



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00501

(22) Data de depozit: 24.05.2011

(41) Data publicării cererii:  
28.12.2012 BOPI nr. 12/2012

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• COTÎRLAN-SIMIONIUC COSTEL,  
CALEA FERENTARI NR. 72, BL.7C, SC. B,  
AP. 13, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• LĂZĂRESCU MIHAIL FLORIN,  
STR. TG. NEAMȚ NR. 24, BL. TO28,  
AP. 16, BUCUREȘTI, B, RO

(54) METODĂ ȘI DISPOZITIV DE MĂSURARE A  
PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI  
DEPUSE PE SUPRAFEȚE SAU INTERFEȚE CU REFLEXIE  
TOTALĂ INTERNĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă și la un dispozitiv de măsurare a proprietăților optice ale straturilor subțiri depuse pe suprafețe sau interfețe cu reflexie totală internă. Metoda conform invenției, denumită spectroscopie de absorbție cu cavitate rezonantă în undă evanescentă, cu rezolvare unghiulară, constă din măsurarea pierderilor optice dintr-o cavitate rezonantă, pentru spectroscopie de absorbție, prin evaluarea contribuției diferitelor regiuni din câmpul unei unde evanescente, în funcție de unghiul de incidență al unei radiații laser pe suprafața plană cu reflexie internă totală a unei prisme semicilindrice, și în funcție de puterea laser injectată în cavitatea rezonantă. Dispozitivul pentru aplicarea metodei conform invenției este alcătuit dintr-o prismă de forma unui semicilindru, cu acoperire anti-reflex pe suprafața cilindrică, pentru domeniul lungimilor de undă de interes, plasată între două oglinzi concave cu înaltă reflectivitate, ale unei cavități rezonante, dintr-o sursă de radiație laser incidentă pe suprafața plană a prisme semicilindrice, și dintr-un detector PMT.

Revendicări: 1  
Figuri: 2

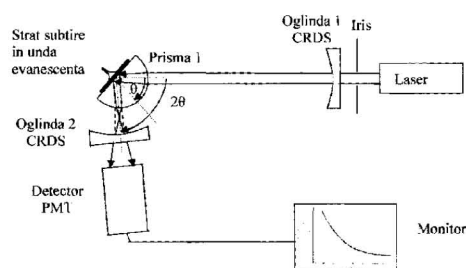
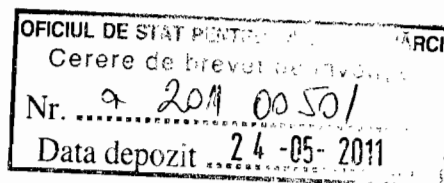


Fig. 2





## METODA SI DISPOZITIV DE MASURARE A PROPRIETATILOR OPTICE ALE STRATURILOR SUBTIRI DEPUSE PE SUPRAFETE SAU INTERFETE CU REFLEXIE TOTALA INTERNA

Prezenta inventie se refera la o metoda si un dispozitiv de masurare a proprietatilor de absorbtie/imprastiere a radiatiei din domeniul UV-VIS-IR in straturile subtiri depuse pe suprafete optice, prin adaptarea unei cavitati rezonante pentru spectroscopia de absorbtie in unda evanescenta.

Straturile subtiri fac obiectul unui studiu intens legat de proprietatile de modulare ale marimilor fizice care intervin in fenomene specifice la suprafetele/interfetele unui solid cu mediul extern. Proprietatile prezentate de o suprafata sunt determinate in mare parte de grosimea, indicele de refractie si coeficientul de absorbtie proprii straturilor depuse pe acea suprafata.

Compozitia straturilor de suprafata poate fi in mod semnificativ diferita de cea a materialului masiv si in consecinta poate avea proprietati substantial diferite.

