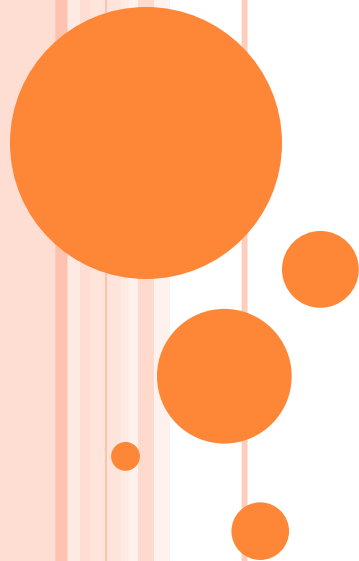


# Metode karakterizacije tankih filmova

prof.dr Vesna Paunović



# VRSTE FILMOVA

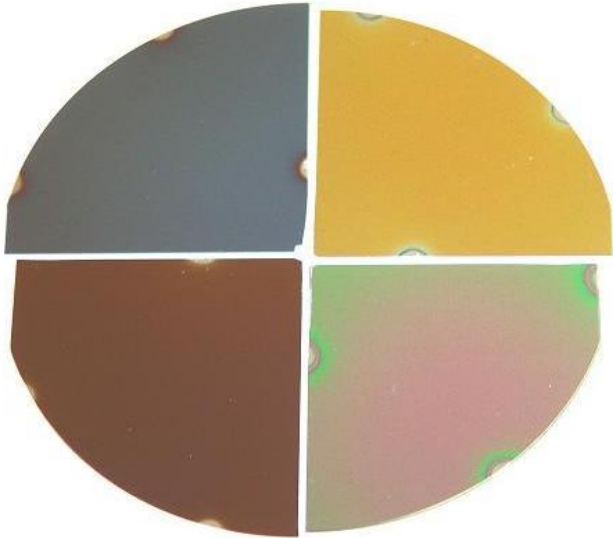
- Filmovi se mogu podeliti na **debele** i **tanke** filmove.
- Kada je debljina filma mnogo veća od rastojanja između susednih elemenata strukture, film se naziva **debelim**.
- Tanki filmovi - slojevi različitih provodnih ili izolacionih materijala deponovanih na poluprovodničku pločicu u cilju ostvarivanja određenih funkcija. “**Tankim**” se smatraju filmovi čija debljina ne prelazi  $1 \mu m$ ; svi ostali filmovi su “**debeli**”.

Tanki filmovi su razvrstani prema nameni tj. funkciji koju vrše:

- **filmovi za zaštitu (pasivizaciju) i maskiranje** ( $SiO_2$ , fosfor-silikatno staklo,  $Si_3N_4$ ,  $Si_xO_yN_z$ , amorfni Si, polisilicijum, silicidi, tvrdi metali);
- **filmovi kao izvori dopiranja** (bor-silikatno i fosfor-silikatno staklo,);
- **filmovi za povezivanje i kontakte** (Al, Au, Ti-Ni-Au, Al-Ti-Pt-Au, Au-Ti, Au-Cr,...);
- **filmovi za Schottky diode** (Al, W, Au, Pt, Pd, Mo, Ti, Ti-W, Au-Mo-Ti, ...).
- 



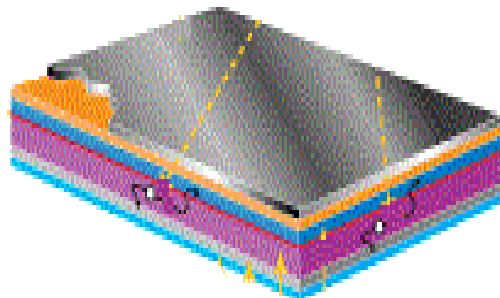
## ❖ TANKI FILMOVI



- Ako fotozapis nastaje samo na površini registrujućeg materijala ili ako je debljina filma dovoljno mala u odnosu na rastojanja između susjednih elemenata strukture, film se naziva **tankim**.
- Tanki filmovi poseduju niz interesantnih svojstava koja ih čine pogodnim za optičke i opto-elektronske primene.
- Optička karakterizacija tankih filmova omogućava određivanje niza parametara, kao što su: indeks prelamanja, širina optički zabranjene zone, optički aktivni defekti itd. i na taj način predstavlja značajno ispitivanje za mnoge aplikacije.
- Svaka karakterizacija, pogotovo optičkih parametara ovakvih sistema, značajna je za poboljšavanje tehnike dobijanja tankih filmova željenog kvaliteta, kao i za sagledavanje mogućnosti i granica praktičnih primena filmova ispitivanih karakteristika.



