

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00553**

(22) Data de depozit: **15/09/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2023 BOPI nr. **3/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **TEODORESCU VALENTIN ȘERBAN,
STR. DOAMNA GHICA NR.8, BL.2, SC.E,
AP.180, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARALOIU VALENTIN-ADRIAN,
STR.STRUNGARILOR, NR.8, BL.V1, SC.2,
AP.69, GALAȚI, GL, RO;**
• **GHICA CORNELIU, STR. PRELUNGIREA
GHENCEA 94-100, BL.A3, AP.A3107,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ISTRATE COSMIN MARIAN,
STR.FLORILOR, NR.2, TĂTULEȘTI, OT, RO**

(54) **METODĂ RAPIDĂ NECONVENȚIONALĂ DE PREPARARE
A PROBELOR TEM DIN MATERIALELE OXIDICE,
COMPOSITE ȘI FILME SUBȚIRI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de preparare a probelor pentru microscopia electronică de transmisie (TEM). Metoda conform invenției constă în extracția unor fragmente micronice de pe suprafața materialului de analizat folosind un vârf de diamant imersat într-o picătură de apă distilată care zgârie suprafața materialului astfel încât microfragmentele rezultate sunt confinate în interiorul picăturii de apă de unde sunt colectate pe o grilă TEM cu substrat de carbon.

Revendicări: 3
Figuri: 8

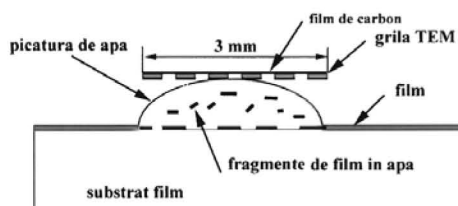


Fig. 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. *a 2021 0553*
Data depozit *15-09-2021*

RO 137340 A2

30

Titlu brevet

Metoda rapida neconventionala de preparare a probelor TEM din matrialele oxidice, composite si filme subtiri

Studiul structural al materialelor prin microscopie electronica de transmisie (TEM) se poate face numai daca se realizeaza probe subtiri, care sa fie transparente la fascicolul de electroni. In conditiile unor fascicole de electroni cu energia de 100 – 300keV (gama conventionala de energie pentru microscopie electronica de transmisie) , probele trebuie sa aiba grosimi in jur de 100-200 nm. Grosimea optima depinde de concentratia de atomi cu masa mare (Z mare) .In cazul studiilor structurale de inalta rezolutie,probele necesita grosimi de 10 – 20 nm.

Prepararea acestor probe este in prezent rezolvata pentru majoritatea tipurilor de materiale si necesita aparatura suplimentara si timp lung de preparare. Astfel, subtierea conventionala a materialelor se face prin: decupare, subtiere mecanica pina la 30 de micrometri si in final prin subtiere ionica sau FIB (focus ion beam – fascicol de ioni focalizati). Pentru materiale metalice se foloseste si subtierea electrochimica. Referinte adecvate pentru aceste metode se gasesc in toate tratatele de microscopie electronica de transmisie, din care citam unul din cele mai recente si complete [1].

Exista insa situatii in care sunt necesare date structurale rapide sau metodele conventionale nu pot fi aplicate sau nu dau rezultatele scontate, datorita modificarilor structurale ce pot apare in timpul prepararii probelor. Pe de alta parte aceste preparari conventionale sunt imposibil de efectuat in lipsa unor instalatii speciale (subtiere ionica sau FIB).

In prezent, exista o cerere mare de studiu structural pentru filme subtiri si materiale catalitice depuse pe diverse substraturi. In cazul filmelor subtiri se foloseste o metoda de preparare in sectiune (XTEM – cross section), care necesita aparatura de subtiere ionica sau FIB. In unele situatii, cind este necesara obtinerea rapida de date structurale (grosime film, date de difractie sau compozitie) se poate aplica metoda folosita de noi. Metoda a fost perfectionata si testata cu bune rezultate in mai multe situatii. Aplicatiile recente in cadrul proiectului MALASENT (proiect PN-III- nr: 46 PCCDI/2018) au condus la prezenta propunere de brevet.