Fenomene fizice importante precum modularea optica prin reflexie, refractie, difractie, interferenta, polarizare sau variatia sensibilitatii unor parametri la factori de mediu, sunt fenomene de suprafata sau interfata. Proprietatile optice si electronice ale suprafetelor si interfetelor joaca un rol principal in performantele dispozitivelor optoelectronice.

In cazul suprafetelor optice, cresterea straturilor subtiri dielectrice sau nanostructurate de calitate inalta este esentiala pentru fabricarea modulatorilor optici, senzorilor sau emitorilor de radiatie electromagnetica coerenta.

In particular, monitorizarea *in-situ* a cresterii straturilor subtiri pe suprafete optice duce la obtinerea de dispozitive fiabile cu grosimi ale suprastraturilor de la 0,1 nm la sute de nm<sup>1</sup>.

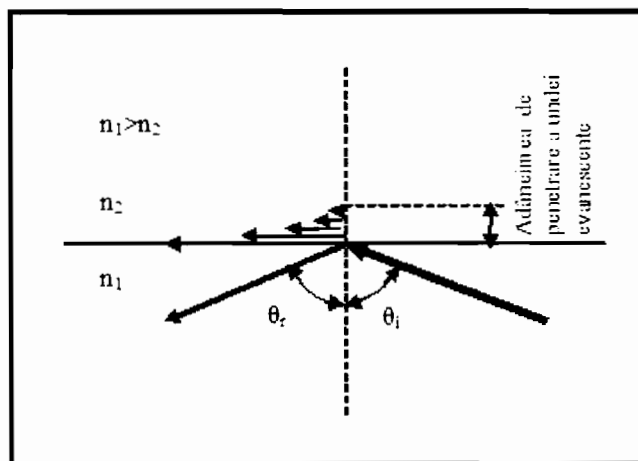
Avantajele monitorizarii *in-situ* sunt compatibilitatea cu tehnologia de realizare a dispozitivelor optoelectronice si fabricarea in serie mare.

Prezenta inventie foloseste o prisma de forma unui semicilindru, cu acoperire antireflex pe suprafata cilindrica pentru domeniul lungimilor de unda de interes, plasata intre oglinzile concave cu inalta reflectivitate ( $R > 99,99\%$ ) ale unei cavitati rezonante. O astfel de cavitate delimitata de oglinzi cu inalta reflectivitate este specifica spectroscopiei de absorbtie cu cavitate rezonanta (CRDS) si este selectiva in frecventa.

Insa, daca la cel putin o suprafata din cavitate apare fenomenul de reflexie interna totala (RIT), ca in Fig.1, si aceasta suprafata este accesibila pentru studii diferitelor fenomene fizico-chimice sau interactiuni la interfata in campul unde evanescente (EW), atunci metoda este cunoscuta ca spectroscopie de absorbtie cu cavitate rezonanta in unda evanescenta (EW-CRDS). Conditiiile pentru functionarea si stabilitatea unui rezonator cu unda evanescenta au fost tratate in extenso in <sup>2</sup>.

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie

Drd. Cotirlan-Simioniuc Costel



**Fig. 1** În condițiile reflexiei totale interne (RIT) la interfata solid ( $n_1$ )/lichid( $n_2$ ) sau solid( $n_1$ )/strat subtire depus( $n_2$ ), unghiul de refracție este de  $90^\circ$ , iar unda refractată se propagă sau este ghidată în planul suprafeței, atenuându-se exponențial cu adâncimea de pătrundere în mediul 2.

În cazul RIT la interfata apare o unda staționară, deoarece câmpul electromagnetic nu se poate anula brusc în mediul 2. Unda care se atenuează exponențial cu distanța de la interfata, în mediul cu indicele de refracție  $n_2$ , se numește unda evanescentă (EW).

Dispozitivul propus în Fig.2 introduce posibilitatea variației în jurul valorii critice specifice RIT a unghiului de incidență a radiației laser pe suprafața plană a semicilindrului, cu păstrarea rezonanțelor cavității.

Se pot studia absorbțiile în câmpul EW la variația unghiului de incidență odată cu discriminarea între contribuțiile diferitelor fenomene de interfata în bilanțul total al pierderilor cavității rezonante din ecuația timpului de viață al fotonilor într-o cavitate rezonantă cu o suprafață cu reflexie internă totală<sup>2</sup>:

$$\tau(\omega) = \frac{t_r}{L_{volum} + L_{supraf} + L_{diffr} + L_{FTR} + L_{nspec} + \sum_i \sigma_i(\omega) \int_0^d N_i(\xi) d\xi} \quad (1)$$

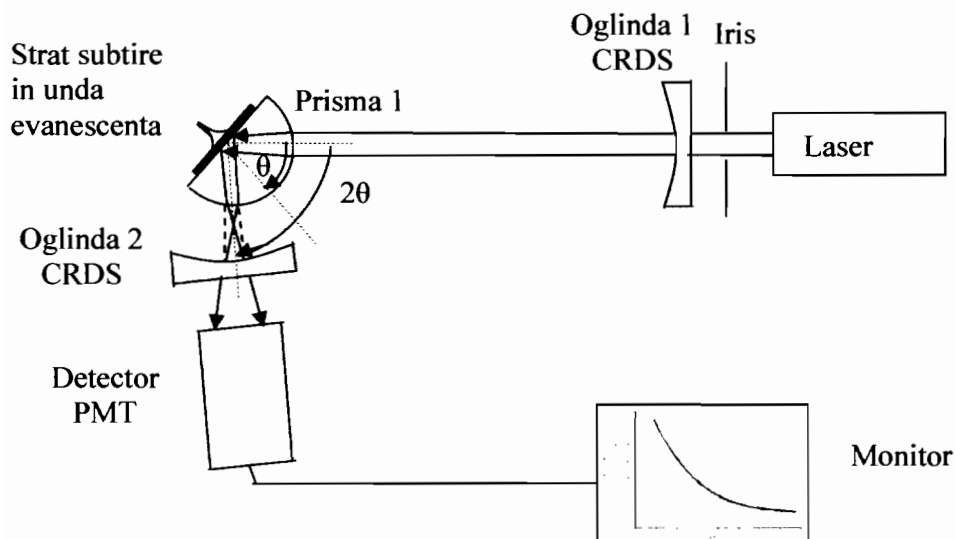
unde pierderile totale ale cavității au fost exprimate prin suma termenilor  $L_i$ , cu  $i=volum, supraf, difr, FTR, nspec$ , respectiv pierderi în volumul rezonatorului, pierderi la suprafețe, pierderi prin difracție, pierderi la cuplarea radiației laser la intrarea/iesirea din cavitate, pierderi prin efecte nespeculare și pierderile specifice mediului analizat introdus în EW, cu  $\sigma_i$  secțiunea transversală de absorbție a moleculelor din stratul subtire în EW,  $N_i$  densitatea moleculelor mediului absorbant introdus în EW și  $d$  adâncimea efectivă de esanționare pentru unda evanescentă.

Optimizarea rezonatorului se realizează prin minimizarea pierderilor intrinseci, deci fără mediul absorbant în EW, pentru obținerea unui timp de viață suficient de lung în condițiile acurateții maxime de digitizare.

Director General INCDFM

Dr. Lucian Pintilie

Drd. Cotirlan-Simionjuc Costel



**Fig.2** Dispozitivul pentru AREW-CRDS

Semicilindrul se rotește cu  $\theta$ , iar bratul pe care se afla oglinda 2 CRDS împreună cu detectorul se rotește cu  $2\theta$  în același timp, ca și la un elipsometru.

Cresterea mării cavității dincolo de punctul în care se obține un timp de viață suficient de lung pentru digitizare precisă va avea drept efect o scădere a sensibilității. În mod clar, o creștere în transmisia mediului din cavitate va permite o limită de detecție mai scăzută. În vizibil și infraroșul apropiat, cuarțul pentru fibre optice și anumite sticle din borosilicați au o atenuare de 20 dB/km (46 ppm/cm) sau mai puțin. Când atenuarea în volum este suficient de mică (~500 ppm/trecere), pierderile prin împrăștiere pe suprafață pot deveni semnificative.