# ❖ METODE ZA DOBIJENJE TANKIH FILMOVA



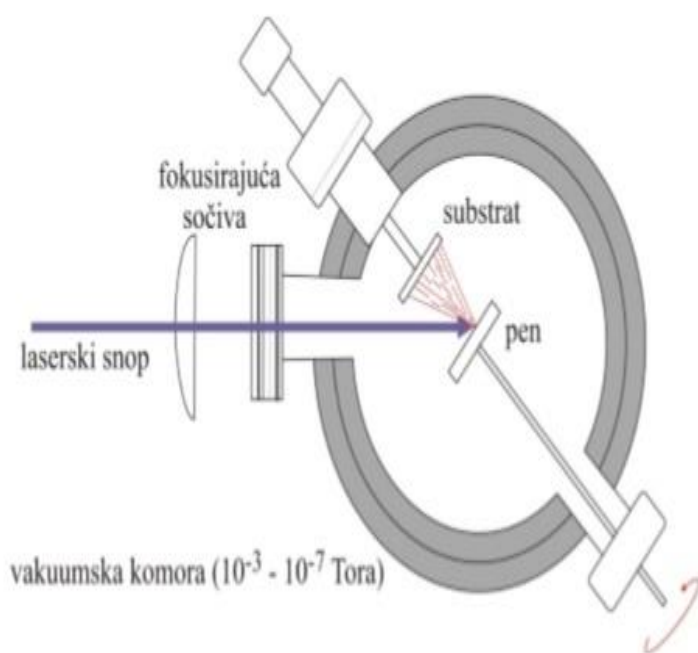
Presek tankog filma solarnog polikristalnog elementa.

Nekoliko najčešće primenjivanih metoda tankih filmova su:

- termičko ili lasersko isparavanje i kondenzovanje u vakuumu.
- katodno raspršivanje;
- taloženje iz gasne faze električnim tinjavim pražnjenjem
- hemijsko taloženje iz gasovite faze (CVD -Chemical Vapour Deposition) i LPCVD- plasma-enhanced MBE-Molecular beam epitaxy



# ❖ LASERSKO I TERMIČKO NAPARAVANJE U VAKUUMU



*Principijelna šema laserskog vakuum isparivača*



*Principijelna šema aparature za termičko isparavanja u vakuumu*



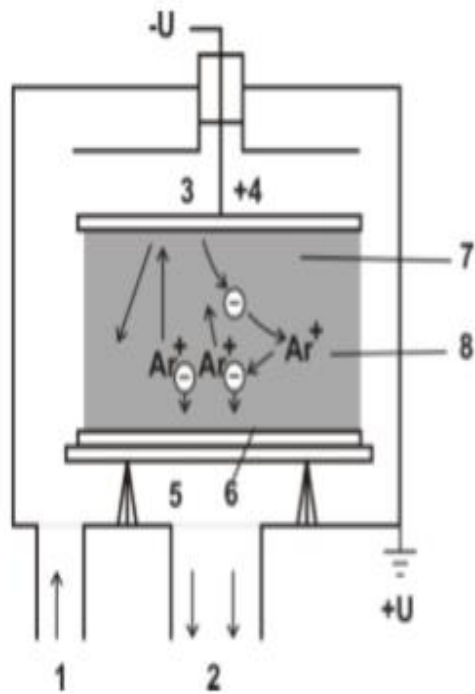
- Priprema tankih filmova termičkim ili laserskim vakuumskim napaivanjem se izvodi u specijalno konstruisanim isparivačima, pri čemu je u jednom slučaju prelazak polaznog uzorka iz kondenzovane faze u gasovitu obezbeđen klasičnim zagrevanjem, a u drugom, laserskim pobuđivanjem čestica.
- Nešto povoljniji rezultati se postižu primenom laserskog napaivanja. Naime, u tom procesu može se supstanca ispariti iz tačno definisane male količine uzorka uz postizanje visoke lokalne temperature isparavanja. Bitno je istaći i činjenicu da je u ovom slučaju manje izražen problem izbora materijala komore isparivača, odnosno njegovog uticaja na ispitivani sistem.
- Tehnika laserskog isparavanja materijala u vakuumu ima niz prednosti u poređenju sa drugim metodama. Naime, u ovakvoj postavci svi uređaji za zagrevanje se nalaze spolja, a sam pen sa uzorkom se uopšte ne zagreva.
- U cilju efikasnosti, veći broj meta - podloga raspoređuje se na rotacioni disk te se pri njegovom obrtanju istovremeno dobija nekoliko amorfni uzoraka u jednom radnom ciklusu.
- Prednost dobijanja filmova pomoću ovakvog isparivača je u tome što se može paralelno pripremiti više jednakih uzoraka da bi se potom iskoristili za različite analize.



# OSIBINE DOBIJENIH FILMOVA

- Fizičke osobine, fazni sastav i struktura tankih filmova zavise od tehnologije njihovog dobijanja, a posebno od temperature podloge na koju se supstanca taloži. Osnovni cilj je dobiti film čiji fazni sastav odgovara sastavu polaznog uzorka.
- Poznato je da se pri visokim temperaturama i različitim brzinama naparavanja mogu dobiti tanki filmovi bliski po sastavu višekomponentnom uzorku koji se isparava. Najčešće se metod vakuumskog naparavanja koristi za dobijanje filmova sa unapred zadatim parametrima. Ukoliko se radi o parametrima kao što su debljina ili površinska otpornost, dovoljno je odrediti momenat kada ta veličina dostiže zadatu vrednost i prekinuti proces isparavanja. Druge karakteristike kao što su gustina, specifična otpornost, mehanički naponi ili stepen kristalizacije, zavise od brzine taloženja na podlogu, te se u procesu dobijanja filma mora kontrolisati, pored debljine nataloženog materijala, i brzina isparavanja.
- Molekulski sastav para bitno utiče na strukturu kondenzata. U samom procesu naparavanja, masenom spektroskopijom se može kontrolisati sastav para.
- Posledica ovakvog procesa je nehomogen sastav filma po njegovoj debljini, pa je razvijen metod koji smanjuje potencijalnu nehomogenost – metod diskretnog termičkog isparavanja. Prilikom taloženja filmova pomoću ovog metoda supstanca se u isparivač dovodi neprekidno i to tako da prati brzinu isparavanja. Time se nehomogenost filma može javiti samo u predelu nekoliko monoatomskih slojeva.
- Filmovi koji se dobijaju ovom procedurom po pravilu su porozni imaju neravne tzv. pinholes površine (*eng. pinhole = rupa od čiode*) i u normalnim atmosferskim uslovima relativno brzo kristališu. Za primenu ove metode dobijanja tankih amorfnih filmova korisno je unapred znati temperaturu razmekšavanja i napon pare datog materijala, kako bi se radi dobijanja što kvalitetnijeg filma supstrat održavao na najvišoj mogućoj temperaturi, a brzina depozicije bila što manja

## ❖ METODA KATODNOG RASPRŠIVANJA



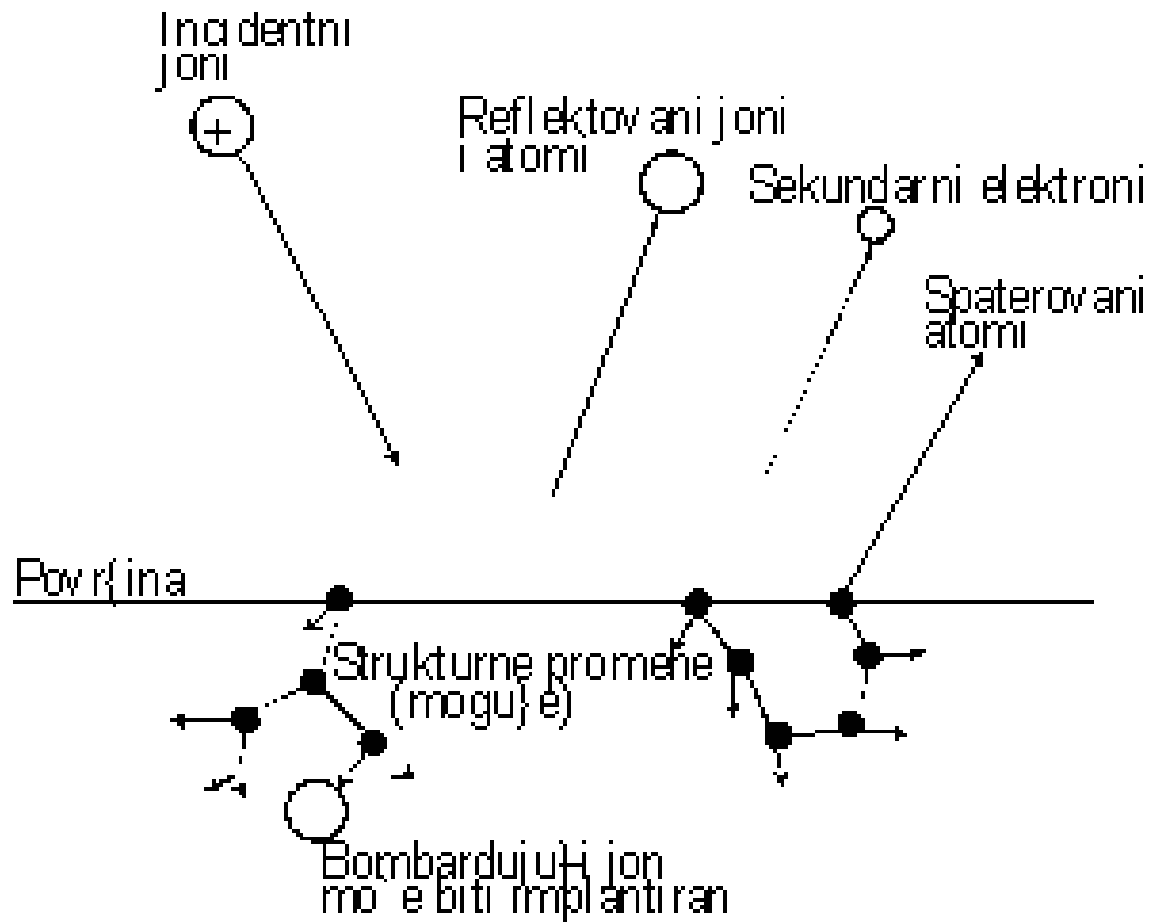
- 1-dovod gasa
- 2-izlaz ka pumpi
- 3-katoda
- 4-meta
- 5-anoda
- 6-nataloženi sloj
- 7-"tamni" katodni prostor
- 8-oblast pozitivnog naelektrisanja

*Šema aparature za dobijanje tankih filmova metodom katodnog raspršivanja:*





# SPATEROVANJE (KATODNO RASPRŠIVANJE)



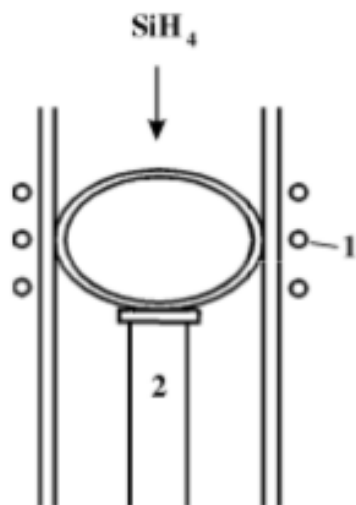
Interakcije energetskih jona sa površinom.



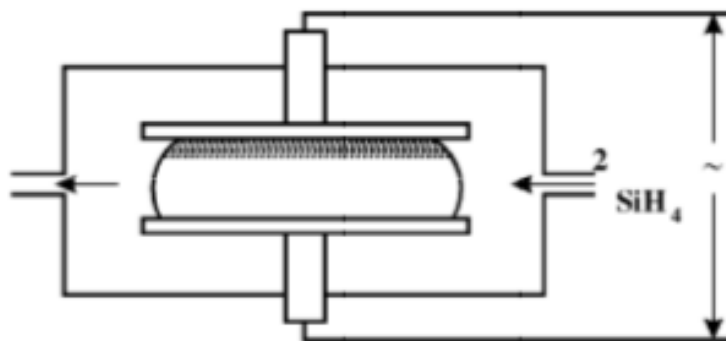
- Dobijanje tankih filmova metodom katodnog raspršivanja zasniva se na pražnjenju koje se ostvaruje u atmosferi inertnog gasa, najčešće argona, pri smanjenom pritisku.
- Za dobijanje amorfnih filmova ovom metodom polazi se od inertnog gasa (najčešće argona) pod niskim pritiskom ( $10 - 10^{-2}$  Pa), u kome se vrši električno pražnjenje.
- Joni dobijeni u ovom pražnjenju ubrzavaju se prema meti. Sa površine mete izbijaju se atomi i molekuli materijala termičkim isparavanjem.
- Kada je električno polje uključeno, joni dobijaju energije od nekoliko stotina do nekoliko hiljada elektronvolti, što prevazilazi energije veza u čvrstim supstancama.
- Nedostaci ove metode su mogućnost zagađenja filma argonom, kao i činjenica da se pri katodnom raspršivanju visokoomskih materijala na meti nagomilava pozitivno naelektrisanje i ceo proces se završava u izuzetno kratkom vremenu.
- Ovo dovodi do čestog odsustva homogenosti filmova, koja je jedna od ključnih osobina za ispitivanja i aplikaciju.
- Iz tog razloga se za dobijanje visokoomskih materijala ovom metodom najčešće primenjuje periodična promena znaka naelektrisanja mete.
- Pri tzv. radiofrekventnom raspršivanju koriste se frekvencije od 10 MHz.
- Kod halkogenidnih materijala ova metoda se uspešno primenjuje za dobijanje halkogenidnih filmova složenih sastava, sa dobrom reproducibilnošću i tačnom stehiometrijom, odnosno onom koja odgovara stehiometriji polaznih komponenti.



# ❖ TALOŽENJE IZ GASNE FAZE ELEKTRIČNIM TINJAVIM PRAŽNENJEM



(a)



(b)

*Taloženje tankih filmova putem razlaganja odgovarajućeg gasa ili gasovite smese (na primer,  $\text{SiH}_4$ ) u tinjavom pražnjenju koje nastaje u polju induktivnog kalema (a) ili kondenzatora (b) 1-induktivni kalem 2-termoregulisan držač podloge*

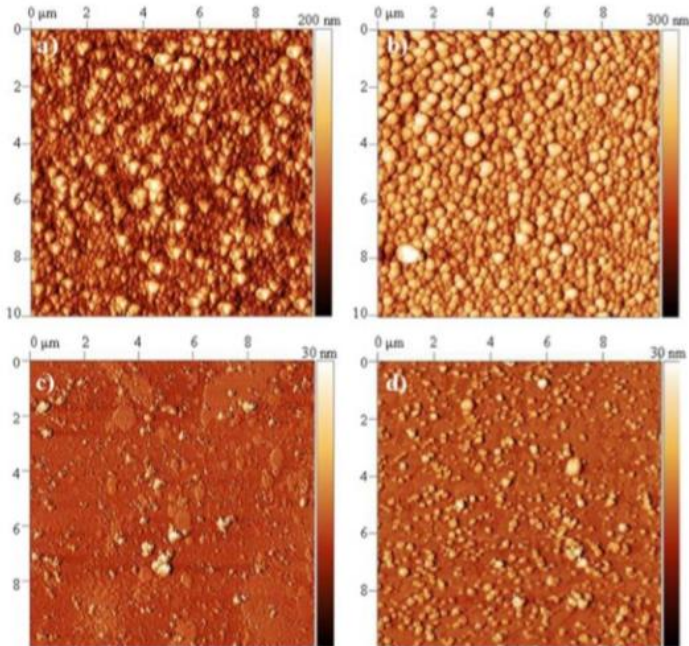


- Dobijanje filmova putem razlaganja određenih gasovitih materijala u tinjavom pražnjenju takođe pripada grupi metoda plazmohemije koje su našle primenu u industriji.
- Kao što je poznato, plazma je visokojonizovani gas čija se svojstva određuju različitom pokretljivošću jona i elektrona.
- U plazmi koja se dobija na račun netermičkog pobuđenja, temperatura elektrona može biti i za četiri reda veličine veća od temperature jona i neutralnih čestica.
- Tinjavo pražnjenje nastaje u određenom zatvorenom prostoru ili cevi u struji gasa pri smanjenom pritisku ( $\sim 10$  Pa) ako se na elektrode priključi napon nekoliko stotina volti.
- Koncentracija elektrona i jona u gasnoj fazi pri tinjavom pražnjenju je  $\sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$ , a energija elektrona (1 - 10 eV) je 30 - 300 puta veća od srednje termičke energije jona i neutralnih molekula.
- Zbog velike pokretljivosti elektrona, većina hemijskih veza se raskida.
- Zahvaljujući ovoj činjenici, hemijske reakcije se dešavaju pri relativno niskim temperaturama.
- Uređaji najčešće rade u oblasti 10 - 20 W i u frekventnom intervalu 1 - 100 MHz.
- Struktura i svojstva nataloženih filmova zavisi od mnogih parametara: temperature podloge, prečnika cevi za gasno pražnjenje, relativnog položaja podloge i indukcionog kalema (ili obloga kondenzatora).



## ❖ ANALIZE REZULTATA TANKIH FILMOVA

- Rezultati istraživanja podeljeni su na nekoliko delova:



- 1) Strukturna karakterizacija
- 2) Dielektrična svojstva
- 3) Feroelektrična svojstva
- 4) Magnetna svojstva

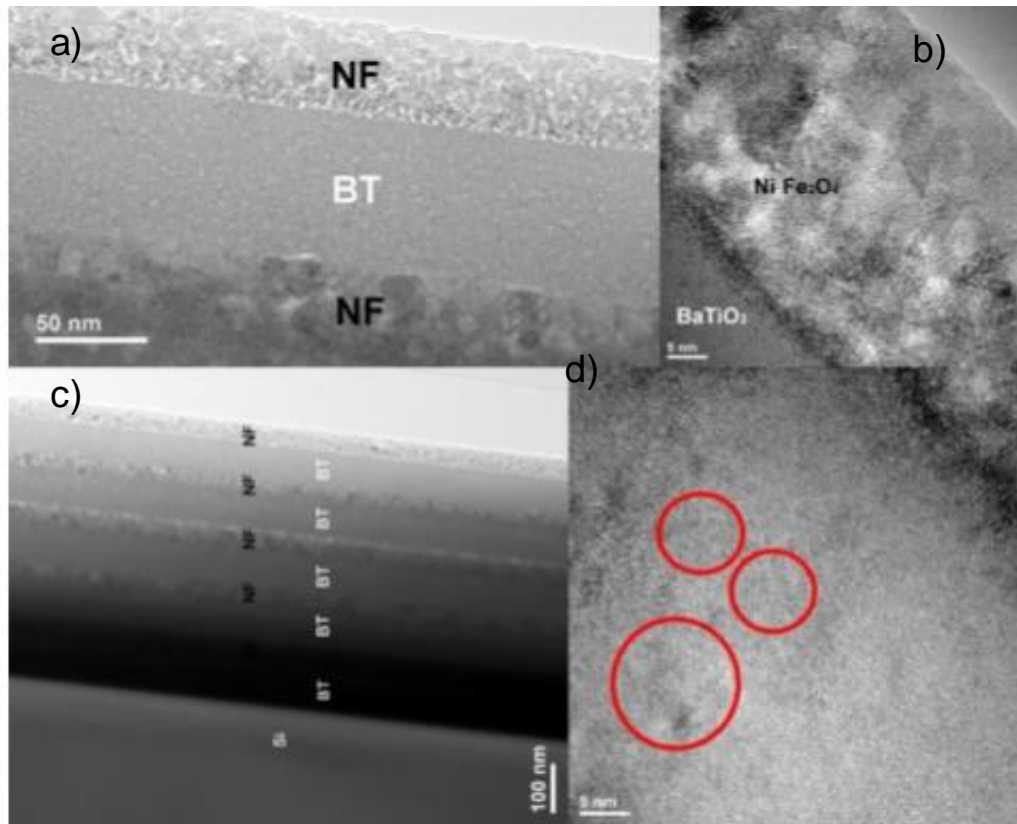


# STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA

- Pri strukturnoj karakterizaciji koristi se više različitih tehnika analize.
- Za faznu i mikrostrukturnu karakterizaciju rade se rendgenostrukturna analiza (XRD) i Ramanova spektroskopija.
- Za mikrostrukturnu i morfološku karakterizaciju rade se skenirajuća (SEM) i transmisiona (TEM) elektronska mikroskopija i mikroskopija atomskih sila (AFM).
- Tvrdća i moduo elastičnosti ispituju se metodom Nanoindentacije u cilju indirektnog ispitivanja gustine tankih filmova, odnosno promene mehaničkih svojstava usled potencijalne promene mikrostrukture.