Descrierea metodei.

Metoda de preparare se bazeaza pe obtinerea de fragmente microscopice din materialul de studiat prin folosirea unui virf de diamant. Functia de unghiul de zgiriere fata de suprafata de analizat, se obtin fragmente microscopice, care au margini in pana cu unghi mic si care sunt transparente la fascicolul electronic pe o arie sufficient de mare pentru a permite analiza TEM. Fragmentele micrometrice rezultate din zgirirea fina a suprafetei materialului (sau filmului subtire) sunt colectate pe grile TEM cu substrat de carbon, grile care sunt de obicei folosite in pregatirea probelor de pulberi. Tehnica de colectare pe grila de carbon este delicata si trebuie facuta in mod corect pentru obtinerea de rezultate bune, fara distrugerea filmului de carbon.

In figura 1 se exemplifica modul in care se realizeaza zgirirea suprafetei unui film subtire deasupra pe un substrat. Este important de subliniat ca actiunea trebuie facuta astfel incit sa nu se realizeze urme adanci, acestea trebuie sa fie abia vizibile. Virful de diamant trebuie sa fie ascutit si daca se poate cu un unghi mic.(60 de grade este optim). Un aspect particular al metodei este felul in care se face



zgirirea suprafeței analizate. Aceasta zgiriere de face cu virful de diamant imersat într-o picatura de apă distilată, așa cum se arată în figura 2.

De obicei, în cazul filmelor oxidice depuse pe sticlă, de exemplu filme de TiO_2 , acestea sunt mai dure decât sticlă și respectiv mai puțin dure față de diamant. Efectul atingerii unei astfel de suprafețe cu virful de diamant este asemănător cu ce face un spargător de gheață pe mare, adică se vor desprinde plachete micronice din filmul de TiO_2 , așa cum se exemplifică schematic în figura 1b. Majoritatea fragmentelor de film se desprind de la interfața cu substratul, dacă aderența filmului este slabă pe substrat. Obținem astfel fragmente micronice din film, care sunt transparente sau au margini transparente. Se pot realiza astfel imagini TEM și de difracție de electroni precum și analize EDX. De asemenea se poate determina grosimea filmului prin goniometrare în microscop.

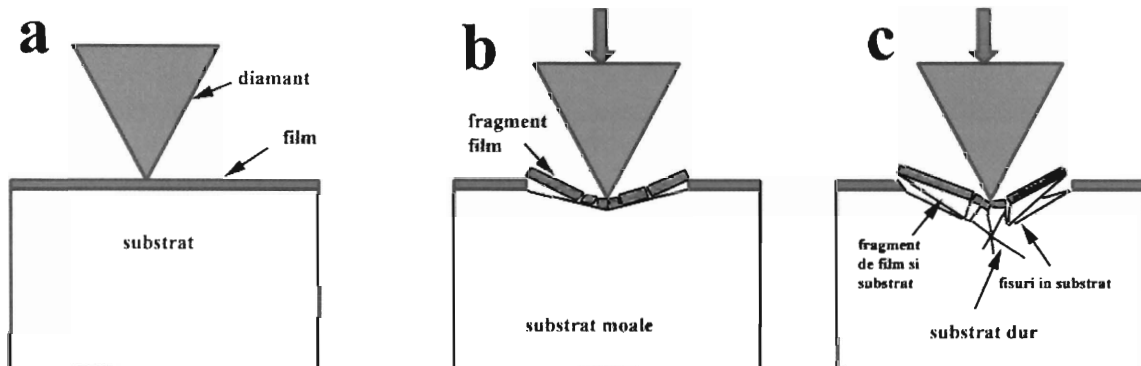


Figura 1. Schema în care acționează virful de diamant asupra probei de film subțire ce urmează a fi studiat. A- situația inițială înainte de zgiriere. B- situația în care se desprind fragmente de film de pe un substrat moale și filmul nu are o aderență mare la substrat, C – situația în care filmul este aderent la substrat și substratul este dur.