Aceste pierderi depind de rugozitatea suprafețelor. Tehnicile de polisare optică utilizate în mod curent și procedurile de metrologie a suprafețelor permit fabricarea în mod curent a suprafețelor ultranetede cu o rugozitate de ~0,05 nm RMS<sup>3</sup>. Atunci pierderile prin împrăștiere pot fi reduse sub 5 ppm la un singur parcurs circular închis într-un rezonator patră din cuarț, la operarea cu lungimea de undă de 600 nm, sub unghiul de incidență de 45° pe fețele rezonatorului.

Dependența puternică de unghiul de incidență a pierderilor de suprafață pe parcursul circular are drept rezultat o reducere a pierderilor prin împrăștiere pe suprafață pentru rezonatorii cu mai multe fețe, cu unghiuri de incidență mai mari, în ciuda numărului mai mare de reflexii interne.

Totusi, reducerea pierderilor prin împrăștiere pe suprafață odată cu creșterea unghiului de incidență este contrabalansată de creșterea pierderilor prin difracție la aperturi.

Modurile stabile în rezonatorii monolitici cu reflexie internă totală apar atunci când unghiul de incidență al fasciculului central depășește unghiul critic:

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie

Drd. Cotirlan-Simioniuc Costel

$$\theta_c = \arcsin(n_2 / n_1) \text{ (grd)} \quad (2)$$

unde:  $n_1$  este mediul prisme, iar  $n_2$  este mediul extern.

Pentru interfata sticla BK7/aer, BK7 avand indicele de refractie  $n_1=1,5168$ , se obtine un unghi critic  $\theta_c=41,2^\circ$ . Deci, pentru unghiuri de incidenta mai mari de  $41,2^\circ$  pe aceasta interfata apare fenomenul de reflexie interna totala.

Prin urmare, exista un set discret de unghiuri de incidenta permise, pentru o anumita discontinuitate data de diferenta dintre indicii de refractie  $n_1$  si  $n_2$ .

Unghiul de incidenta cel mai apropiat de unghiul critic va furniza sensibilitatea maxima.

Adancimea de penetrare a unei evanescente in mediul cu indice de refractie mai mic ( $n_2$ ) este:

$$\delta = \frac{\lambda_0}{4\pi n_2} \frac{1}{\sqrt{(\sin \theta_1 / \sin \theta_c)^2 - 1}} \quad (3)$$

unde:  $\lambda_0$  este lungimea de unda incidenta,  $\theta_1$  este unghiul de incidenta mai mare decat  $\theta_c$  in mediul cu indicele de refractie  $n_1$ ,  $\theta_c$  fiind valoarea critica a unghiului  $\theta$  la care apare reflexia interna totala (RIT). Adancimea de patrundere este dependenta de polarizarea luminii incidente si scade cu cresterea lui  $\theta_1$ . La unghiul de incidenta critic  $\theta_c$ , adancimea de penetrare a unei evanescente tinde catre infinit, dar prin definitie este luata in considerare valoarea la care intensitatea EW scade la  $1/e$  (37%) din intensitatea maxima de la interfata.

Variatia unghiului de incidenta a radiatiei laser in vecinatatea  $\theta_c$  la interfata permite un control al adancimii de penetrare a unei evanescente in mediul  $n_2$ , ale carui proprietati optice sunt explorate.