# ❖ MIKROSTRUKTURA VIŠESLOJNIH BT/NF FILMOVA



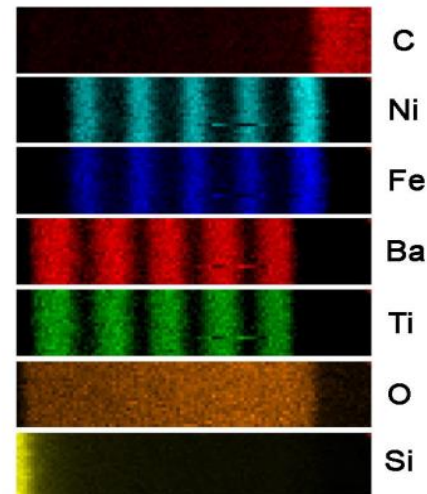
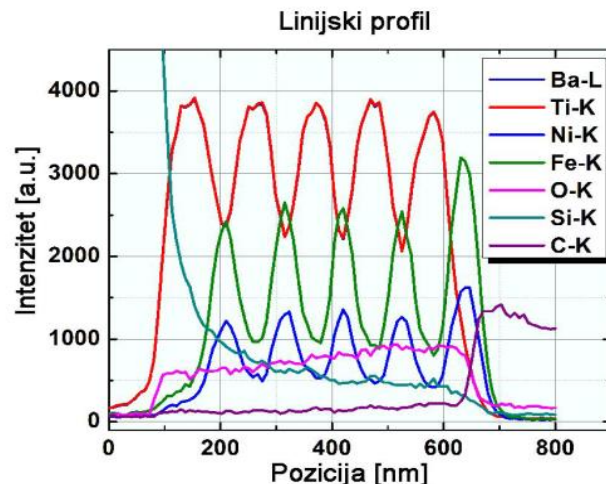
TEM mikrografija B1N110 filma sinterovanog na 500 °C (a i c)

HRTEM mikrografija feritnog (b) i titanatnog (d) sloja

Mikrostrukturnom analizom višeslojnih filmova mogle bi se dobiti bitne informacije o kristalichnosti, debljini i uniformnosti slojeva, gustini filmova, mogućim pukotinama i prirodi kontaktnih BT/NF površina.



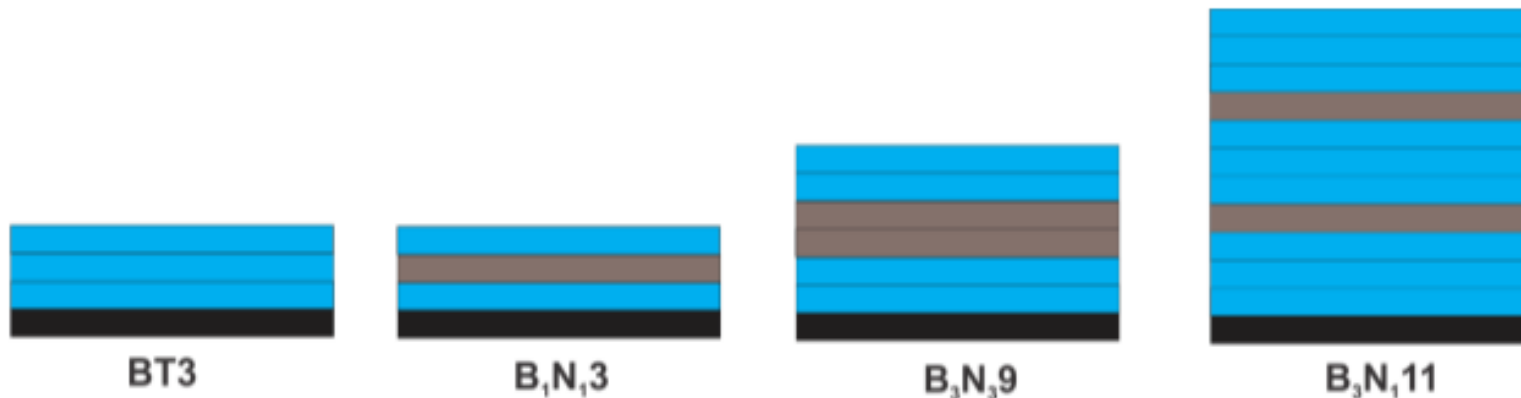
- Uporedo sa TEM analizom, na istom B1N110 filmu može se raditi analiza elementarnog sastava duž poprečnog preseka filma.
- Na ordinati se nalazi rastojanje od početne tačke skeniranja koja kreće od supstrata, a na apscisi intenzitet odgovora detektovanim elementima. Sa slike se jasno može videti da se razlikuju silicijumski supstrat, 10 naizmjeničnih slojeva titanata i ferita, kao i sloj ugljenika na površini neophodnog za TEM analizu.
- Linije barijuma i titanijuma se potpuno poklapaju, dok se ostali elementi lako mogu prepoznati. Preciznost ove tehnike može samo okvirno da identifikuje slojeve ali ne može da potvrdi potencijalnu difuziju elemenata u susedni sloj.





## ❖ DIELEKTRIČNA SVOJSTVA BT FILMOVA

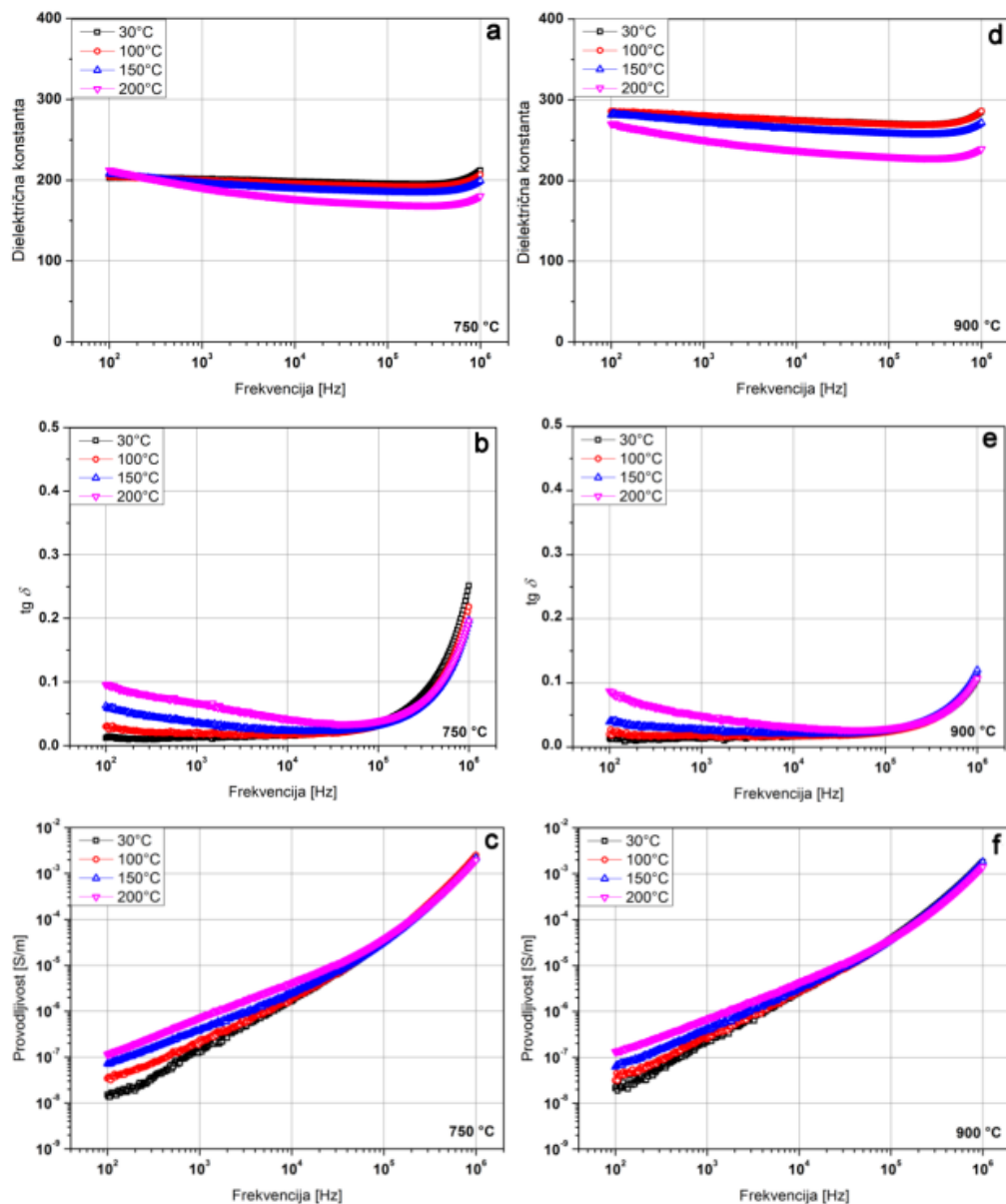
- Analizirani su BT3 filmovi debljine 180 nm sa 3 deponovana BT sloja, jer je taj film bio kompatibilan sa dizajnom višeslojnog B1N13 filma, ali i ostala dva višeslojna filma na kojima su analizirana dielektrična svojstva



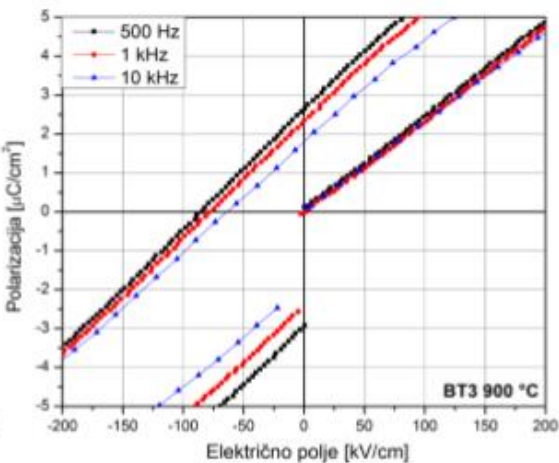
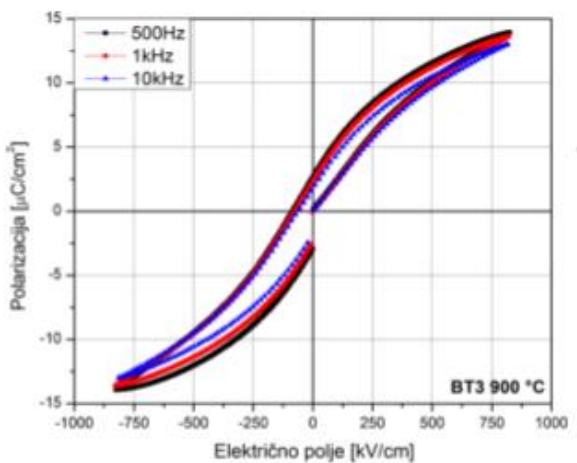
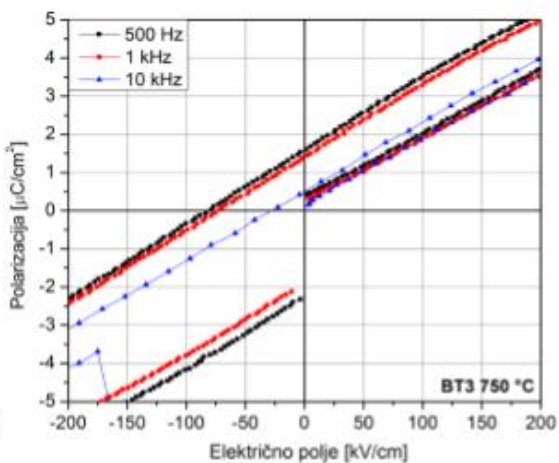
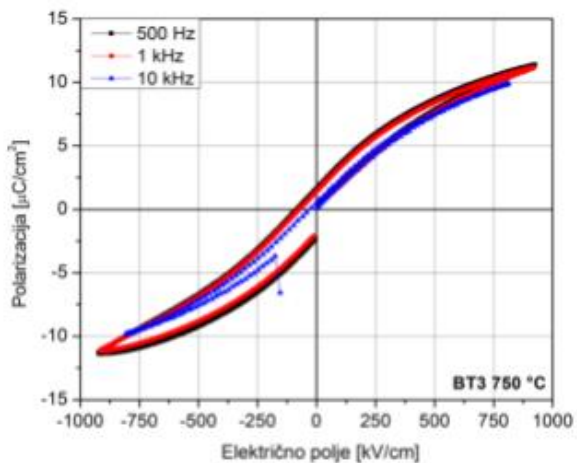
*Dizajn troslojnog BT3 i višeslojnih B<sub>1</sub>N<sub>13</sub>, B<sub>3</sub>N<sub>39</sub> i B<sub>3</sub>N<sub>11</sub> filmova*



# ❖ DIELEKTRIČNA SVOJSTVA BT FILMOVA



# ❖ FEROELEKTRIČNA SVOJSTVA BT FILMOVA

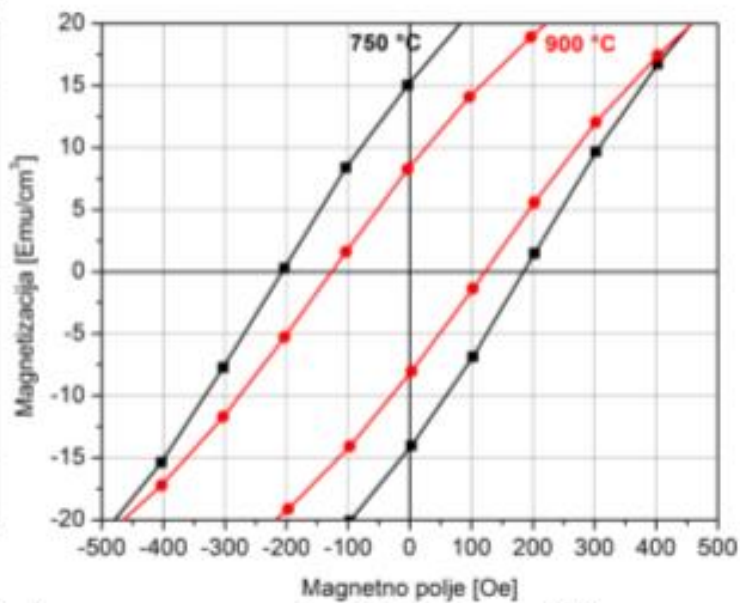
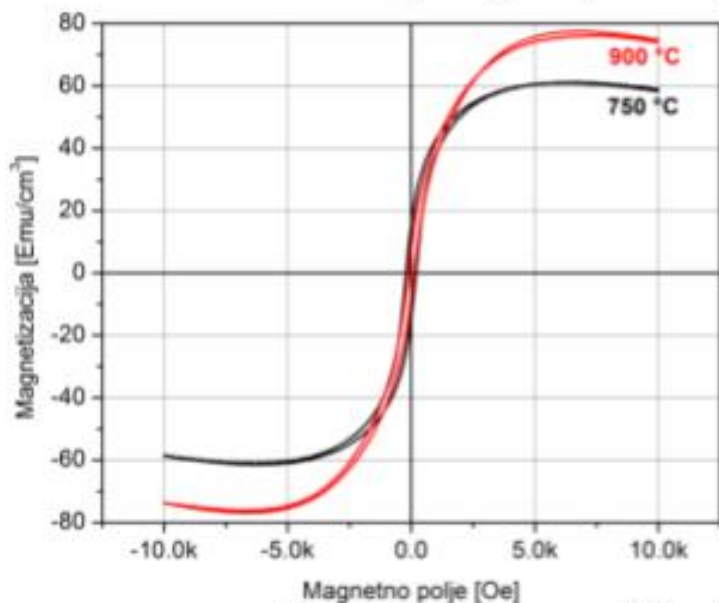


Zavisnost polarizacije od jačine električnog polja  $\text{BaTiO}_3$  filmaova (BT3) sinterovanih na 750 i 900 °C



## ❖ MAGNETNA SVOJSTVA NF FILMOVA

- Rast  $M_s$  sa povećanjem temperature sinterovanja sa 60 emu/cm<sup>3</sup> (750 °C) na 77 emu/cm<sup>3</sup> (900 °C) je posledica rasta zrna i većeg udela kristalne faze. Ova promena mikrostrukture ima posledice i na  $H_c$ .
- Smanjenje  $H_c$  takođe može da se pripiše rastu zrna, pri čemu dolazi do povećanja uređenosti sistema i lakše orijentacije magnetnih dipola.



Zavisnost magnetizacije ( $M$ ) od jačine magnetnog polja ( $H$ ) filmova nikel ferita

