celulă electrochimică etanșă, pentru măsurători optice la interfețe solid-lichid, folosită în tehnica EC-ALE, **caracterizată prin aceea că**, pentru obținerea de depuneri electrochimice de straturi epitaxiale în condiții subpotențiale, este realizată dintr-un corp (1) din teflon, de formă cilindrică, având niște elemente de îmbinare de tip șuruburi (7), tot din teflon, astfel încât celula este etanșă și permite practicarea de ferestre pentru introducerea unui electrod de lucru (2), unui electrod de referință și unui contraelectrod, susținuți de niște portelectrozi (3), de asemenea din teflon, și practicarea a două ferestre din cuarț (4), montate etanș prin niște monturi (8) din teflon, necesare pentru introducerea și extragerea unui fascicul laser (5), care permite măsurarea *in situ* a straturilor subțiri depuse electrochimic, prin fenomenul de generare a armoniciei a doua la interfața solid-lichid, teflonul asigurând amplasarea cu precizie a celor două ferestre (4), încât să formeze un unghi de 90° între ele și câte un unghi de 135° cu fereastra electrodului de lucru (2), asigurând astfel unghiul necesar fascicului laser și etanșeitățile necesare la oxigen, pentru soluția electrochimică, precum și posibilitatea barbotării unui gaz inert, piesele componente ale celulei fiind realizate cu precizie de o sutime de micron.

17

(51) Int.Cl.

H01L 21/205 (2006.01);

H01L 21/203 (2006.01);

C30B 23/02 (2006.01)

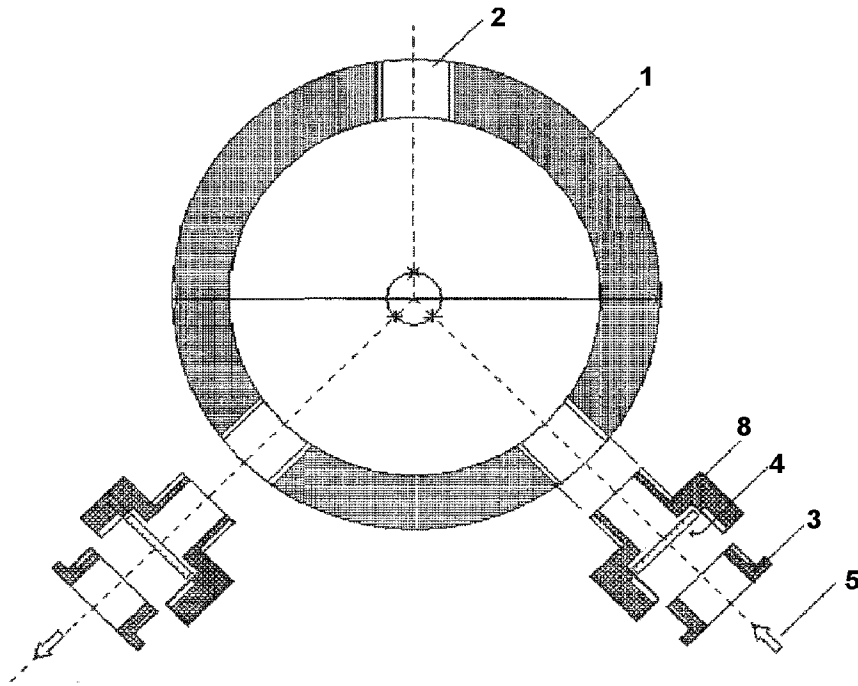


Fig. 1

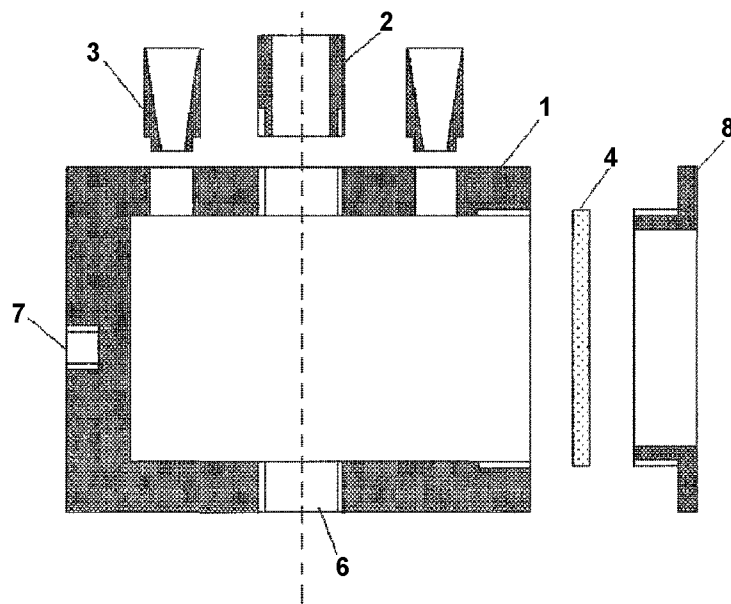


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 86/2012