

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00461**

(22) Data de depozit: **17/08/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2024** BOPI nr. **4/2024**

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

(72) Inventatori:  
• **KUNCSEER ANDREI CRISTIAN,  
STR.MĂRGEANULUI, NR.50, BL.M125,  
AP.30, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **KUNCSEER IOANA DORINA,  
STR.MĂRGEANULUI, NR.50, BL.M125,  
AP.30, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A HĂRȚILOR DE GROSIMI  
ÎNTR-O PROBĂ ANALIZATĂ PRIN MICROSCOPIE  
ELECTRONICĂ PRIN TRANSMISIE CU BALEIAJ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de cartografiere a grosimilor dintr-o probă analizată prin microscopie electronică prin transmisie cu baleiaj (STEM). Procedeu conform invenției constă în:

- obținerea a două imagini STEM, una la înclinare a probei de  $0^\circ$  și alta la înclinare cât mai apropiată de  $90^\circ$ ,
- obținerea, pe baza celor două imagini STEM, a două perechi constând din intensitatea nivelului de gri și grosime,
- calibrarea relației teoretice dintre intensitate și grosime folosind cele două perechi menționate anterior, și
- obținerea unei hărți a grosimilor pentru orice imagine STEM obținută în condiții similare.

Revendicări: 1

Figuri: 2

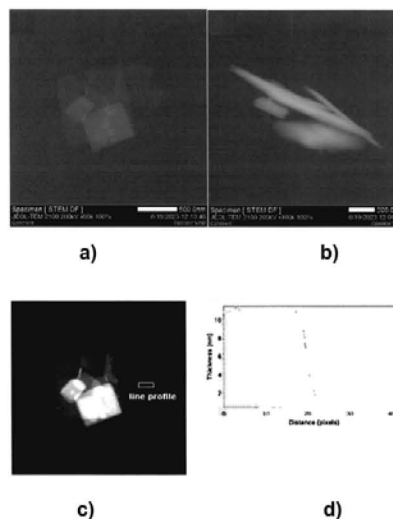


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	2023 00461
Data depozit .....	17-08-2023

## Descrierea invenției

Problematika determinării grosimii zonei investigate prin Microscopie Electronica de Transmisie (TEM) este importanta pentru o interpretare cat mai precisa a rezultatelor obtinute. Toate informatiile obtinute prin TEM sunt rezultatul interactiilor care au loc la trecerea fasciculului de electroni prin proba analizata. In urma diverselor tipuri de interactii electronii sunt imprastiati elastic si inelastic iar materialul sufera procese de excitare urmate de procese de dezexcitare radiativa si neradiativa. Modul in care diversele tipuri de interactii influenteaza fasciculul electronic analizat este legat de probabilitatile ca o anumita interactie sa aiba loc. Aceasta probabilitate poarte numele de sectiune eficace (a unui anumit tip de process/interactie).

Pentru a obtine o informatie cantitativa trebuie considerat numarul total de evenimente care determina aparitia variilor procese caracterizate prin sectiunea eficace corespunzatoare. Numarul total de evenimente este legat de numarul de electroni care strabat proba cat si de numarul de atomi din proba, aflati in zona de interactie a fasciculului electronic. Considerand intensitatea fasciculului electronic fixa, grosimea probei si densitatea acesteia sunt factorii determinanti ai numarului de evenimente de interactie cu o anumita sectiune eficace. In conditiile in care densitate probei este uniforma/cunoscuta, grosimea probei investigate devine un parametru esential pentru realizarea oricarui tip de analiza cantitativa prin microscopie electronica.

Exista metode consacrate pentru determinarea grosimii probei in zona investigata prin TEM. Astfel, in [M. Klinger et al, *Ultramicroscopy* 150, 88-95, 2015] este descrisa o metoda automatizata bazata pe procesarea difractogramelor obtinute in conditii de fascicul convergent (CBED). Aceasta metoda implica obtinerea CBED experimentale si compararea acesteia cu o serie de imagini CBED simulate pentru diverse grosimi. Sunt de mentionat doua dezavantaje semnificative ale acestei abordari: i) este limitata la probe destul de subtiri, pentru care se poate obtine CBED, ii) este nevoie de simulari CBED ceea ce implica o cunoastere completa a structurii cristalografice.

In [T.Malis, S.C. Cheng, R.F. Egerton, *J. of Electron Microscopy Technique*, 8(2), 193-200, 1988] este descrisa o metoda de determinarea a grosimii bazata pe exploatarea zonei de energie joasa a spectrului de electroni cu pierderi de energie (EELS). Si in acest caz sunt de mentionat doua dezavantaje semnificative: i) necesitatea unei infrastructuri experimentale complexe pentru realizarea de spectroscopie EELS si ii) interpretarea valorilor obtinute in



termini de grosimi absolute necesita cunoasterea unui parametru de material netrivial (drumul liber mediu al electronilor imprastiati inelastic).