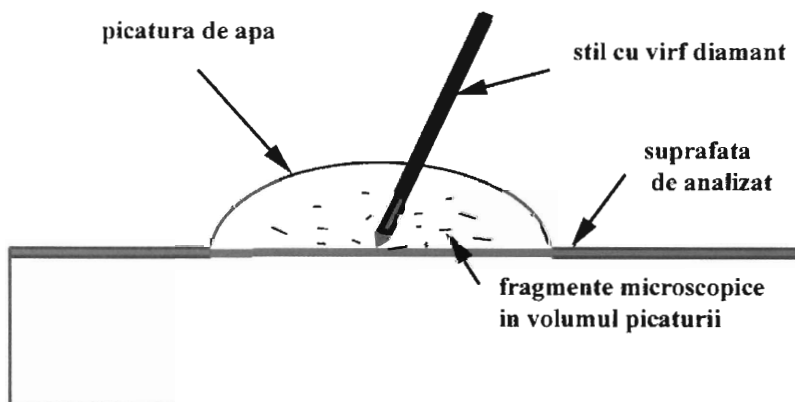


Figura 2. Modul în care se face zgirierea suprafeței analizate cu virful de diamant imersat în picatura de apă distilată. În unele situații este important și unghiul de atac al virfului de diamant cu suprafața materialului.



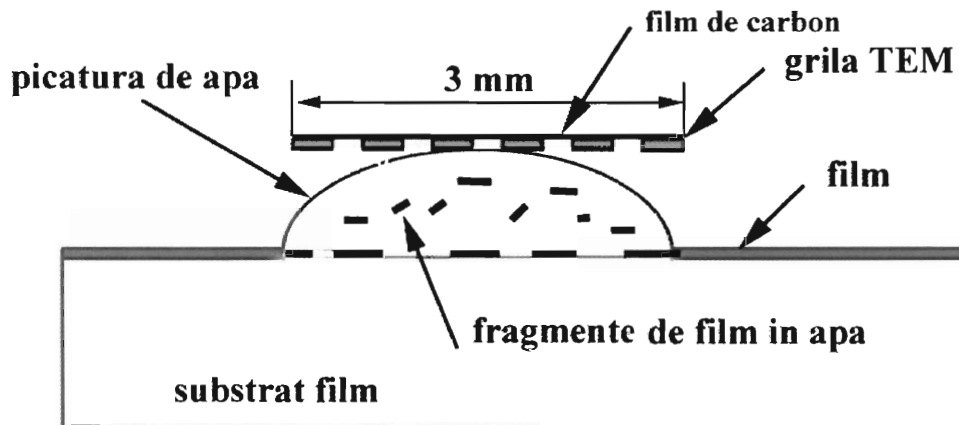


Figura 3. Modul in care se colecteaza fragmentele de film pe grila TEM, dupa ce suprafata probei a fost zgirata in interiorul unei picaturi de apa, depusa pe suprafata de analizat.

Modul in care se colecteaza microfragmente rezultate in urma actiunii de zgiriere este descris in figura 3. Metoda noastra foloseste zgiriera intr-o picatura de apa distilata depusa pe suprafata respectiva. Acest lucru asigura doua lucruri importante. Primul este ca microfragmente rezultate din zgiriere sunt confinate in interiorul picaturii de apa si al doilea este faptul ca ne ajuta sa colectam fragmentele pe grila, fara sa transferam picatura cu microfragmente pe grila TEM. Grila se poate azeza pe picatura cu pelicula de carbon in sus si se asteapta uscarea picaturii de apa. Este bine ca picatura de apa sa fie de 3-4 mm in diametru, lucru care depinde insa de modul cum interactioneaza apa cu suprafata respectiva. In unele situatii se poate folosi si o picatura de alcool, procesul de uscarea a picaturii cu microfragmente fiind mult mai rapid.