Practic, se poate lucra pana la un prag de detectie aflat la o lungime de unda de interfata. Ca exemplu, pragul de detectie este 400 nm, pentru  $\lambda=405$  nm,  $n_1=1,518$ ,  $n_2=1,33$  si  $\theta_c=61,2^\circ$ <sup>4</sup>. Discutia anterioara este valabila daca mediul in care se propaga unda evanescenta nu contine absorbanti sau/si centri de imprastiere in concentratie mare, conductori electrici sau straturi cu indici de refractie care nu se adapteaza la conditiile RIT. Prezenta absorbantilor perturba unda evanescenta si liniaritatea dintre concentratia de suprafata a absorbantului si fluorescenta observata<sup>5</sup>. Efectul este similar unui „filtru intern” in fluorimetria conventionala, in care o concentratie mare de fluorofor atenuaza lumina incidenta.

Totusi, RIT nu este afectata de filmele depuse care sunt relativ subtiri fata de lungimea de atenuare a unei evanescente, indiferent de indicele de refractie al filmului. Atunci cel mai simplu rezonator care admite oscilatia modurilor stabile in vid poate fi utilizat pentru diagnosticul filmelor depuse.

Distinct de efectul absorbantilor, prezenta unui strat intermediar de material dielectric omogen de indice de refractie neadaptat conditiei (2), depus pe suprafata cu RIT, in mod clar afecteaza intensitatea EW si distanta de atenuare caracteristica.

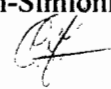
RIT ar putea sa apara chiar la interfata dintre stratul intermediar si mediul extern cu indice de refractie scazut (aer, vid, mediu lichid sau solid). Indiferent de

Director General INCDFM

Dr.Lucian Pintilie



Drd. Cotirlan-Simioniuc Costel



indicii de refractie, straturile intermediare nu pot impiedica RIT la unele interfete din sistem, daca RIT apare si fara aceste straturi intermediare. Microscopul cu camp intunecat introdus de E. J. Ambrose in 1961<sup>6</sup> se bazeaza pe EW imprastiata pentru examinarea culturilor celulare crescute pe un substrat si de asemenea constituie baza membranelor fotoreceptoare atasate fibrelor optice.

Aceasta metoda, care da posibilitatea de a investiga proprietatile de absorbtie/polarizare/fluorescenta ale straturilor subtiri in corelatie cu adancimea de patrundere a EW in mediul cu indice de refractie mai mic, adancime corelata cu unghiul de incidenta pe suprafata cu RIT, se poate numi spectroscopie cu cavitate rezonanta in unda evanescenta cu rezolvare unghiulara (Angle-Resolved Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy: AREW-CRDS).

Prin aceasta variatie a unghiului se pot studia conform<sup>5</sup>:

- proprietatile de absorbtie/polarizare/fluorescenta ale stratului subtire, dupa ce se elimina contributiile intrinseci ale cavitatii rezonante;
- dependenta de unghiul de incidenta  $\theta$  a pierderilor cavitatii;
- contributia la bilantul pierderilor cavitatii rezonante a pierderilor introduse de diferite regiuni din campul undeii evanescente;
- concentratia centrilor de absorbtie sau moleculelor absorbante in stratul subtire, daca se cunoaste sectiunea transversala de absorbtie<sup>7</sup>:

$$C = \frac{\alpha}{\sigma} \text{ (molecule/cm}^3 \text{ sau ppm)} \quad (4)$$

unde:  $\alpha$  este coeficientul de absorbtie inregistrat pentru stratul subtire,  $\sigma$  sectiunea transversala de absorbtie a moleculelor din stratul subtire. Daca se pot evalua suficient de precis, prin alte metode fizice, masa materialului depus si aria stratului subtire pe substratul optic, atunci se poate calcula grosimea stratului depus pe suprafata optica.

Avantajul major al configuratiei introduse este ca la variatia unghiului de incidenta a radiatiei pe suprafata RIT, se pastreaza incidenta normala a axei fasciculului laser pe suprafata semicilindrica si se micsoreaza pierderile cavitatii prin reflexiile pe interfetele intracavitare.

