

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**5 / 2019**

**DWUMIESIĘCZNIK**

# **Metody badawcze cienkich warstw**

## **Kalorymetria skaningowa**



# Metody badawcze cienkich warstw wytworzonych metodą osadzania warstw atomowych

Paulina Boryło\*, Marek Szindler\*, Magdalena Szindler\*, Krzysztof Lukaszewicz\*

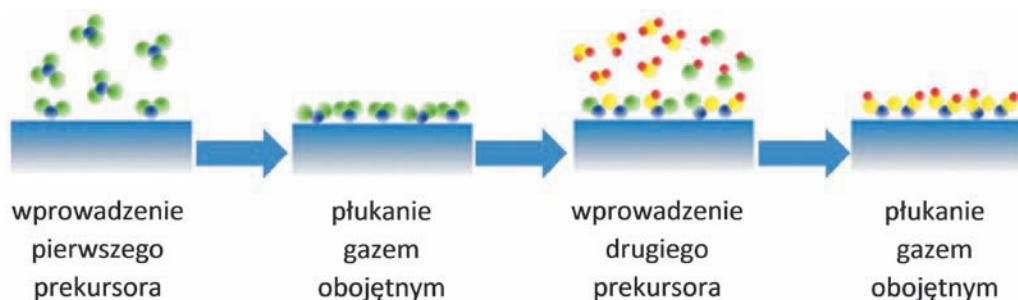
## Metoda atomowego osadzania warstw

Osadzanie warstw atomowych (ang. Atomic Layer Deposition, ALD) jest metodą wytwarzania nanometrycznych powłok charakteryzujących się wysoką jakością. Podstawy procesu pochodzą z chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. Chemical Vapor Deposition, CVD), jednak kluczowe są różnice między tymi metodami. W przypadku metody ALD możliwe jest zastosowanie bardziej reaktywnych związków niż w tradycyjnym CVD, ponieważ w czasie trwania procesu do komory roboczej każdy z prekursorów podawany jest osobno, a pomiędzy poszczególnymi dozowaniami następuje płukanie komory gazem obojętnym (np. azotem lub argonem). Operacje pojedynczego dozowania każdego z prekursorów oraz płukania między nimi stanowią jeden cykl

ALD. Na rys. 1 przedstawiono przebieg jednego cyklu przy użyciu dwóch prekursorów. Mechanizm ten umożliwia wytwarzanie znacznie cieńszych warstw oraz łatwiejszą i bardziej precyzyjną kontrolę ich grubości niż w przypadku CVD. Teoretycznie w czasie jednego cyklu na powierzchni pokrywanej przedmiotu powinna wytworzyć się monowarstwa atomowa osadzanego materiału, a reakcje chemiczne na powierzchni powinny zachodzić tylko do chwili całkowitego jej nasycenia materiałem prekursora. W praktyce jednak – ze względu na budowę cząsteczkową związków – uzyskanie pełnej monowarstwy atomowej w jednym cyklu jest bardzo trudne i zupełne wypełnienie powierzchni następuje dopiero po kilku cyklach ALD. Jednak to dzięki temu mechanizmowi wzrostu warstwy w procesie ALD moż-

liwa jest precyzyjna kontrola grubości na poziomie subnanometrycznym. W czasie jednego cyklu warstwa przyrasta o grubość około  $0,01 \div 0,3$  nm. Metoda ALD nie wymaga użycia jednorodnego strumienia par prekursorów, jak ma to miejsce w procesie CVD. Wynika to również z obecności w komorze w danym czasie tylko jednego prekursora, który rozchodzi się po całej objętości komory roboczej. Takie rozwiązanie umożliwia pokrywanie przedmiotów o bardzo złożonym kształcie; możliwe jest również jednorazowe pokrycie większej ilości wsadu, co w znacznym stopniu rekompensuje czasochłonność procesu. Kolejną ważną zaletą metody ALD jest zakres temperatury procesów: od  $25^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$ , który umożliwia pokrywanie materiałów wrażliwych na działanie wysokich temperatur.