Figura 4 exemplifica modul cum apare pe grila un astfel de fragment de film subtire (Si-SiO_2) extras de pe un substrat de sticla [2]. In practica exista multe situatii in care filmul este mai putin dur decat substratul sau aderența filmului la substrat este puternica. In acest caz, fragmentele desprinse cuprind atat filmul cit si substratul. Analiza este usor de facut in microscop, datorita contrastului diferit dat de film si de substrat.

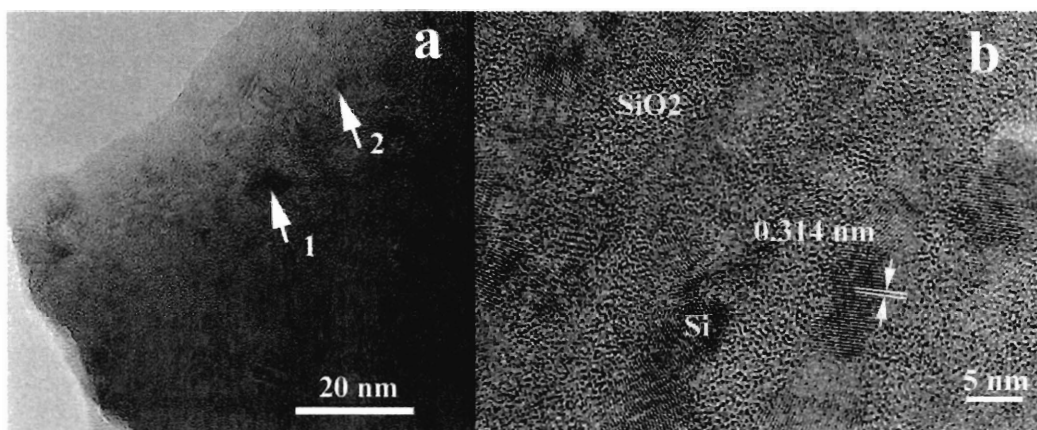


Figura 4. Imagini TEM si de inalta rezolutie (HRTEM) pe marginea unui microfragment extras dintr-un film de SiOx depus pe sticla, dupa tratamentul termic. In imaginea (a) se observa prezenta nanocristalelor de Si in matricea de SiO2, iar in imaginea de inalta rezolutie (b) se poate observa alternanta de zone amorse (SiO2) si zone cu nanocrstalite de Si unde se observa franjele planelor (111) ale siliciului cubic (0.314 nm)

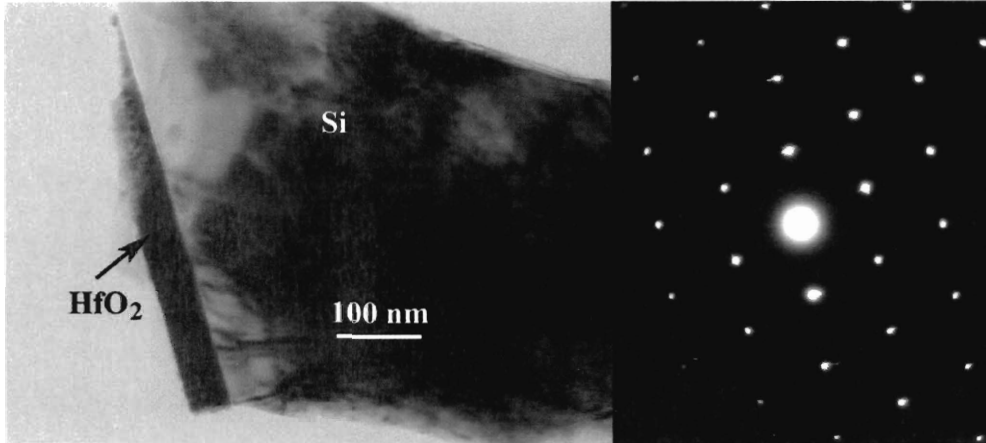


Figura 5 Film de HfO2 depus pe substrat de siliciu. Fragmentul a fost orientat in microscop astfel incit sa se obtina o imagine de difractie pe axul de zona <110> al siliciului, situatie in care se poate masura exact grosimea filmului de oxid de hafnium. [3]

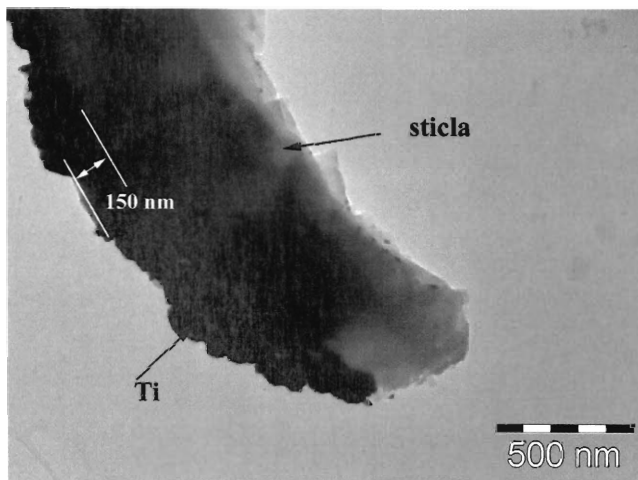


Figura 6. Fragment extras de pe suprafata unei probe de sticla pe care a fost depus un strat ceramic printr-o metoda de pulverizare. Stratul este granulat neuniform si cu o interfata complicata cu substratul de sticla. Proba nu se poate realiza usor prin mijloacele conventionale.

In figura 6 se observa date structurale de pe un strat ceramic pulveizat pe un substrat de sticla. Se poate aprecia morfologia, dar si grosimea filmului depus. Acest fel de proba este dificil sau imposibil de realizat conventional XTEM, si de obicei aceste depuneri sunt studiate prin microscopie scanning.

In cazul unor materiale catalitice (catalizatori pe support masiv), aplicarea metodei noastre poate produce fragmente de support catalytic cu particule metalice active catalytic.



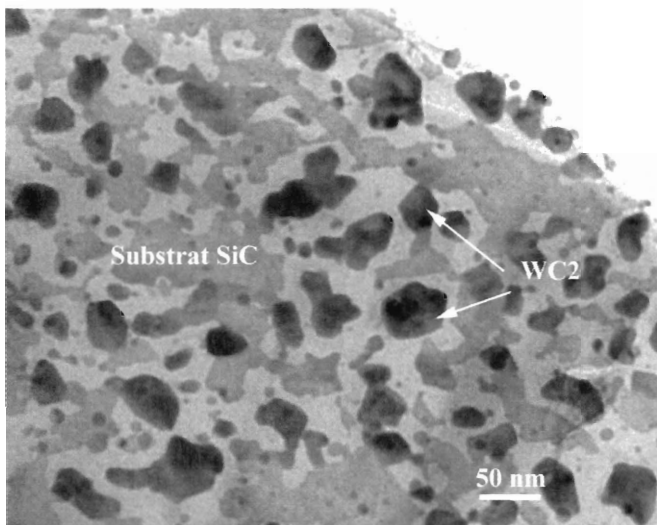


Figura 7. Fragment dintr-o proba de WC₂ depus pe un substrat se SiC monocristalin. Morfologia insulara de WC₂ este vizibila in contrastul Bragg. Proba se poate obtine relativ usor datorita efectelor de clivaj ce au loc la suprafata probei. (in planul hexagonal al substratului de SiC)

In figura 7 se exemplifica o situatie foarte favorabila pentru aplicarea acestei metode, respectiv atunci cind filmul este depus pe un material cu structura hexagonala sau care cliveaza lamellar. In acest caz se obtin fragmente lamelare subtiri , care prezinta suprafete transparente mari (peste un micron diametru), cu posibilitatea unor studii de difractie si de orientare usoara a fragmentelor in microscop.

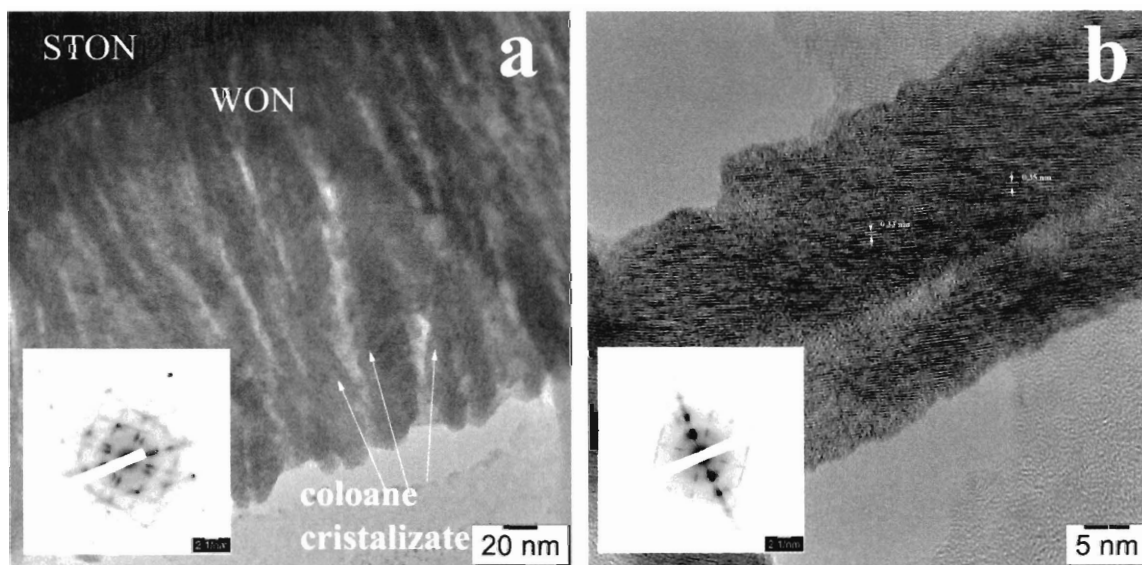


Figura 8. Comparatie intre o proba XTEM (a) realizata pe un strat subtire de WON depus pe STON, in care se observa structura columnara a filmului si (b) o imagine realizata pe o singura coloana cristalina de WON extrasa prin metoda expusa in brevet, care permite studiul structural al unei singure coloane cristaline, detasata prin clivaj pe interfata dintre coloanele adiacente din film.



Figura 8 prezinta o situatie, care nu se poate obtine decit prin metoda expusa de noi. Efectul de clivaj ce apare la interactia filmului cu virful de diamant, permite detasarea unei singure coloane, care se desprinde de celelalte pe interfata dintre ele. Imaginile de difractie inserate in figura indica clar faptul ca avem difractie de pe o singura coloana. Imaginea de inalta rezolutie (b) este mai clara fata de imaginea obtinuta de pe filmul subtiat ionic (a). Zonele amorfe, care apar in imaginea de HRTEM pe coloana detasata din film (figura 8b), nu sunt efectul subtierii ionice. Aceste zone amorfe apr in unele situatii in cazul prepararilor prin subtiere ionica. Aceste rezultate au fost obtinute in studiile realizate in cadrul proiectului MALASENT (proiect PN-III- nr 46 PCCDI 2018)

Concluzii

Metoda de preparare expusa a fost elaborata in laboratorul de TEM din INCDFM, testata in mai multe situatii, aplicata si perfectionata in cadrul proiectului MALASENT. Metoda prezentata este rapida, nu necesita echipamente suplimentare si poate furniza date structurale utile in analiza rapida a unor materiale si filme subtiri. Metoda este utila de asemenea in cazul in care metodele conventionale nu dau rezultatele asteptate sau nu pot fi aplicate, cum este cazul materialelor cu tensiuni superficiale mari. In cazul unor materiale care cliveaza usor pe unele interfete sau plane cristaline, metoda are avantaje evidente. De asemenea, metoda nu duce la modificarea sau amorfizarea unor zone din proba, cum este uneori cazul probelor TEM subtiate ionic.

Referinte

- [1]. David B. Williams , C.Barry Carter, "Transmission Electron Microscopy; A Textbook for Materials Science, Springer 2009 (second edition)
- [2]. . M.L.Ciurea, V.S.Teodorescu, V.Iancu, I.Baltog ,Electronic transport in Si-SiO2 nanocomposite film., Chemical Physics Letters 423(2006) 225-228
- [3]. V.S. Teodorescu, M.G. Blanchin, ,Fast and Simple Specimen Preparation for TEM Studies of Oxide Films Deposited on Silicon Wafers ,, Microscopy and Microanalysis, 15(1)15-19 , 2009



REVENDICARI

Aspectele tehnice revendicate in cadrul propunerii de brevet cu titlul:

Metoda rapida neconventionala de preparare a probelor TEM din matrialele oxidice, composite si filme subtiri

1. Dimensiunea picaturii de apa in care se face zgirierea suprafetei
2. Informatia privitoare la modul in care se face zgirierea suprafetei, in sensul ca aceste zgirieturi trebui sa fie la limita de a fi vizibile optic.
3. Modul cum se face colectarea pe grila TEM



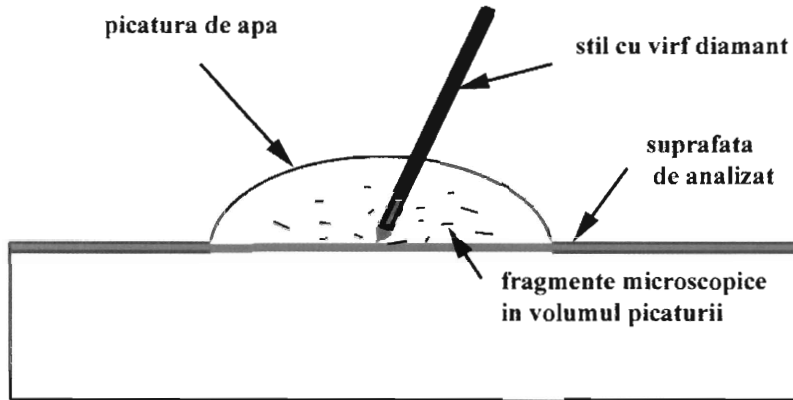


Figura 2. Modul in care se face zgirierea suprafetei analizate cu virful de diamant imersat in picatura de apa distilata.



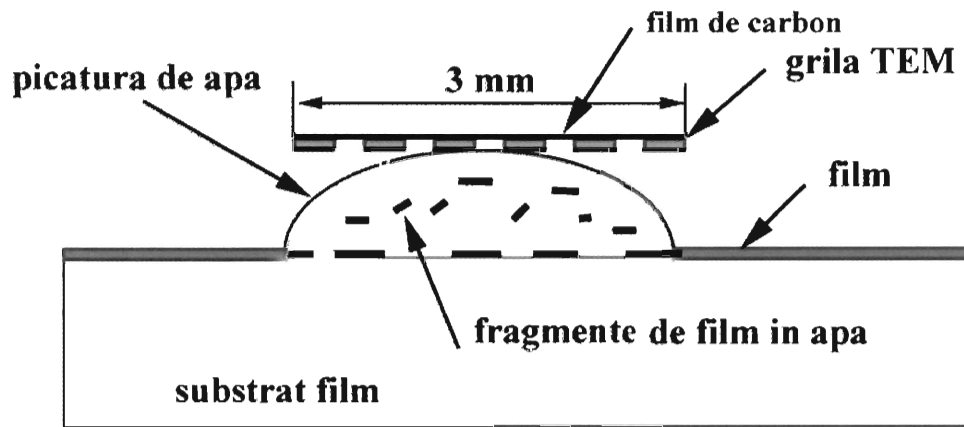


Figura 3. Modul in care se colecteaza micro-fragmentele de film pe grila TEM.