Totusi, sunt cateva considerente de proiectare de care trebuie sa se tina cont:

-sectiunea transversala (dimensiunea si forma) si divergenta fasciculului laser. Cu cat sectiunea fasciculului laser e mai mica, forma mai circulara si divergenta mai mica, cu atat suntem mai aproape de cazul ideal, pierderile prin reflexie la interfete/dioptrii sunt mai mici, alinierea e mai usoara si masurarile mai precise.

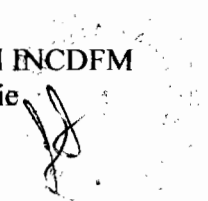
-raza (razele dioptrilor de intrare/iesire) si indicele de refractie al prisme.

Daca razele dioptrilor sunt mai mari, pierderile prin reflexie la dioptrii sunt mai mici, insa se restrange posibilitatea de a modifica unghiul  $\theta$  intr-un domeniu mai larg. Razele trebuie corelate cu indicele de refractie al prisme.

-distanțele la care sunt plasate cele doua oglinzi ale cavitatii rezonante fata de suprafata RIT.

Prisma modifica dimensiunea transversala a fasciculului pe o singura axa.

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Drd. Cotirlan-Simionjuc Costel



Atunci va trebuie aleasa o distanta intre prisma si oglinda de iesire, astfel incat sectiunea fascicului sa fie aproape identica cu cea de intrare.

Adancimea de patrundere a unei evanescente poate fi modificata si prin variatia puterii laser pentru pompajul cavitatii rezonante. Rezulta doua modalitati de investigare a proprietatilor de absorbtie ale mediului adiacent suprafetei RIT:

-prin variatia unghiului de incidenta. Se pot discrimina si efectele polarizarii fascicului laser;

-prin variatia puterii laser incidente. Se pot discrimina mai detaliat in adancime contributiile diferitelor regiuni din mediul adiacent suprafetei RIT.

Avantajele specifice metodei CRDS se regasesc si in acest caz al metodei AREW-CRDS:

- semnalul nu este afectat de fluctuatiile de intensitate ale sursei luminoase;
- masuratorile pot fi continuate si efectuate in timp real;
- este o tehnica cu autocalibrare, deci nu sunt necesare curbe de calibrare,
- daca sursa laser este de banda ingusta, atunci tehnica CRDS este si foarte selectiva;
- cavitata pentru probe, desi este mica, poate produce drumuri optice efective extrem de lungi, ducand la sensibilitati mari si limite de detectie foarte bune.

Drumul optic al radiatiei laser se extinde prin parcurgerea cavitatii rezonante in mod repetat pana la atenuarea finala, care rezulta in urma scaparii luminii din cavitate la fiecare incidenta pe oglinzile CRDS.

În cazul spectroscopiei clasice, drumul optic la o singura trecere a radiatiei luminoase prin proba este destul de scurt, de aici rezultand atenuarea slaba si fluctuatii mari in semnalul receptionat.

## Bibliografie

<sup>1</sup> A.C.R. Pipino, J.P.M.Hoefnagels, N.Watanabe, J. Chem. Phys. 120(6), 2004, 2879.

<sup>2</sup> A.C.R. Pipino, J.W. Hudgens, R.E.Huie, Rev. Sci. Instrum. 68(8), 1997, 2978-2988.

<sup>3</sup> A.C.R. Pipino, Phys. Rev. Lett, 83 (15), Oct.1999, 3093.

<sup>4</sup> M. Kramer, Photonik, 2, 2004, 42.

<sup>5</sup> D. Axelrod, T. P. Burghardt, N. L. Thompson, Ann. Rev. Biophys. Bioeng., 1984, 13, 247.

<sup>6</sup> <http://www.microscopyu.com/articles/stereomicroscopy/stereodarkfield.html>

<sup>7</sup> A. O'Keefe, O. Lee, American Laboratory, Dec.1989.

Director General INCDFM  
Dr.Lucian Pintilie



Drd. Cotirlan-Simioniuc Costel



**Tabel 1. Comparatie intre tehnicile ARXPS si AREW-CRDS utilizate in evaluarea proprietatilor straturilor subtiri depuse pe suprafete solide**

	<b>ARXPS</b>	<b>AREW-CRDS</b>
Variatia adancimii de patrundere in stratul de interfata analizat	Posibila cu variatia unghiului de take-off	Posibila cu variatia unghiului de incidenta la interfata $n_1/n_2$ , $n_1 > n_2$
Adancimea analizata	$\lambda_m < 50 \text{ \AA}$	De ordinul lungimii de unda (sute de nm)
Parametrii care influenteaza adancimea analizata	Unghiul de take-off, IMFP (drumul liber mediu intre doua ciocniri inelastice), energia de legatura (corespunzatoare orbitalului de pe care provine informatia), rugozitatea suprafetelor, concentratia atomica relativa a elementului analizat, sectiunea transversala de fotoionizare	Unghiul de incidenta, lungimea de unda, diferenta dintre indicii de refractie, rugozitatea suprafetelor, densitatea centrilor de absorbtie si imprastiere, sectiunea transversala de absorbtie
Analiza calitativa	Evidentierea prezentei elementelor simple sau in combinatii in spectrul inregistrat	Obtinerea spectrului de absorbtie
Analiza cantitativa	Concentratia atomica relativa	Masurarea coeficientului de absorbtie sau timpului de viata, concentratiei absolute sau grosimii stratului depus/adsorbit analizat

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Drd. Cotirlan-Simioniuc Costel





24-05-2011

## Revendicari

1. Metoda prezentata, denumita spectroscopia de absorbtie cu cavitate rezonanta in unda evanescenta cu rezolvare unghiulara (Angle Resolved Evanescent Wave-Cavity Ring Down Spectroscopy: AREW-CRDS), este prima propunere de masurare a pierderilor optice din cavitatea rezonanta pentru spectroscopie de absorbtie, prin evaluarea contributiilor diferitelor regiuni din campul unei evanescente in functie de unghiul de incidenta a radiatiei laser pe suprafata plana cu reflexie interna totala a unei prisme semicilindrice si in functie de puterea laser injectata in cavitatea rezonanta.

Adancimea de patrundere a unei evanescente este maxima la unghiul critic de reflexie interna totala. Teoretic tinde catre infinit la unghiul critic, dar in scopuri practice este considerata valoarea la care intensitatea unei evanescente scade la  $1/e$  din valoarea maxima, adica valoarea  $I_0$  de la interfata.

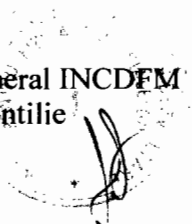
2. Dispozitivul utilizat pentru spectroscopia de absorbtie cu cavitate rezonanta in unda evanescenta cu rezolvare unghiulara (AREW-CRDS) permite masurarea pierderilor totale ale cavitatii, atunci cand unghiului de incidenta a pulsului laser variaza fata de normala la suprafata cu reflexie interna totala (RIT), pentru domeniul spectral si unghiular in care se mentine stabilitatea rezonatorului.

Pierderile prin absorbtie si imprastiere la interfata cu reflexie interna totala trebuie sa fie suficient de mici pentru a nu scoate sistemul din rezonanta.

3. Prin compararea cu rezultatele masurarilor efectuate cu alte metode, se pot evalua marimi fizice specifice straturilor subtiri, cu grosimi mai mici de o lungime de unda a radiatiei laser utilizate si se pot discrimina contributiile diferitelor mecanisme de pierderi din cavitatea rezonanta si de la interfata cu reflexie interna totala.

Pentru definirea domeniului de aplicatii, prezentam in tabelul 1 o comparatie intre caracteristicile metodei propuse AREW-CRDS si metodei spectroscopiei de fotoelectroni cu raze X cu rezolvare unghiulara (ARXPS).

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Drd. Cotirlan-Simioniuc Costel