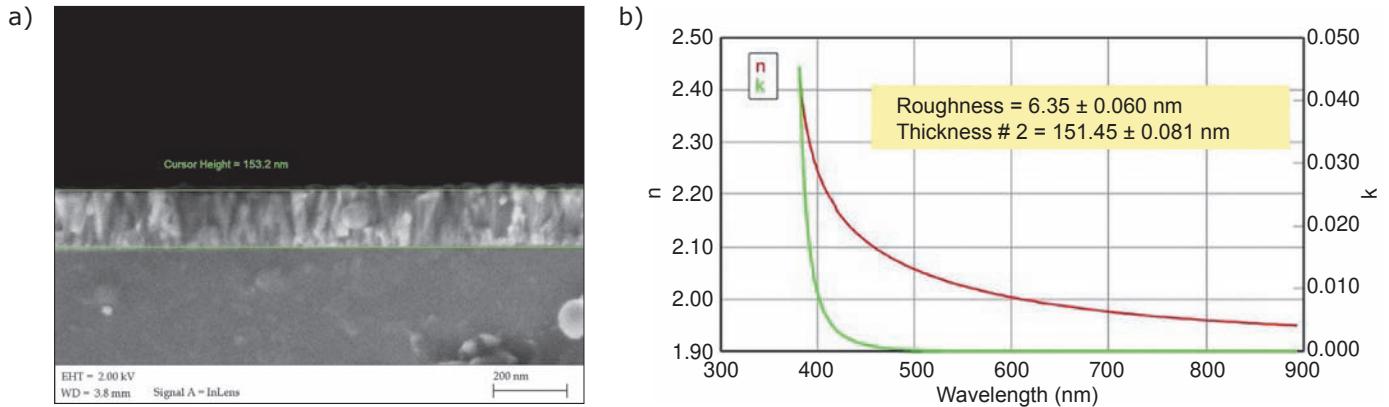
W Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, należącym do Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na Politechnice Śląskiej w Gliwicach, użytkowany jest reaktor ALD z firmy Picosun. System posiada dwa źródła dla prekursorów gazowych/ciekłych, jedno dla stałych oraz gazy techniczne – azot, argon i sprężone powietrze. Osadzanie warstw odbywa się w komorze reakcyjnej, która umieszczona jest w komorze próżniowej – jest to system dwukomorowy. Takie rozwiązanie umożliwia łatwą i szybką wymianę komór reakcyjnych bez konieczności demontażu komory próżniowej. Linie doprowadzające prekursorów są podgrzewane, co w znaczący sposób wpływa na poprawę jakości wytwarzanych warstw i zapobiega kondensacji pary na ścianach komory próżniowej i jej korozji.



Rys. 1. Schemat przebiegu jednego cyklu ALD

## Metodyka badawcza cienkich warstw ALD

Metoda ALD należy do nowoczesnych technologii materiałowych, w których kluczową rolę odgrywa nanotechnologia. Szczególnie interesujące są kierunki badań uznane za strategiczne i priorytetowe,

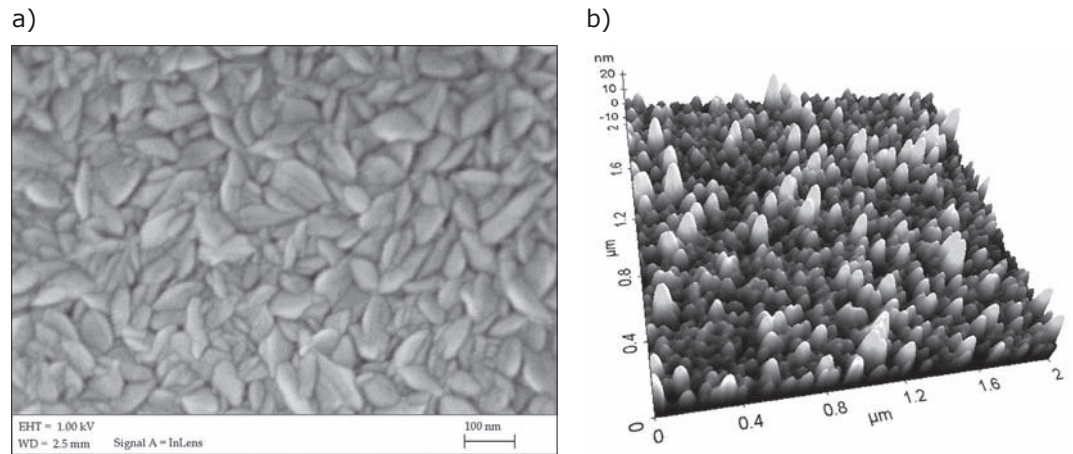


Rys. 2. Wyznaczenie grubości warstwy ALD ZnO przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss (a) i elipsometrii spektroskopowej Alpha-SE firmy Woollam (b)

czyli medycyna i wytwarzanie energii ze źródeł odnawialnych. Metoda ALD umożliwia wytwarzanie wielowarstwowych powłok o szczególnym zastosowaniu dla medycyny, optyki, elektroniki, optoelektroniki i fotowoltaiki.