Metoda consacrata de determinare directa a grosimii este tomografia cu electroni. Desi prin tomografia cu electroni se rezolva complet morfologia 3D, exista si in acest caz doua dezavantaje majore: i) complexitatea abordarii, ii) timpul necesar obtinerii informatiei. Astfel, pentru realizarea unor analize cantitative corecte prin tomografie cu electroni este nevoie de achizitia unei serii unghiulare de imagini cu un caracter exhaustiv (cat mai multe imagini intr-un interval unghiular cat mai mare) urmata de realizarea, vizualizarea si interpretarea reconstructiei 3D.

In raport cu abordarile prezentate anterior, metodologia propusa brevetarii prezinta urmatoarele avantaje:

- i) Nu necesita o cunoastere apriori a structurii materialului investigat
- ii) Nu necesita cunoasterea apriori a nici unui parametru de material, atata timp cat compozitia materialului este omogena
- iii) Functioneaza pentru o gama larga de grosimi. Practic poate fi aplicata pentru orice interval de grosimi care nu satureaza detectorul de electroni imprastiati.
- iv) Este o metoda rapida, cu o complexitate redusa care se bazeaza pe o calibrare initiala. Pentru calibrare este nevoie de obtinerea a doua imagini de microscopie electronica prin transmisie cu fascicul cu baleiaj (STEM) la o diferenta unghiulara cat mai aproape tehnic posibil de  $90^\circ$ .

Metodologia propusa se bazeaza pe atenuarea intensitatii semnalului STEM la trecerea printr-o proba de grosime  $t$  dupa o lege de forma  $I=I_0(1-\exp(-Q*t))$ , unde  $I$  reprezinta intensitatea fasciculului electronic detectat,  $I_0$  intensitatea fasciculului electronic incident iar  $Q$  sectiunea eficace totala de imprastiere [D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science, 2nd Edition, Springer, New York 2009*]. Prin achizitionarea a doua imagini STEM ideal reciproc perpendiculare se obtine o valoare  $I=I_1$  pentru o grosime  $t=t_2$  si o valoare  $I=I_2$  pentru o grosime  $t=t_1$ . Mai specific, nivelul local de gri  $I_1$  dintr-o imagine STEM este asociat unei grosimi  $t_2$  in imaginea obtinuta la inclinatie cat mai aproape de  $90^\circ$ . Reciproca este valabila, si anume nivelul local de gri  $I=I_2$  din imaginea obtinuta la inclinatie cat mai aproape de  $90^\circ$  corespunde grosimii  $t_1$  din imaginea obtinuta la inclinatie  $0^\circ$ . De asemenea, intensitatea semnalului  $I=I_0$  obtinut pentru o zona fara material este asociata unei grosimi  $t=0$ .



Pe baza valorilor obtinute din seria de 2 imagini se realizeaza o calibrare a intensitatii in functie de grosime pe baza relatiei  $I=I_0(1-\exp(-Q*t))$ . Calibrarea este valabila pentru orice imagine STEM obtinuta pe acelasi material in aceleasi conditii experimentale. Harta de grosimi reprezinta conversia intensitatilor din fiecare pixel al unei imagini STEM in grosimi (pe baza calibrarii initiale). In cazul in care imaginile achizitionate nu sunt reciproc perpendiculare, apare o eroare in determinarea grosimilor (cca 4% pentru 75°). Metodologia prezentata mai sus este implementata intr-un pachet software. Astfel, doua imagini STEM achizitionate la o inclinare a probei de 0° respectiv 90° sunt introduse in software. Pe baza celor doua imagini este selectata manual o pereche intensitate-grosime. Pe baza acestei selectii si pe baza conditiei de frontiera ( $I=I_0$  la  $t=0$ ) se obtine conversia imaginii obtinute la 0° in harta de grosimi.

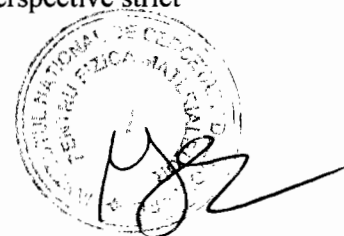
In continuare este prezentat un exemplu tipic de aplicare a metodologiei, in legatura si cu Fig1, Fig2.

**Exemplul1.** Aplicarea inventiei pe un sistem de titanat de bismut (BiT) cu morfologie tip placi.

Un sistem BiT a fost obtinut prin sinteza in faza solida la o temperatura de 800 °C. Folosind instrumentul JEOL2100 operat in mod STEM au fost obtinute 2 imagini tip camp-intunecat (DF) la o inclinare a probei de 0° respectiv 75° (Fig1a,b). Zonele marcate cu chenare rosii au fost folosite pentru calibrare. Harta de grosimi obtinuta folosind software dezvoltat pe baza metodologiei descrise mai sus este prezentata in Fig1c. Valorile absolute ale grosimilor din fiecare pixel sunt prezentate de valorile de gri din Fig1c. In Fig1d este prezentat un profil de linie al grosimilor (mediat pe directie verticala).

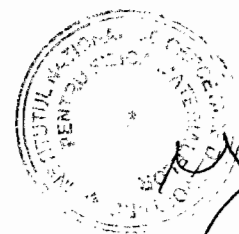
Rezultatele sunt comparate cu o tomografie de electroni obtinuta in aceeasi zona. Pentru realizarea tomogramei a fost achizitionata o serie unghiulara in domeniul (-65°, 65°) cu o discretizare de 1°. Seria a fost reconstruita folosind software disponibile gratuit precum Tomviz si Genfire [*Pryor, A., Yang, Y., Rana, A. et al. GENFIRE: A generalized Fourier iterative reconstruction algorithm for high-resolution 3D imaging. Sci Rep 7, 10409 (2017)*].

In zona in care profilul de linie a indicat o grosime in intervalul 10-11 nm, tomografia a indicat o grosime de 10.4 nm. Eroarea este foarte mica si este legata de faptul ca imaginile folosite in calibrarea metodologiei supuse brevetarii nu au fost obtinute din perspective strict ortogonale.



**Revendicari**

1. O noua metodologie pentru realizarea unei cartografieri a grosimilor dintr-o proba analizata prin Microscopie Electronica prin Transmisie cu Baleiaj, caracterizata prin urmatoarea succesiune de etape: i) obtinerea a 2 imagini STEM, una la inclinarea probei de  $0^\circ$  si alta la inclinarea cat mai apropiata tehnic posibil de  $90^\circ$ , ii) obtinerea pe baza celor 2 imagini a doua perechi (intensitate nivel gri, grosime), iii) calibrarea relatiei teoretice intre contrast STEM si grosime folosind cele doua perechi de puncte, iv) obtinerea de harti de grosime pentru orice imagine STEM obtinuta in conditii experimentale similare.



## Figuri

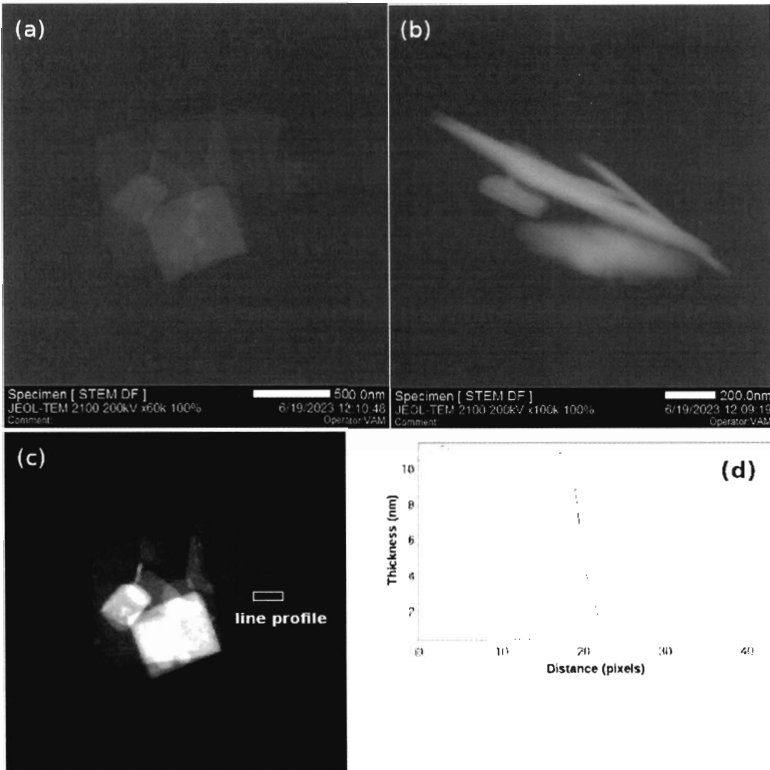


Fig1. Imagini STEM-DF obtinute la  $0^\circ$  (a) respectiv la  $75^\circ$  (b) pe un sistem tip BiT. Hata de grosimi obtinuta prin metodologia propusa (c) si profil de grosimi mediat pe directive verticala, asociat zonei marcate "line profile" (d). Zonele marcate in chenare rosii au fost folosite pentru calibrare

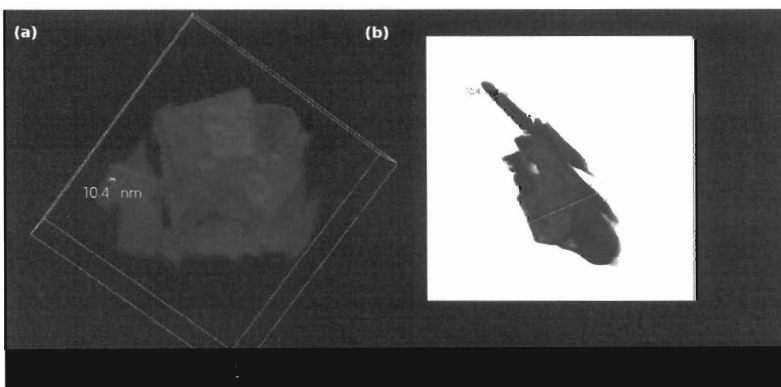


Fig2. Perspective 3D ale tomogramei de electroni obtinuta pe sistemul BiT analizat prin metodologia propusa.