Cienkie warstwy wytwarzane metodą ALD charakteryzują się zazwyczaj grubością poniżej 100 nm. W związku z tym niezbędne jest wykorzystanie najnowocześniejszych metod badawczych. W celu scharakteryzowania wytworzonych warstw stosuje się metody umożliwiające obrazowanie (mikroskopia elektronowa oraz mikroskopia z sondą skanującą) i analizę (spektrometria oraz badania dyfrakcyjne). Wyznaczenie grubości osadzonych warstw możliwe jest przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. Scanning Electron Microscope, SEM) (obserwacje przelomu) (rys. 2a) oraz przy użyciu elipsometrii spektroskopowej (rys. 2b).

W celu oceny jakości powierzchni cienkich warstw ALD używa się najczęściej skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroskopii



Rys. 3. Zdjęcie powierzchni warstwy ZnO wytworzonej metodą ALD wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss (a) i mikroskopu sił atomowych XE-100 firmy Park System (b)

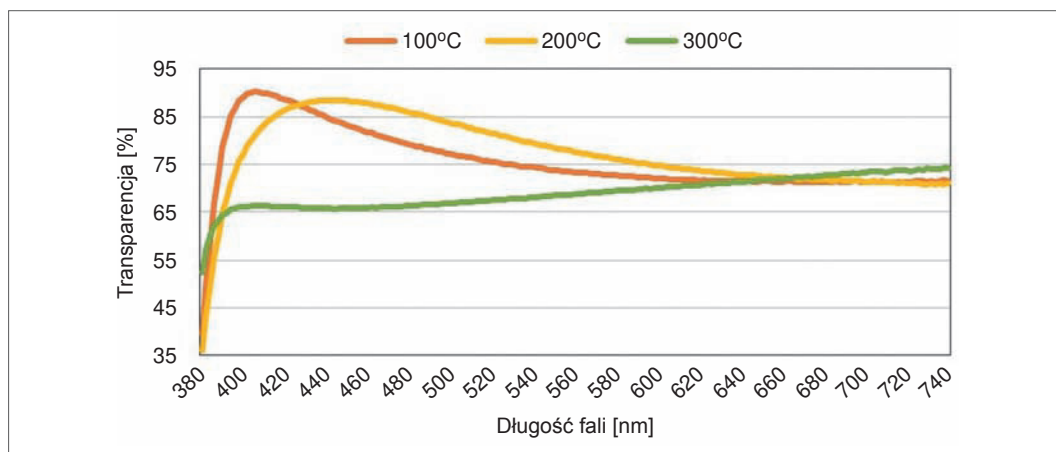
sił atomowych (ang. Atomic Force Microscope, AFM).

Do obrazowania struktury, morfologii i topografii powierzchni warstw ALD powszechnie wykorzystywany jest skaningowy mikroskop elektronowy. Wynika to między innymi z prostoty przygotowania preparatu do badań i wszechstronności tej metody badawczej. W przypadku obrazowania cienkich warstw istotne jest dobranie odpowiednich warunków badania warstw, ponieważ – ze względu na swoją grubość – są one bardzo wrażliwe na działanie wiązki elektronów, także

w przypadku materiałów dobrze odprowadzających ładunek elektryczny. W związku z tym konieczne jest zastosowanie napięcia przyspieszającego o niskich wartościach przy jak najmniejszej odległości roboczej z wykorzystaniem wewnątrzsoczewkowego detektora In-Lens.

Inną przydatną metodą do obrazowania powierzchni cienkich warstw jest mikroskopia sił atomowych, która w tym przypadku jest podstawową metodą badawczą. Wykorzystywana jest w szczególności, gdy obrazowanie wykorzystujące szeroko stosowaną

mikroskopię elektronową jest utrudnione, m.in. z powodu niskiej przewodności elektrycznej materiału, wrażliwości na działanie wiązki elektronowej lub powierzchni, której nierówności nie przekraczają kilku nanometrów. W celu charakteryzacji powierzchni warstw wykorzystuje się oddziaływanie międzyatomowe między nanometryczną igłą skanującą a powierzchnią próbki. Metoda ta umożliwia: obrazowanie 2D i odwzorowanie 3D, uzyskanie histogramu częstości występowania poszczególnych nierówności oraz określenie parametrów



Rys. 4. Wyniki pomiarów transparencji warstw ALD ZnO uzyskane przy pomocy spektrofotometru UV-VIS 220 Evolution firmy Thermo Scientific

nierówności powierzchni (ang. Rough Mean Square, RMS) i  $R_a$  będący średnim arytmetycznym odchyleniem profilu od linii średniej. Na rys. 3 przedstawiono morfologię i topografię powierzchni krystalicznej warstwy ZnO wytworzonej metodą ALD wykonane z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej elektronowej (rys. 3a) oraz sił atomowych (rys. 3b).

W przypadku warstw stosowanych w optyce, elektronice i fotowoltaice kluczowe znaczenie mają własności optyczne. Pomiaru własności optycznych warstw ALD w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych wykonuje się na spektrofotometrze UV-VIS firmy Thermo Scientific model 220 Evolution wyposażonym w sferę całkującą. Spektrofotometr ten umożliwia badania współczynnika odbicia, absorpcji i transmisji światła. Przykładowe wyniki dla pomiaru transparentności przedstawiono na rys. 4. Metoda ta pozwala także na wyznaczenie optycznej przerwy energetycznej badanego materiału (rys. 5) na podstawie pomiarów absorpcji światła

przez materiał warstwy przy wykorzystaniu wzoru (1):

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^\rho$$

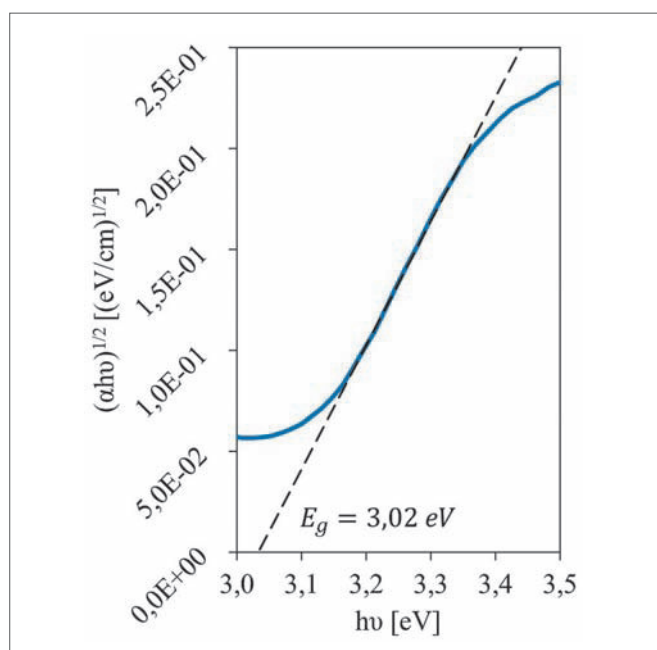
gdzie:

- $\alpha$  - współczynnik absorpcji;
- $h$  - stała Plancka;
- $\nu$  - częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego;
- $B$  - stała uzależniona od prawdopodobieństwa przejścia elektronu;
- $E_g$  - szerokość przerwy energetycznej;

$\rho$  - współczynnik zależny od rodzaju przejść międzypasmowych.

#### Podsumowanie

Metodologia badań nanometrycznych powłok wytworzonych przy użyciu metody ALD jest skomplikowana i różni się od metodologii badań powłok mikrometrycznych. Wymaga zastosowania najnowocześniejszych materiałoznawczych metod badawczych.



Rys. 5. Wyznaczona optyczna przerwa energetyczna dla warstwy ZnO wytworzonej metodą ALD

Kluczowe jest zastosowanie mikroskopii elektronowej i mikroskopii sił atomowej w celu określenia jakości powierzchni, geometrii i składu chemicznego cienkiej warstwy. Szerokie zastosowanie warstw ALD w przemyśle optycznym, elektrycznym i fotowoltaicznym wymaga znajomości ich własności optoelektrycznych. Niezbędne jest więc zastosowanie wysublimowanych metod badawczych takich jak elipsometria spektroskopowa i spektrofotometria, które umożliwiają nie tylko wyznaczenie grubości warstwy, ale także stałych optycznych takich jak współczynnik załamania i współczynnik ekstynkcji oraz optycznej przerwy energetycznej. Dodatkowo określa się współczynnik odbicia i absorpcji światła, a także transparentność cienkiej warstwy.

#### Literatura

- [1] N. Pinna, M. Knez, Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
- [2] A.C. Jones, M.L. Hitchman, Chemical Vapour Deposition, Precursors, Processes and Applications, The Royal Society of Chemistry, United Kingdom 2009.
- [3] H.S. Nalwa, Handbook of thin film materials Vol. 1, Deposition and processing of thin films, Academic Press, San Diego 2002.
- [4] S. M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, Chem. Rev. 110 (2010) 111-131.

\* Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach