



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Fizică
Școala Doctorală de Fizică



Liviu BADEA

BARIERE DE DIFUZIE CU FILME SUBȚIRI DE OXIZI METALICI

Rezumat Teză de doctorat

Conducător științific
Dr. CS I. Valentin Crăciun

București, 2026

Rezumat

În această teză, au fost analizate filme subțiri de oxid metalic (ZrO_2 și TiO_2) obținute prin metoda depunerii cu laser pulsant (PLD) sub presiunea controlată de oxigen, cu scopul de a corela parametrii de depunere cu proprietățile structurale, optice și electrice ale materialului dielectric. Prin elipsometrie spectroscopică s-a observat transparența straturilor subțiri în domeniul vizibil și profiluri de absorbție în domeniul ultraviolet. În cazul țintei de ZrO_2 , s-a evidențiat o relație între indicele de refracție și presiunea oxigenului. Analiza SEM a prezentat o structură granulară și poroasă cu diferențe topografice între zonele exterioare și cele interioare.

Măsurătorile XRR au confirmat o densitate ridicată și o rugozitate redusă a suprafeței, iar rezultatele XRD au validat existența unor structuri amorfe la temperatura camerei și formarea fazelor policristaline la temperaturi ridicate de depunere. Analiza XPS a oferit informații despre compoziția chimică a suprafeței și stările de oxidare, iar RBS a indicat compoziția atomică și posibilele abateri de la stoichiometrie, determinate de pulverizarea diferențiată a oxigenului și de eficiența procesului de oxidare.

Modelarea numerică de tip MOSCAP a arătat cea mai bună performanță pentru TiO_2 , datorită permitivității sale ridicate și densității mici de stări la interfață, cu transportul de sarcină predominant prin emisie termionică și conducția limitată de sarcina spațială. Modelarea interacțiunii laser-dielectric, realizată prin metoda Maxwell-Fokker-Planck-TTM, a fost utilizată pentru a determina densitatea electronilor liberi, rata de ionizare, temperatura electronilor și timpii de relaxare a electronilor liberi în HfO_2 și TiO_2 sub iradiere cu impulsuri ultrascurte. Studiul subliniază importanța fundamentală a presiunii oxigenului și a temperaturii de depunere pentru controlul caracteristicilor dielectrice ale filmelor subțiri de oxid metalic.

CUPRINS

Introducere	1
<u>Referințe - Introducere</u>	4
1. Metode de depunere a filmelor subțiri pe baza de oxizi	5
1.1. Depunere cu laser pulsant (PLD)	5
1.1.1. Introducere	5
1.1.2. Considerații teoretice	6
1.1.3. Instalația PLD și pregătirea experimentală	7
1.1.4. Avantajele și dezavantajele PLD	9
1.2. Pulverizare prin radio frecvență (RF Sputtering)	9
1.2.1. Introducere	9
1.2.2. Principiul de bază al pulverizării prin radio frecvență	10
1.2.3. Avantajele și dezavantajele RF Sputtering	12
1.3. Concluzii — Capitol 1	12
<u>Referințe - Capitolul 1</u>	13
2. Metode de caracterizare a filmelor subțiri pe baza de oxizi	15
2.1. Elipsometrie spectroscopică (SE)	15
2.1.1. Introducere	15
2.1.2. Principiul fundamental al elipsometriei	15
2.1.3. Analiza datelor	17
2.1.4. Date elipsometrice pentru sistem multistrat	17
2.1.5. Modelul dielectric — Sellmeier și Cauchy	18
2.1.6. Configurația experimentală	19
2.1.7. Rezultate și discuții	20
2.2. Microscopia electronică cu scanare (SEM)	22
2.2.1. Introducere	22
2.2.2. Principiul de bază al microscopiei electronice de baleaj	22
2.2.3. Principiul de funcționare al SEM	23
2.2.4. Pregătirea probelor	24
2.2.5. Rezultate și discuții	25
2.3. Reflectivitatea radiației X (XRR)	26
2.3.1. Principiul fundamental al XRR	26
2.3.2. Procedura pentru XRR	28

2.3.3. Rezultate și discuții	28
2.4. Difrakția de raze X (XRD).....	32
2.4.1. Principiul fundamental al XRD	32
2.4.2. Procedura pentru XRD.....	34
2.4.3. Rezultate și discuții XRD	34
2.5. Spectroscopia fotoelectronilor excitați cu raze X (XPS).....	34
2.5.1. Principiul de bază XPS	34
2.5.2. Analiza calitativă și cantitativă	36
2.6. Rezultate și discuții (XPS).....	36
2.7. Spectrometria de retroîmprăștiere Rutherford (RBS).....	42
2.7.1. Introducere	42
2.7.2. Principiul de bază RBS	44
2.7.3. Configurația experimentală a unui sistem RBS	44
2.7.4. Avantaje și dezavantaje RBS	44
2.7.5. Rezultate și discuții RBS	46
2.8. Concluzii — Capitol 2	47
<u>Referințe - Capitolul 2</u>	51
3. Modelare numerică MOS Capacitor.....	51
3.1. Noțiuni fundamentale MOS Capacitor	51
3.1.1. Structura și principiul de funcționare al MOSCAP	51
3.1.2. Regimurile de operare: acumulare, sărăcire, inversie	52
3.1.3. Caracteristica tensiune-capacitate (C–V).....	52
3.3. Mecanisme de transport	54
3.3.1. Conducție Schottky.....	55
3.3.2. Conducția Frenkel–Poole.....	55
3.3.3. Curent limitat de sarcina spațială (SCLC)	56
3.3.4. Tunelare asistată de capcane (TAT)	57
3.3.5. Recombinare prin capcane Shockley-Read-Hall (SRH).....	57
3.4. Rezultate și discuții	58
3.5. Concluzii — Capitol 3	65
<u>Referințe - Capitolul 3</u>	66
4. Modelarea interacției laser–dielectric.....	71
4.1. Introducere	71
4.2. Mecanisme de ionizare	71
4.3. Modelul celor două temperaturi (TTM).....	73
4.3.1. Introducere	73
4.3.2. Modelul celor două temperaturi pentru dielectrici	73
4.4. Ecuația Fokker–Planck: formulare în spațiul energiei.....	74
4.4.1. Introducere	74
4.4.2. Ecuația Fokker–Planck neliniară în spațiul energiei.....	74
4.5. Ecuațiile lui Maxwell în regim neliniar	75

4.5.1. Introducere	75
4.5.2. Ecuțiile lui Maxwell și polarizarea neliniară	75
4.5. Rezultate și discuții	76
4.6. Concluzii	81
<u>Referințe - Capitolul 4</u>	83
5. Concluzii generale	87
6. Lista contribuțiilor proprii	89
6.1.1. Legate de obiectivul tezei	89
6.1.2. Conferințe internaționale	89

Introducere

În contextul evoluției accelerate a tehnologiei moderne și al miniaturizării continue a dispozitivelor electronice, necesitatea dezvoltării de materiale avansate cu proprietăți specifice a devenit esențială. Printre aceste materiale, filmele subțiri de oxizi metalici ocupă o poziție centrală, servind ca bariere de difuzie eficiente în multiple aplicații industriale și tehnologice [1- 4]. Oxidul de hafniu (HfO_2), dioxidul de titan (TiO_2) și oxidul de zirconiu (ZrO_2) reprezintă trei dintre cei mai promițători și studiați oxizi metalici utilizați în această capacitate, fiecare prezentând caracteristici unice care le recomandă pentru diverse aplicații specifice [5, 6].

Conceptul de barieră de difuzie este fundamental în ingineria materialelor moderne și se referă la straturi subțiri de material care sunt proiectate să împiedice sau să limiteze semnificativ migrarea atomilor între diferite regiuni ale unui sistem multi-stratificat. Această funcție este crucială în numeroase contexte tehnologice, de la protecția împotriva coroziunii și oxidării, la prevenirea interdifuziei în structurile microelectronice și până la îmbunătățirea stabilității termice și chimice a diverselor dispozitive. În absența unor bariere de difuzie eficiente, multe dintre tehnologiile moderne inclusiv microprocesoarele avansate, panourile solare, dispozitivele de afișaj și senzorii de înaltă performanță - nu ar putea funcționa la parametrii necesari sau nu ar putea atinge duratele de viață comerciale acceptabile [6, 7, 8].

Filmele subțiri, definite generic ca straturi cu grosimi cuprinse între câțiva nanometri și câteva sute de nanometri, oferă avantaje semnificative în comparație cu straturile masive pentru aplicații de barieră de difuzie. Natura lor bidimensională permite integrarea în structuri complexe fără a adăuga greutate sau volum semnificativ, menținând în același timp proprietățile de barieră necesare. Mai mult, tehnicile moderne de depunere a filmelor subțiri - precum depunerea cu laser pulsant (PLD - din engl. pulsed laser deposition), depunerea chimică în stare de vapori (CVD - din engl. chemical vapor deposition), depunerea în strat atomic (ALD - din engl. atomic layer deposition), pulverizarea catodică și depunerea cu fascicul de electroni - permit un control precis asupra compoziției, structurii și grosimii acestor straturi, facilitând astfel optimizarea proprietăților pentru aplicații specifice [4, 8, 9].

Oxidul de hafniu (HfO_2) a câștigat o atenție deosebită în ultimele două decenii, în special în industria semiconductorilor, unde a revoluționat arhitectura tranzistoarelor moderne. Hafniul, descoperit de George de Hevesy în 1923, formează un oxid remarcabil prin constanta sa dielectrică ridicată ($k \approx 25$), stabilitate termică excelentă și o largă bandă interzisă (aproximativ 5.7 eV). Aceste proprietăți fac din HfO_2 un candidat ideal pentru aplicații unde sunt necesare atât izolarea electrică, cât și rezistența la difuzia atomică. În tranzistoarele cu efect de câmp tip metal-oxid-semiconductor (MOSFET) de ultimă generație, HfO_2 a înlocuit dioxidul de siliciu [3, 4]. Capacitatea sa de a forma o barieră

eficientă împotriva difuziei oxigenului și a impurităților metalice îl face indispensabil în structurile multi-stratificate complexe ale cipurilor moderne [2].

Dioxidul de titan (TiO_2) reprezintă un alt oxid metalic cu o gamă vastă de aplicații, fiind apreciat atât pentru proprietățile sale fotocatalitice, cât și pentru capacitatea de a servi ca barieră de difuzie. Cu o istorie de utilizare în pigmenți care se întinde pe mai bine de un secol, TiO_2 a evoluat pentru a deveni un material esențial în aplicații diverse, de la celule solare la biosenzori [9]. Filmele subțiri de TiO_2 prezintă un indice de refracție ridicat, transparență în spectrul vizibil, stabilitate chimică excelentă și proprietăți antibacteriene. În contextul barierelor de difuzie, TiO_2 este deosebit de eficient în prevenirea difuziei oxigenului, ceea ce îl face valoros în aplicațiile de protecție împotriva coroziunii și oxidării. Structura sa cristalină, care poate exista în mai multe faze (anatas, rutil, brookit), oferă flexibilitate în adaptarea proprietăților pentru cerințe specifice, fiecare fază prezentând caracteristici distincte de barieră și stabilitate termică [1].

Oxidul de zirconiu (ZrO_2), cunoscut și sub denumirea de zirconie, se distinge prin proprietățile sale mecanice și termice excepționale, precum și prin rezistența chimică remarcabilă. Cu o temperatură de topire de aproximativ 2715°C , ZrO_2 este unul dintre cei mai refractari oxizi metalici, făcându-l ideal pentru aplicații la temperaturi înalte. Filmele subțiri de ZrO_2 combină o constantă dielectrică ridicată ($k \approx 25-30$) cu o stabilitate termică superioară și o rezistență excelentă la difuzia atomică [6]. În plus față de aplicațiile electronice, ZrO_2 este utilizat extensiv în straturi de protecție termică, implanturi medicale, celule de combustibil cu oxid solid și ca strat barieră în diverse sisteme de acoperiri. Capacitatea sa de a suporta cicluri termice repetate fără degradare semnificativă îl face deosebit de valoros în aplicații unde sunt prezente gradienti termici semnificativi sau variații rapide de temperatură [5].

Importanța acestor trei oxizi metalici ca bariere de difuzie este amplificată de provocările contemporane cu care se confruntă industria tehnologică. Pe măsură ce dimensiunile componentelor electronice continuă să scadă, ajungând în domeniul nanometric, problemele legate de interdifuzia atomică, migrarea defectelor și degradarea interfețelor devin din ce în ce mai pronunțate. La aceste scări reduse, chiar și difuzia unui număr limitat de atomi poate compromite funcționalitatea dispozitivului. Simultan, cerințele pentru performanță îmbunătățită, eficiență energetică crescută și fiabilitate pe termen lung impun identificarea și implementarea de materiale capabile să mențină integritatea structurală și funcțională în condiții operative tot mai exigente [2, 6].

Studiul sistematic al filmelor subțiri de HfO_2 , TiO_2 și ZrO_2 ca bariere de difuzie necesită o abordare multidisciplinară, integrând concepte din fizica stării solide, chimia materialelor, ingineria proceselor de fabricație și caracterizarea avansată a materialelor. Înțelegerea mecanismelor fundamentale de difuzie în aceste materiale, identificarea factorilor care influențează eficiența lor ca bariere și optimizarea parametrilor de procesare pentru a obține proprietățile dorite reprezintă obiective centrale ale cercetării în acest domeniu. În același timp, dezvoltarea de noi tehnici de depunere și procesare post-depunere, precum și caracterizarea comprehensivă a proprietăților structurale, chimice, electrice și mecanice ale acestor filme, sunt esențiale pentru extinderea aplicabilității lor și pentru îmbunătățirea performanțelor în aplicații existente. Pe baza celor prezentate se realizează conturul acestei teze [1, 2, 4, 5].

Motivul cercetării

Performanța structurilor MOS depinde în mod esențial de proprietățile barierelor de difuzie. Factorii care influențează alegerea acestor materiale sunt: costul, temperatura de funcționare, durata de viață și constanta dielectrică. Tehnologiile actuale de obținere a filmelor subțiri permit un control precis al caracteristicilor materialelor, oferind premise pentru obținerea unor performanțe îmbunătățite ale structurilor MOSCAP pe bază de HfO_2 , ZrO_2 și TiO_2 comparativ cu rezultatele existente în literatură.

Scopul și obiectivul tezei de doctorat

Scopul acestei teze constă în studiul filmelor subțiri de oxizi metalici (HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2) ca bariere de difuzie în structuri MOSCAP. Obiectivul principal vizează optimizarea procesului de depunere și caracterizarea structurală-morfologică a filmelor obținute, în corelație cu modelarea numerică a comportamentului electric și a interacțiunii laser-solid, pentru predicția performanțelor dispozitivelor semiconductoare în comparație cu datele raportate în literatura de specialitate.

Această teză este formată din 6 capitole și propune cercetarea și optimizarea diferitelor structuri de MOS, care să prezinte performanțe îmbunătățite în comparație cu ceea ce există până în prezent în literatură.

În **Capitolul 1** sunt prezentate metodele de obținere a filmelor subțiri din ținte de HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , pregătirea probelor, parametrii de intrare, avantajele și dezavantajele acestora.

În **Capitolul 2** sunt prezentate metodele de caracterizare a filmelor subțiri din ținte de HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , parametrii de intrare, identificarea elementelor chimice la suprafață și în volum, rugozitate, grosime, topografia suprafeței.

În **Capitolul 3** sunt prezentate noțiunile teoretice fundamentale pentru caracterizarea electrică a structurilor MOS la interfața semiconductor/oxid. De asemenea, sunt prezentate rezultatele modelării numerice pentru determinarea caracteristicilor I-V, J-V, C-V și a densității stărilor de interfață $D_{it}(E)$, necesare pentru simularea comportamentului electric al structurii.

În **Capitolul 4** sunt prezentate noțiunile teoretice fundamentale despre laser și interacția laser-solid. De asemenea, sunt prezentate rezultatele modelării numerice a interacțiunii laser-filme subțiri prin aplicarea modelului Maxwell-FP-TTM pentru determinarea concentrației de electroni liberi, a temperaturii electronilor și a variației timpului de relaxare a electronilor liberi, necesare pentru compararea cu datele publicate în literatura de specialitate până în prezent, înțelegerea comportării filmelor dielectrice și dezvoltării tehnologice.

În **Capitolul 5 și Capitolul 6** sunt prezentate concluziile generale, și prestigiul științific subliniat prin listele de articole științifice și prezentări la conferințe internaționale.

Referințe

- [1] J. Libardi, J. C. Sagás, L. O. Perez, J. C. Pelegrin, M. A. Santiago, and J. F. M. Carvalho, "Diffusion of silicon in titanium dioxide thin films with different degree of crystallinity: Efficiency of TiO₂ and TiN barrier layers," *Vacuum*, vol. 128, pp. 178–185, Jun. 2016, doi: [10.1016/j.vacuum.2016.03.031](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.03.031).
- [2] S. Ferrari and G. Scarel, "Oxygen diffusion in atomic layer deposited ZrO₂ and HfO₂ thin films on Si (100)," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 1, pp. 144–149, Jul. 2004, doi: [10.1063/1.1753080](https://doi.org/10.1063/1.1753080).
- [3] J. J. Ganem, I. Trimaille, I. C. Vickridge, D. Blin, and F. Martin, "Study of thin hafnium oxides deposited by atomic layer deposition," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 219–220, pp. 856–860, Jun. 2004, doi: [10.1016/j.nimb.2004.01.176](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.176).
- [4] J. A. Oke and T.-C. Jen, "Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: from principles to film properties," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 21, pp. 2481–2514, Nov.–Dec. 2022, doi: [10.1016/j.jmrt.2022.10.064](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.064).
- [5] F. Huda, H. Susanti, T. Abuzairi, and M. Barmawy, "Advances in ZrO₂ gate dielectrics: materials, optimization strategies, and electronic applications," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 36, p. 207, 2025, doi: [10.1007/s10854-025-15228-6](https://doi.org/10.1007/s10854-025-15228-6).
- [6] R. D. Clark, "Emerging applications for high K materials in VLSI technology," *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2913–2944, Apr. 2014, doi: [10.3390/ma7042913](https://doi.org/10.3390/ma7042913).
- [7] Y. Liang, J. Xie, and J. Chen, "Thin film encapsulation for organic light-emitting diodes using inorganic/organic hybrid layers by atomic layer deposition," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, p. 113, Mar. 2015, doi: [10.1186/s11671-015-0857-8](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0857-8).
- [8] J. Kim, "Thin film encapsulation for organic light-emitting diodes display via atomic layer deposition," *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 1–8, Nov. 2019, doi: [10.1557/jmr.2019.331](https://doi.org/10.1557/jmr.2019.331).
- [9] A. A. Ismail and D. W. Bahnemann, "Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 10, pp. 3581–3599, 2013, doi: [10.1021/ie303468t](https://doi.org/10.1021/ie303468t)

1. Metode de depunere a filmelor subțiri pe bază de oxizi

1.1. Depunere cu laser pulsat (PLD)

1.1.1. Introducere

Progresele recente în metodele de fabricare a filmelor subțiri au deschis noi perspective, influențând semnificativ atât cercetarea fundamentală, cât și sectorul industrial [1, 2]. Metoda PLD permite un control precis al stoichiometriei și o reducere semnificativă a impurităților în filmele obținute. Prin interacțiunea pulsurilor laser cu materialul țintă, are loc ablația acestuia, urmată de depunerea materialului ablat pe substrat [3].

Această metodă se remarcă prin versatilitate, permițând depunerea metalelor, oxizilor și compușilor multicompenți, facilitând astfel fabricarea structurilor multistrat, utilizate în aplicații de electronică și optoelectronică [4], deși controlul uniformității și al parametrilor rămâne o provocare esențială.

În acest context, metoda PLD este utilizată în domeniul științei materialelor pentru dezvoltarea de materiale cu proprietăți avansate, precum filme subțiri utilizate în dispozitive microelectronice, senzori și aplicații fotonice și acoperiri pentru aplicații biomedicale, inclusiv aliaje cu entropie înaltă [3, 4].

În Figura 1.1 este prezentată configurația standard a unei instalații PLD.

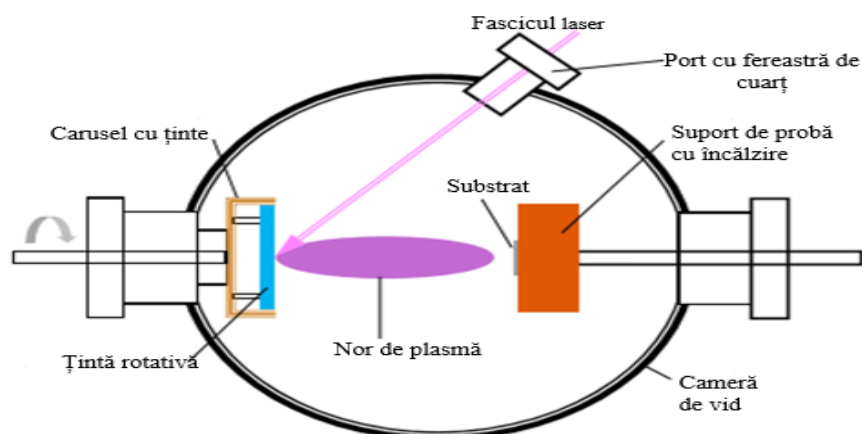


Figura 1.1: Schema generală PLD, adaptată și modificată după ref [5].

1.1.2. Considerații teoretice

Procesul PLD se desfășoară în mai multe etape care rezultă din interacțiunea dintre fasciculul laser de mare energie cu materialul țintă [6, 7].

1. Absorbția cu laser și ablația materialului țintă

Interacțiunea dintre radiația laser și materialul țintă declanșează procese fizice complexe. Atunci când fasciculul laser lovește ținta, energia concentrată cauzează încălzirea rapidă și inițierea ablației laser, conducând la generarea unui nor de plasmă constituit din ioni, atomi și clustere. Eficiența maximă a acestui mecanism se obține prin fierbere explozivă, când energia depășește pragul de ablație [3, 6].

2. Dinamica plasmei - Materialul ejectat formează un nor de plasmă al cărei comportament depinde de parametrii laserului și condițiile din camera de depunere, precum presiunea și temperatura. Pe măsură ce plasma se răcește, variațiile de temperatură și densitate influențează compoziția și morfologia filmului prin modificări ale vitezei și traiectoriei particulelor. Optimizarea acestor parametri permite menținerea stoichiometriei și obținerea filmelor cu proprietăți bine definite [6, 7].

3. Depunerea materialului pe substrat - Speciile ablate traversează camera de vid și se condensează pe suprafața substratului. În acest stadiu, parametri precum unghiul de incidență al radiației laser, temperatura substratului și presiunea mediului joacă un rol determinant. Distanța dintre țintă și substrat trebuie optimizată pentru a evita dispersia particulelor sau coliziunile în norul de plasmă care conduc la depunere neuniformă. De asemenea, controlul densității energiei permite îmbunătățirea morfologiei stratului [5, 8].

4. Nucleația și creșterea filmului - Filmele se formează prin procese complexe descrise de modelele Volmer-Weber, Frank-van der Merwe și Stranski-Krastanov. Succesul acestor procese depinde critic de temperatura substratului și fluența laserului, care influențează direct difuzia atomilor la suprafață, facilitând obținerea unor straturi uniforme. În plus, condițiile din camera de depunere (presiunea, temperatura) modulează comportamentul expansiunii plasmei și proprietățile finale ale filmului [8, 9].

În figura 1.2 sunt prezentate etapele experimentale, descrise detaliat de la stânga spre dreapta și schema este realizată în FreeCad 1 open source.

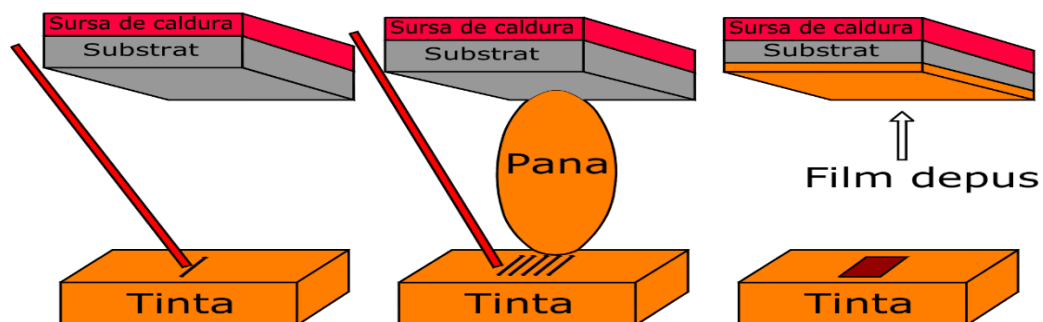


Figura 1.2: Prezentarea etapelor pentru descrierea procesului de depunere cu laser pulsant, adaptată și modificată după ref [10].

1.1.3. Instalația PLD și pregătirea experimentală

Sistemul PLD este format din mai multe componente esențiale care funcționează integrat pentru realizarea depunerii de materiale. Camera de vid, dotată cu cel puțin o fereastră optică prin care pătrunde fasciculul laser, reprezintă elementul central al instalației. În interiorul camerei sunt poziționate ținta, care constituie sursa materialului, și substratul pe care se formează filmul subțire, acestea fiind separate printr-o distanță controlată. Interacțiunea radiației laser cu ținta permite transferul de material și depunerea filmului pe substrat [10, 11]. Figura 1.3 prezintă configurația completă a instalației.

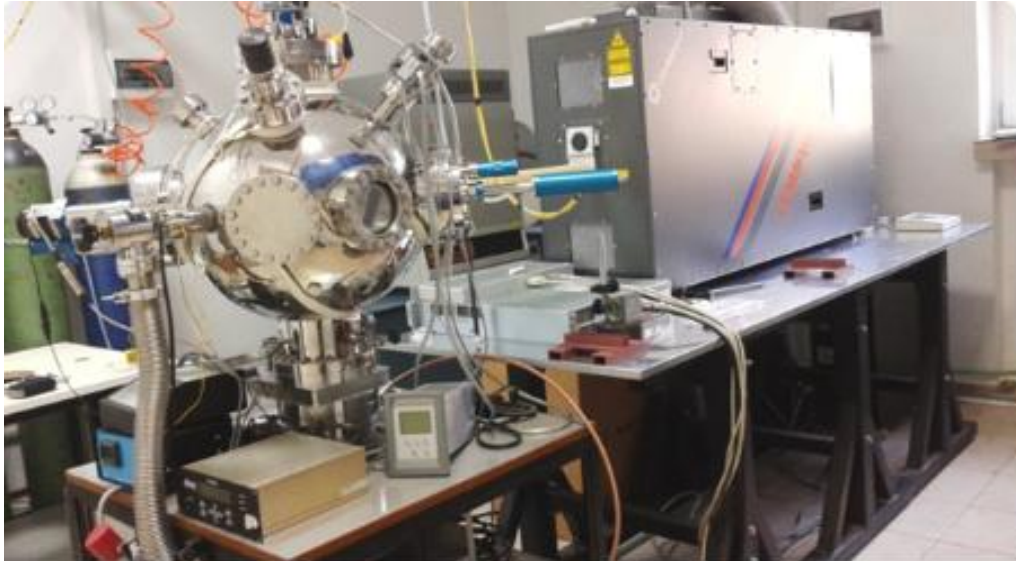


Figura 1.3: Instalația de ansamblu pentru depunerea cu laser pulsant[INFLPR].

Laserul excimer KrF (248 nm) este cel mai utilizat pentru depunerea oxizilor, deoarece energia de 4,99 eV/foton este suficientă pentru disocierea legăturilor chimice [7, 11]. Tipurile de lasere utilizate în PLD sunt prezentate în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1: Tipuri de lasere

Tip laser	Mediu	lungime de unda (nm)	Energie (eV)
Excimer	ArF	193	6.41
Excimer	KrF	248	4,99
Excimer	XeCl	308	4.02
Stare solidă	YAG 4 ω	266	4,66

Obținerea unor filme de calitate prin PLD depinde în mare măsură de curățarea riguroasă a substratului, fie el siliciu sau alt material. Gradul de curățare al substratului influențează direct eficiența procesului, scopul fiind eliminarea contaminanților și oxizilor ce pot perturba formarea legăturilor moleculare, afectând astfel proprietățile filmelor. Procedura de curățare a inclus tratamentul cu ultrasunete în acetone și etanol, spălarea cu apă deionizată și uscarea cu azot sub presiune [12, 13].

Țintele au fost poziționate la 5 cm fata de substrat, în camera de vid (Figura 1.4, stânga) a instalației de ansamblu prezentate anterior. În Figura 1.4 (dreapta) este prezentat un experiment de depunere prin laser pulsant a ZrO_2 în desfășurare, evidențiind norul de plasmă caracteristic procesului PLD. Filmele au fost depuse la temperatura camerei, la o fluență de $2 J/cm^2$, frecvența de 10 Hz, cu un timp de depunere de ~2-10 minute. Condițiile complete sunt prezentate în tabelul 1.2 [4, 11].

Tabel 1.2: Condiții de depunere cu laser pulsant

Parametru	HfO ₂	ZrO ₂	TiO ₂
Substrat	Si(100)	Si(100)	Si(100)
Lungimea de undă(nm)	248/193	248/193	248/193
Frecvența(Hz)	10	10	10
Arie spot(mm ²)	6	6	6
Fluență(J/cm ²)	2	2	2
Distanță Ținta-Substrat(cm)	5	5	5
Temperatura substratului (°C)	RT	RT	RT
Durata puls(ns)	25	25	25
Presiune camera și Oxigen(mbar)	10^{-6} $0.8 \cdot 10^{-2}$	10^{-6} $0.8 \cdot 10^{-2}$	10^{-6} $0.8 \cdot 10^{-2}$
Energie(mJ)	250/450	250/450	250/450



Figura 1.4: Imagini ale camerei de vid (stânga) și ale unui experiment de depunere cu laser pulsant de ZrO_2 în desfășurare (dreapta) [INFLPR]

1.1.4. Avantajele și dezavantajele PLD

Metoda PLD se distinge de alte tehnici prin caracteristici specifice, prezentând atât avantaje, cât și limitări. Principalul avantaj constă în posibilitatea obținerii de filme cu o stochiometrie precisă, ceea ce face metoda deosebit de utilă pentru materiale complexe precum supraconductorii și oxizii [9, 14].

Tehnica permite, de asemenea, depunerea la temperaturi scăzute, aspect esențial atât pentru substraturi fragile, cât și pentru sinteza fazelor metastabile dificil de obținut prin alte metode. Cu toate acestea, procesul prezintă dezavantaje legate de împrăștierea particulelor și de distribuția neuniformă a materialului pe substraturi mari, ceea ce poate afecta calitatea filmelor obținute [7, 14].

Complexitatea controlului parametrilor, precum fluența laserului și presiunea gazului de fond, reprezintă o altă limitare importantă, deoarece necesită o optimizare extinsă și face procesul laborios și consumator de timp [9].

1.2. Pulverizare prin radio frecvență (Rf Sputtering)

1.2.1. Introducere

Pulverizarea prin radiofrecvență a devenit o metodă importantă pentru depunerea filmelor subțiri, utilizată atât în cercetare, cât și în laboratoarele de știința materialelor. Prin această metodă se pot depune metale, aliaje și compuși pe o gamă variată de substraturi, rezultând acoperiri necesare pentru diverse aplicații industriale [15, 16].

Procesul utilizează interacțiunea câmpurilor electrice și magnetice pentru a produce ionizarea, ceea ce permite obținerea unor viteze mari de depunere și a unor proprietăți favorabile ale filmelor, inclusiv pe geometrii cu formă complexă și substraturi cu cerințe speciale [16, 17].

Prin utilizarea configurațiilor echilibrate (câmp magnetic simetric) sau dezechilibrate (câmp magnetic extins către substrat) ale magnetronului, se obține o mai bună uniformitate și o aderență îmbunătățită a filmelor depuse, confirmând că metoda se aplică în domenii precum optica și medicina [18].

1.2.2. Principiul de bază al pulverizării prin radio frecvență

În timpul pulverizării prin radiofrecvență, plasma este generată într-o cameră cu vid, iar ionii interacționează cu materialul țintă. Electronii accelerați de curentul alternativ de înaltă frecvență sporesc ionizarea argonului care apoi provoacă ciocniri în cascadă, ce eliberează atomii din țintă. Atomii eliberați se condensează pe substrat, dând naștere filmului subțire [19, 20].

Parametri precum temperatura substratului, materialul țintă și configurația câmpului magnetic influențează direct morfologia și structura cristalină a straturilor obținute. Ajustarea acestor parametri permite obținerea unor filme cu proprietăți reproductibile și caracteristici adaptate aplicațiilor specifice [20, 21]. Schema generală a procesului este ilustrată în figura 1.5.

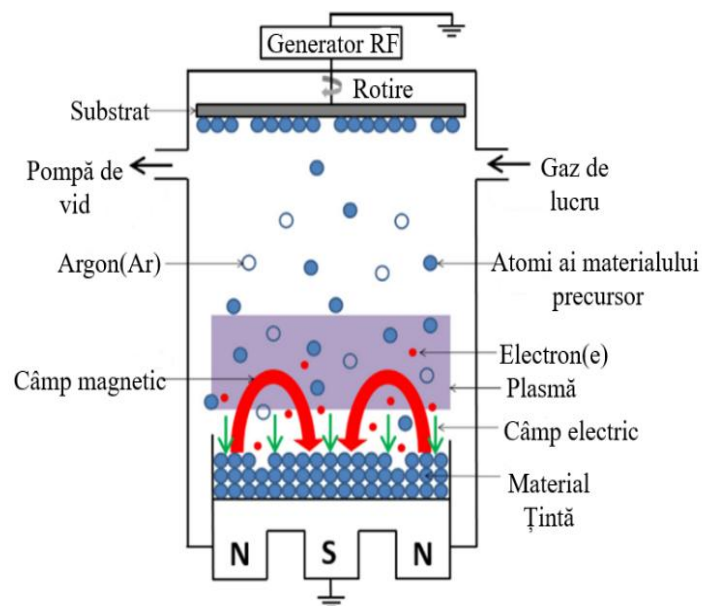


Figura 1.5: Procesul de pulverizare prin radio frecvență, adaptată și modificată după ref [21].

Procesul de pulverizare prin radio frecvență se realizează în trei etape după cum urmează:

1. Generarea plasmei

1. Generarea plasmei - Eficiența generării plasmei influențează direct viteza de depunere și calitatea filmelor. Se folosește argon, un gaz care se ionizează ușor și nu reacționează chimic cu ținta. Prezența câmpului magnetic îmbunătățește procesul prin extinderea zonei active. În acest mediu, câmpurile combinate determină electronii să urmeze traiectorii circulare, sporind coliziunile și generând mai mulți ioni. Acest ciclu susține stabilitatea plasmei și contribuie la acoperirea uniformă. În figura 1.6 este prezentată generarea plasmei [19, 22].

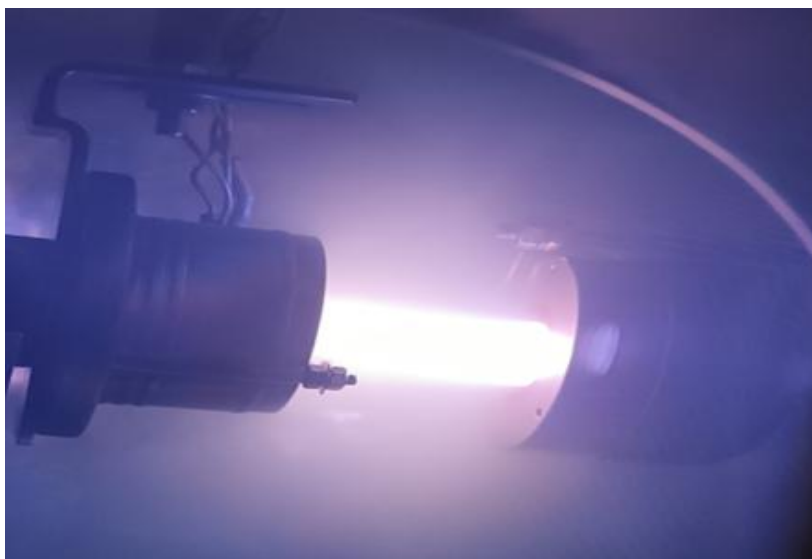


Figura 1.6: Generarea plasmei într-o instalație de pulverizare în radio frecvență [INFLPR].

2. Bombardament ionic - Parametrii bombardamentului controlează calitatea și morfologia filmului. Ioni de înaltă energie bombardează ținta, ejectând atomi care se depun pe substrat, masa și energia lor determinând eficiența procesului. Tensiunea de polarizare aplicată controlează energia ionilor și modifică structura cristalină, în timp ce controlul fluxului ionic îmbunătățește aderența și compactitatea straturilor [20, 22].

3. Depunere pe Si/film - Temperatura substratului influențează semnificativ cristalinitatea și aderența filmului. Substratul este curățat cu ultrasunete în acetonă și etanol, clătit cu apă deionizată și uscat cu azot [23]. Filmul de Al pentru contacte electrice se depune prin mască metalică la temperatura ambientală, la presiune $6-15 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Tabelul 1.3: Condițiile de pulverizare prin radio frecvență

Parametru	Al	Al	Al
Substrat/film	Si/HfO ₂	Si/ZrO ₂	Si/TiO ₂
Distanță Ținta-Substrat(cm)	5	5	5
Temperatura substratului (°C)	RT	RT	RT
Presiune gaz (mbar)	6-15*10 ⁻³	6-15*10 ⁻³	6-15*10 ⁻³

1.2.3. Avantajele și dezavantajele Rf Sputtering

RF sputtering este o tehnică apreciată în depunerea de filme subțiri datorită mai multor avantaje: asigură o acoperire uniformă, funcționează cu o gamă variată de materiale, de la dielectrici la metale și compuși, permite controlul grosimii, compoziției și microstructurii filmului și menține temperatura substratului la valori scăzute, protejând materialele sensibile la căldură. Pe de altă parte, tehnica vine și cu anumite limitări: rata de depunere este relativ mică, echipamentele sunt costisitoare, iar obținerea unor rezultate reproductibile necesită experiență tehnică solidă [23, 24].

1.3. Concluzii- Capitol 1

În concluzie, cele două metode se completează în mod natural într-un flux tehnologic integrat. PLD este preferată pentru depunerea oxizilor metalici pe substrat de siliciu, deoarece oferă un control stoichiometric precis și o puritate ridicată, iar ajustarea presiunii mediului de depunere permite reglarea fină a gradului de oxidare aspect esențial atât pentru proprietățile optice ale acoperirilor, cât și pentru performanța dispozitivelor microelectronice. RF sputtering, la rândul său, se impune ca soluție optimă pentru contactele metalice, asigurând uniformitate, compatibilitate cu o gamă largă de metale și un control riguros al grosimii și microstructurii filmului.

Referinte

- [1] *D. B. Chrisey and G. K. Hubler (Eds.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films. John Wiley & Sons, 1994, ISBN: 0471592188.*
- [2] *R. Eason (Ed.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. John Wiley & Sons, 2007, doi: [10.1002/0470052120](https://doi.org/10.1002/0470052120).*
- [3] *R. K. Singh and J. Narayan, "Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model," Phys. Rev. B, vol. 41, no. 13, p. 8843, 1990, doi: [10.1103/PhysRevB.41.8843](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.8843).*
- [4] *P. R. Willmott and J. R. Huber, "Pulsed laser vaporization and deposition," Rev. Mod. Phys., vol. 72, pp. 315–328, 2000, doi: [10.1103/RevModPhys.72.315](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.315).*
- [5] *G. Yang, C. Abraham, Y. Ma, M. Lee, E. Helfrick, D. Oh, and D. Lee, "Advances in materials design for all-solid-state batteries: From bulk to thin films," Appl. Sci., vol. 10, no. 14, p. 4727, 2020, doi: [10.3390/app10144727](https://doi.org/10.3390/app10144727).*
- [6] *S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, and A. Luches, "An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime," Appl. Surf. Sci., vol. 96, pp. 24–32, 1996, doi: [10.1016/0169-4332\(95\)00373-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00373-8).*
- [7] *F. Craciun, T. Lippert, and M. Dinescu, "Pulsed laser deposition: Fundamentals, applications, and perspectives," in Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering, Springer, 2020, doi: [10.1007/978-3-319-69537-2_27-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-69537-2_27-1).*
- [8] *K. L. Saenger, "On the origin of spatial nonuniformities in the composition of pulsed-laser-deposited films," J. Appl. Phys., vol. 70, no. 9, pp. 5629–5635, 1991, doi: [10.1063/1.350178](https://doi.org/10.1063/1.350178).*
- [9] *H. U. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Süske, T. Scharf, C. Fuhse, and K. Sturm, "Pulsed laser deposition (PLD) a versatile thin film technique," Adv. Solid State Phys., vol. 43, pp. 505–518, 2003, doi: [10.1007/978-3-540-44838-9_36](https://doi.org/10.1007/978-3-540-44838-9_36).*
- [10] *K. B. Masood, P. Kumar, M. A. Malik, and J. Singh, "A comprehensive tutorial on the pulsed laser deposition technique and developments in the fabrication of low dimensional systems and nanostructures," Emergent Mater., vol. 4, no. 6, 2021, doi: [10.1007/s42247-020-00155-5](https://doi.org/10.1007/s42247-020-00155-5).*
- [11] *T. Lippert and C. W. Schneider, "PLD plasma plume analysis: a summary of the PSI contribution," Appl. Phys. A, vol. 129, p. 103, 2023, doi: [10.1007/s00339-023-06408-4](https://doi.org/10.1007/s00339-023-06408-4).*

- [12] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 4th ed. Springer, 2011, doi: [10.1007/978-3-642-17613-5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17613-5).
- [13] M. N. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge, and S. J. Henley, "Pulsed laser ablation and deposition of thin films," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, no. 1, pp. 23–31, 2004, doi: [10.1039/B207644F](https://doi.org/10.1039/B207644F).
- [14] H. M. Christen and G. Eres, "Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, no. 26, p. 264005, 2008, doi: [10.1088/0953-8984/20/26/264005](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/26/264005).
- [15] P. D. Davidse and L. I. Maissel, "Theory and practice of RF sputtering," *Vacuum*, vol. 17, no. 3, pp. 139–145, 1967, doi: [10.1016/0042-207X\(67\)93142-9](https://doi.org/10.1016/0042-207X(67)93142-9).
- [16] P. Borowski and J. Mysliwiec, "Recent advances in magnetron sputtering: From fundamentals to industrial applications," *Coatings*, vol. 15, no. 8, p. 922, 2025, doi: [10.3390/coatings15080922](https://doi.org/10.3390/coatings15080922).
- [17] J. W. Coburn and E. Kay, "Positive-ion bombardment of substrates in rf diode glow discharge sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 12, pp. 4965–4971, 1972, doi: [10.1063/1.1661054](https://doi.org/10.1063/1.1661054).
- [18] R. K. Waits, "Planar magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 179–187, 1978, doi: [10.1116/1.569451](https://doi.org/10.1116/1.569451).
- [19] B. Window and N. Savvides, "Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, no. 2, pp. 196–202, 1986, doi: [10.1116/1.573470](https://doi.org/10.1116/1.573470).
- [20] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000, doi: [10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [21] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, and J. G. Han, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends," *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1–2, pp. 208–218, 2005, doi: [10.1016/j.tsf.2004.07.041](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.041).
- [22] K. Strijckmans, R. Schelfhout, and D. Depla, "Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process," *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 24, p. 241101, 2018, doi: [10.1063/1.5042084](https://doi.org/10.1063/1.5042084).
- [23] D. Depla and S. Mahieu (Eds.), *Reactive Sputter Deposition*, Springer, 2008, doi: [10.1007/978-3-540-76664-3](https://doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3).
- [24] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. William Andrew, 2010, ISBN: 978-0815520375.

2. Metode de caracterizare a filmelor subțiri pe bază de oxizi

2.1. Elipsometrie spectroscopică (SE)

2.1.1 Introducere

Elipsometria spectroscopică (SE) este o metodă de examinare a modificărilor luminii polarizate reflectate de pe o suprafață. Originile metodei datează din anii 1890 când Paul Drude a construit primul elipsometru, iar termenul a fost utilizat prima dată de Rothen în 1945. Metoda a devenit cunoscută în anii '70-'80 datorită progreselor tehnologice, standardizarea fiind realizată de Azzam în 1991 [1- 4].

SE colectează simultan date la multiple lungimi de undă, spre deosebire de metoda clasică. Computerizarea și detectorii CCD au accelerat măsurătorile. Tehnica s-a extins în biologie și medicină, deși aplicațiile biologice ridică provocări legate de stabilitatea suprafețelor lichide [5].

2.1.2. Principiul fundamental al elipsometriei

Elipsometria spectroscopică este o metoda utilizată pentru analiza filmelor subțiri și a suprafețelor, bazându-se pe modificările de polarizare ale luminii reflectate. Procesul de analiză se realizează prin cuantificarea modificărilor de polarizare, exprimate prin raportul de amplitudine (Ψ) și diferență de fază (Δ) [6, 7].

Prin aplicarea formalismului matematic derivat din ecuațiile lui Fresnel, este posibilă extragerea parametrilor optici fundamentali: n și k . Precizia modelării acestor constante reprezintă factorul determinant pentru acuratețea rezultatelor [7]. În Figura 2.1 sunt ilustrate schema experimentală și relațiile teoretice asociate.

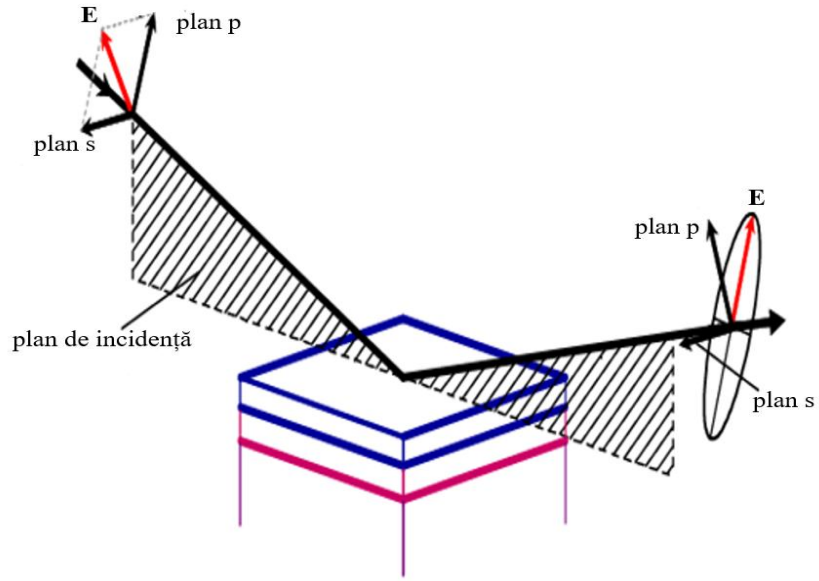


Figura 2.1: Sistemul de elipsometrie adaptată și modificată după ref [8].

Ecuțiile Fresnel pentru polarizările s și p sunt descrise de (2.1) și (2.2) [7]:

$$r_p = \frac{n \cos \varphi - n_0 \cos \varphi' \frac{E_p^{Ref}}{E_p^{In}}}{n \cos \varphi + n_0 \cos \varphi' \frac{E_p^{Ref}}{E_p^{In}}}, \quad (2.1)$$

$$r_s = \frac{n_0 \cos \varphi - n \cos \varphi' \frac{E_s^{Ref}}{E_s^{In}}}{n_0 \cos \varphi + n \cos \varphi' \frac{E_s^{Ref}}{E_s^{In}}}, \quad (2.2)$$

E - reprezintă intensitatea câmpului electric pentru undele incidente sau reflectate, iar n și n_0 sunt indicii de refracție complecși ai eșantionului și ai mediului incident. Partea imaginară a lui n este k , coeficientul de extincție. Unghiul intern ϕ este legat de ϕ' prin legea lui Snell descrisă de ecuația (2.3) [7].

$$n_0 \sin \phi = n \sin \phi', \quad (2.3)$$

Elipsometria spectroscopică este definită de relația [2, 3]:

$$\rho = \tan(\psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}, \quad (2.4)$$

2.1.3. Analiza datelor

Interpretarea datelor obținute prin elipsometrie spectroscopică reprezintă un proces complex în caracterizarea materialelor. Principiul metodei se bazează pe corelarea modificărilor de polarizare ale luminii reflectate cu proprietățile optice ale filmelor subțiri studiate. Măsurarea parametrilor Ψ și Δ permite determinarea atât a grosimii filmului, cât și a indicelui de refracție al acestuia [6, 9].

Pentru extragerea constantelor optice din datele SE, sunt utilizate modele matematice precum ecuațiile Cauchy și Sellmeier. Analiza datelor se bazează pe tehnici de regresie care minimizează erorile între datele experimentale și valorile teoretice.

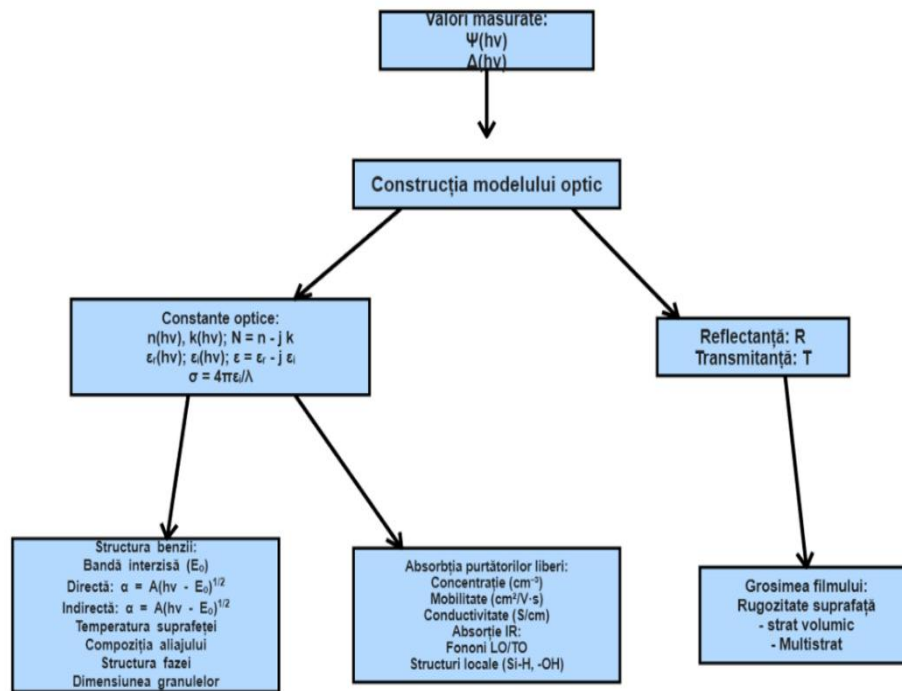


Figura 2.2: Etapele de lucru pentru analiza datelor SE, adaptată și modificată după ref [7].

2.1.4. Date elipsometrice pentru sistem multistrat

Analiza datelor elipsometrice este provocatoare datorită relației complexe dintre proprietățile optice ale straturilor și interacțiunea cu lumina. SE măsoară schimbările de polarizare pentru determinarea grosimii și constantelor optice folosind modele Cauchy sau Sellmeier [7].

Straturile pot fi considerate medii omogene, cu abateri datorate rugozității sau anizotropiei. Acuratețea depinde de modelele alese și procedurile de calibrare. Algoritmii sofisticăți au crescut precizia, permițând aplicații în nanotehnologie și semiconductori

[10]. Experimentele practice demonstrează că aceste tehnici sunt aplicabile pentru studierea sistemelor multistrat, după cum ilustrează structura prezentată în Figura 2.3.

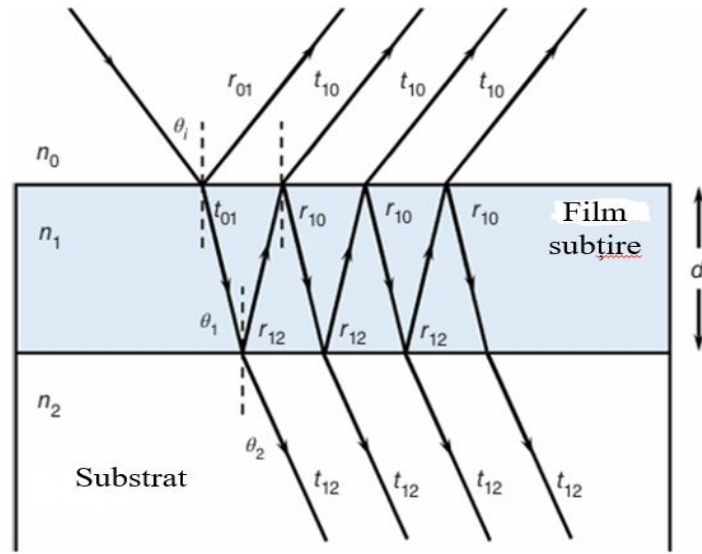


Figura 2.3: Model optic format dintr-o structură de aer/peliculă subțire/substrat adaptată și modificată după ref [11].

Grosimea filmului, d , este legată de grosimea de fază, β , conform următoarei relații [11]:

$$\beta = 2\pi d N_1 \cos\left(\frac{\theta_1}{\lambda}\right), \quad (2.5)$$

Ecuția generală a elipsometriei (2.4) se poate scrie sub forma [7].

$$\tan(\Psi) \exp i\Delta = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\left[\frac{r_{01,p} + r_{12,p} \exp - i2\beta}{1 + r_{01,p} \cdot r_{12,p} \exp - i2\beta} \right]}{\left[\frac{r_{01,s} + r_{12,s} \exp - i2\beta}{1 + r_{01,s} \cdot r_{12,s} \exp - i2\beta} \right]}, \quad (2.6)$$

2.1.5. Modelul dielectric. Sellmeier și Cauchy

Elipsometria spectroscopică utilizează modele matematice pentru analiza proprietăților dielectrice ale materialelor. Aceste modele permit stabilirea relației dintre răspunsul optic și structura fizică, oferind astfel informații despre grosimea și compoziția filmelor subțiri [12, 13]

Modelul Cauchy oferă o abordare polinomială directă, potrivită pentru materiale transparente al căror indice de refracție variază în funcție de lungimea de undă. Acesta este eficient pentru materiale cu dispersie redusă, fiind utilizat pentru analiza polimerilor și a sistemelor de sticlă [13].

Modelul Sellmeier se bazează pe o formă polinomială mai complexă, care oferă reprezentări mai precise ale materialelor ce reprezintă o dispersie puternică pe un interval mai larg de lungimi de undă [14].

În cazul dielectricilor cu un interval de bandă larg și $\varepsilon_2 \approx 0$, forma ecuației Sellmeier (2.7) este adaptată după ref. [7, 14].

$$\varepsilon_d(\lambda) = A + \sum_k \frac{B_k \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0,k}^2}, \quad (2.7)$$

unde $\lambda_{[0,k]}$ reprezintă poziția de vârf a oscilatorului j . Ecuația Sellmeier (2.7) poate fi simplificată în forma Cauchy pentru a simplifica analiza datelor [13].

$$\tilde{n}(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (2.8)$$

2.1.6. Configurația experimentală.

Măsurătorile elipsometrice depind în mare măsură de configurația experimentală adoptată [6]. Sistemul de bază include un laser ca sursă de lumină, poziționat central în aparat, care, împreună cu polarizatorul, generează lumină cu polarizare controlată pentru iradierea filmului subțire. După reflexia de pe suprafața materialului, un compensator rotativ analizează modificările suferite de polarizare, determinând parametrii Ψ și Δ . Semnalele sunt colectate și convertite în date utilizate pentru calculul constantelor optice și al grosimii stratului.

Instrumentele elipsometrice sunt disponibile în diverse configurații, în funcție de aplicațiile vizate [15, 16]. Sistemele cu componente rotative sunt utilizate frecvent pentru măsurători de rutină, în timp ce elipsometrele spectroscopice oferă o gamă variată de sensibilități pentru aplicații mai exigente. Configurațiile multicanal permit, de asemenea, urmărirea în timp real a evoluției proceselor. Obținerea unor date fiabile presupune un control strict al condițiilor experimentale, în special al temperaturii și umidității ambientale, precum și izolarea sistemului față de perturbațiile externe care pot introduce erori sistematice în măsurători. Configurația unui sistem elipsometric reprezentativ este prezentată în figura 2.4 [Institutul National pentru Fizica Materialelor-NIMP]



Figura 2.4: *Echipament de elipsometrie spectroscopică [NIMP].*

2.1.7. Rezultate și discuții

Tabel 2.1 Grosimea filmelor de ZrO_2 depuse prin PLD la diferite presiuni de O_2 estimata din simularea cu un model Cauchy a datelor elipsometrice spectrale in doua domenii [6, 15].

Pentru simularea datelor elipsometrice am folosit un model Cauchy. Valoarea constantelor A si B obținute este prezentată în Tabelul 2.1. Simularea s-a făcut în doua domenii spectrale: 1.24-3.0 eV, unde filmele sunt transparente si 1.24-4.5 eV, unde filmele prezinta si absorbtie optica. După cum se observa din datele din Tabelul 2.1, grosimile estimate in cele doua domenii spectrale sunt foarte apropiate.

Tabel 2.1: Estimări ale grosimii filmelor de ZrO_2 depuse prin PLD la diferite presiuni de O_2 estimate din simularea cu un model Cauchy a datelor elipsometrice spectrale in doua domenii.

Nr. crt.	1.24-4.5 eV	1.24-3eV
S1- $6 \times 10^{-3} O_2$	MSE=20.81 Thick 73.986±0.0563 An 2.1026±0.00103 Bn 0.031564±0.000249	MSE=21.89 Thick 74.120±0.063 An 2.1165±0.0019 Bn 0.026962±0.000576
S2- $8 \times 10^{-3} O_2$	MSE=19.84 Thick 87.498±0.0617 An 2.1186±0.000791 Bn 0.028555±0.00013	MSE=17.07 Thick 87.668±0.065 An 2.1199±0.00117 Bn 0.027531±0.000416
S3- $10 \times 10^{-3} O_2$	MSE=22.6 Thick 76.612±0.0627 An 2.091±0.00104 Bn 0.030061±0.000242	MSE=26.17 Thick 76.695±0.0783 An 2.1007±0.00217 Bn 0.026824±0.000668
S4- $13 \times 10^{-3} O_2$	MSE=15.65 Thick 70.384±0.0395 An 2.1007±0.000804 Bn 0.030053±0.000186	MSE=13.77 Thick 70.565±0.0366 An 2.1224±0.00128 Bn 0.023436±0.000369

În figura 2. 5 sunt prezentate datele obținute privind indicele de refracție al filmelor de ZrO_2 depuse prin PLD. Rezultatele indica o dependenta a indicelui de refracție de valoarea presiunii oxigenului in timpul depunerii. Cel mai mare indice de refracție in domeniul vizibil a fost cel al filmelor de ZrO_2 depuse la 8×10^{-3} mbar, in timp ce cel mai mic a fost al filmelor de ZrO_2 depuse la 10×10^{-3} mbar.

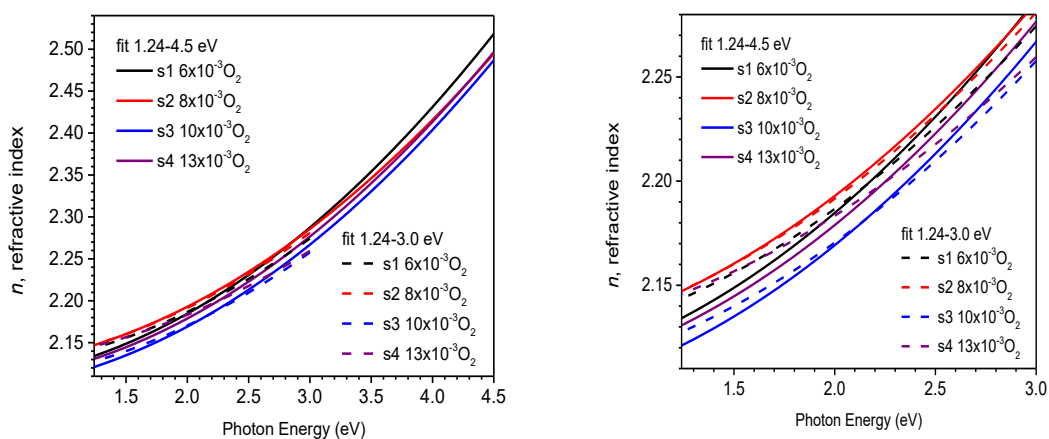


Figura 2.5: *Dependența spectroscopică a indicelui de refracție al filmelor subțiri de ZrO_2 depuse prin PLD la diferite presiuni de O_2 .*

2.2. Microscopia electronică de baleaj (SEM).

2.2.1. Introducere

Microscopia electronică cu baleaj se bazează pe analiza interacțiunilor dintre fasciculele de electroni și suprafețele probelor solide. Ernst Ruska și Max Knoll au stabilit în anii 1930 principiile opticii electronice, iar primul SEM practic (Stereoscan) a fost construit de Charles Oatley la începutul anilor 1960. Tehnologia a permis obținerea imaginilor 3D la rezoluții anterioare imposibile. Evoluția ulterioară a inclus îmbunătățiri ale tunurilor cu electroni și diversificarea surselor de emisie [17- 19].

2.2.2. Principiul de bază al microscopiei electronice de baleaj.

SEM este o metodă avansată bazată pe emiterea unui fascicul concentrat de electroni ce scanează suprafața și generează imagini din semnalele electron-probă. Spre deosebire de microscopia optică, SEM permite rezoluții nanometrice datorită lungimii de undă mici a electronilor [20, 21].

Imaginea se formează în zona de excitație primară unde fasciculul interacționează cu structura atomică. Dimensiunea zonei depinde de energia fasciculului și densitatea materialului. Interacțiunile includ coliziuni elastice (schimbarea traiectoriei fără pierdere de energie) și inelastice (cedarea de energie către atomi, generând semnale utile) [22].

Electronii secundari (SE) sunt responsabili de imaginile cu rezoluție înaltă care evidențiază topografia. Generați prin interacțiuni inelastice cu stratul superficial, provin din primii nanometri și permit observarea fină a reliefului. Contrastul reflectă diferențele de compoziție - elementele ușoare emit mai eficient electroni secundari [21, 22].

Electronii retroîmprăștiați (BSE) oferă informații despre compoziția chimică, rezultând din interacțiuni elastice. Intensitatea semnalului variază cu numărul atomic, permițând diferențierea regiunilor cu compoziții diferite [23].

Radiația X caracteristică apare când un electron dintr-un strat interior este îndepărtat și înlocuit de unul superior, eliberând raze X cu energie specifică elementului [24] În figura 2.6, sunt prezentate schematic volumul de interacțiune cu proba și sursele generate.

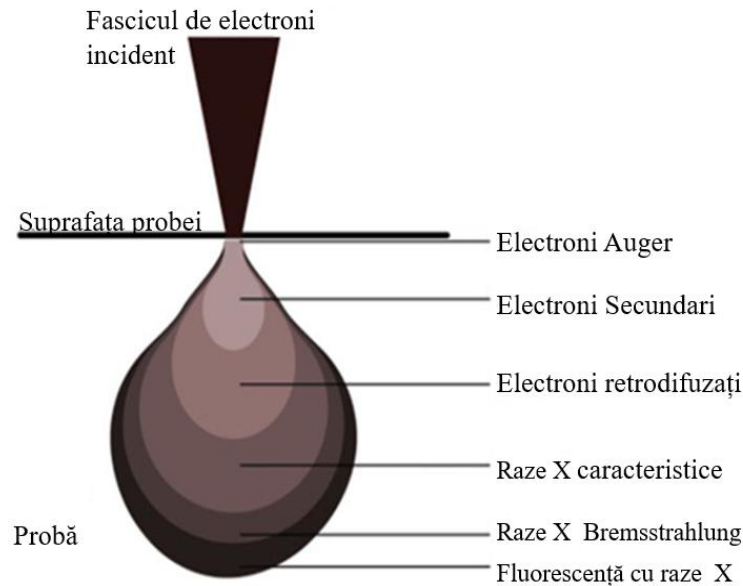


Figura 2.6: Volumul de interacțiune cu proba și sursele generate, adaptată și modificată după ref [23].

2.2.3. Principiul de funcționare al microscopiei electronice cu baleaj.

Un SEM cuprinde patru componente esențiale: tunul de electroni (produce fasciculul), lentilele electromagnetice (focalizare), sistemul de scanare (mișcă fasciculul) și detectorii (captează semnalele) [25].

Mărirea se calculează ca raport între dimensiunea zonei scanate și imaginea finală. Rezoluția definește cea mai mică distanță la care două puncte pot fi diferențiate, fiind influențată de diametrul fasciculului, interacțiunea cu materialul și calitatea componentelor optice [22].

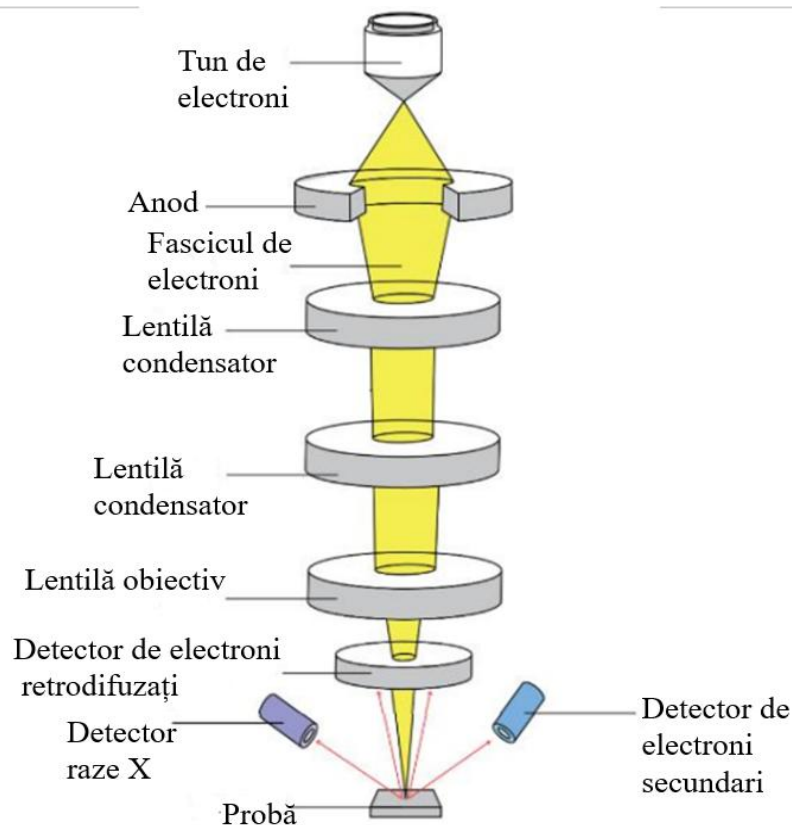


Figura 2.7: *Schema componentelor de bază ale SEM-ului, adaptată și modificată după ref.*

2.2.3. Pregătirea probelor.

Pregătirea probelor pentru SEM are un impact direct asupra calității imaginilor obținute. În acest sens, pentru a evita artefactele și a obține suprafețe curate, sunt necesare metode specifice de pregătire, precum lustruirea mecanică, acoperirea cu material conductor și proceduri adecvate de uscare [23].

În mod special, probele biologice beneficiază de uscarea în punctul critic și de cea prin congelare, metode care păstrează structura intactă și reduc deteriorările față de tehnicile clasice. În paralel, materialele izolatoare necesită acoperiri conductoare pentru a preveni acumularea de sarcină care ar deforma imaginile [26].

2.2.4. Avantajele și dezavantajele

Microscopia electronică cu baleaj prezintă atât puncte forte, cât și limitări semnificative. Principalul avantaj este rezoluția extrem de mare (până la ordinul nanometrilor) care permite studiul detaliat al topografiei suprafețelor, făcând-o ideală pentru domenii precum știința materialelor și biologia. Combinată cu spectroscopia cu raze X (EDS), tehnica permite și analiza compozițională a probelor. Cu toate acestea, pregătirea probelor

trebuie făcută foarte atent, iar problemele care pot apărea în timpul pregătirii pot modifica rezultatele finale și pot induce în eroare interpretarea [24, 25, 27].

2.2.5. Rezultate și discuții.

În figura 2.8. sunt patru imagini obținute prin SEM ale țintelor de ZrO_2 (a, b) și a contactelor metalice de Al utilizate la depunerea filmelor de ZrO_2 prin metoda PLD și ale contactelor metalice depuse prin pulverizare radio frecvență pe filmele obținute.

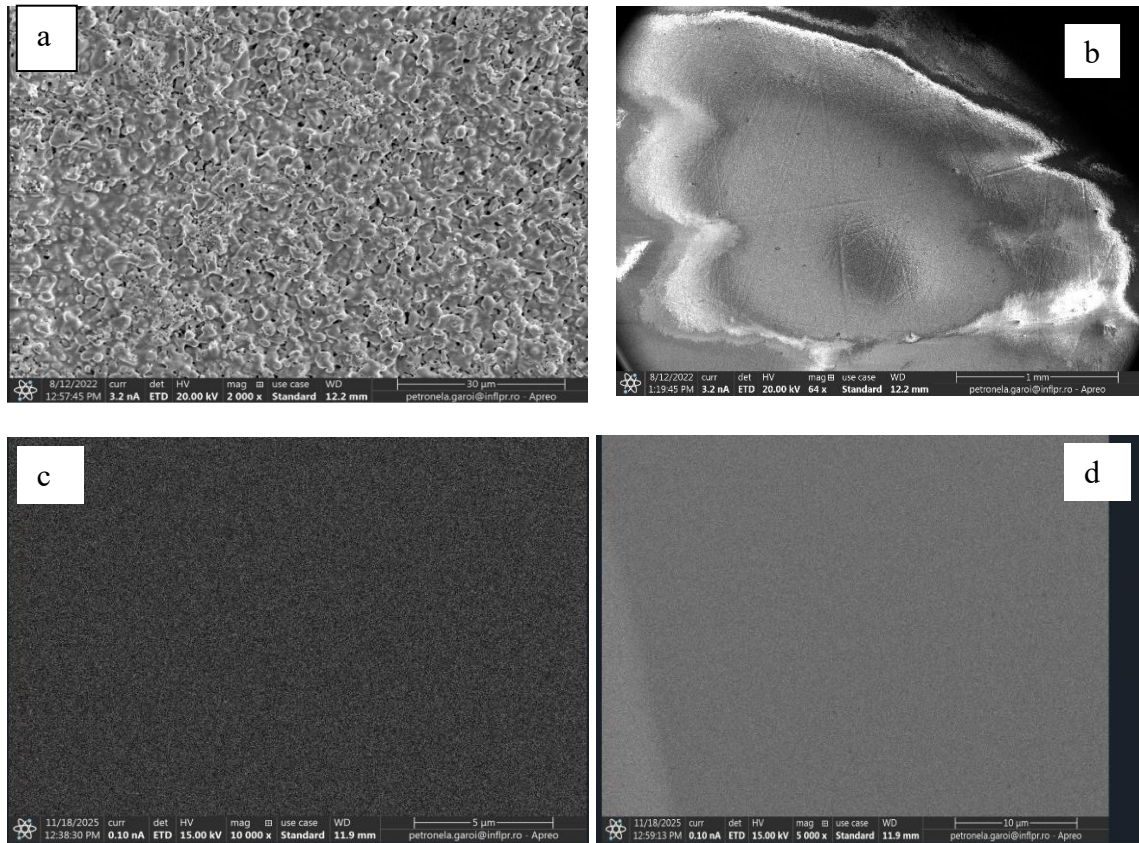


Figura 2.8: Imagini SEM ale materialelor utilizate: (a, b) ținte de ZrO_2 pentru depunerea prin PLD; (c, d) contacte metalice de Al depuse prin pulverizare RF pe filmul Si/ZrO_2 .

Imaginea (a) – Mărire 2000x

Suprafața analizată prezintă o textură fină, caracterizată prin porozitate și granularitate;

Se disting particule sau aglomerări mici, cu dimensiuni relativ uniforme;

Se poate observa o structură densă fără prezența porilor distribuiți aleatoriu.

Imaginea (b) – Mărire 64x

Imaginea arată o zonă de ansamblu, cu aspect de fractură sau secțiune transversală a unei probe masive;

Marginile au un aspect stratificat, sugerând procese de rupere sau exfoliere;

Zona centrală pare netedă în comparație cu marginile, indicând diferențe în topografia suprafeței.

Imaginea (c) – Mărire 10000x

Imaginea la mărire maximă relevă structura superficială la nivel nanometric;

Se observă o textură foarte fină, cu aspectul caracteristic filmelor metalice policristaline;

Suprafața apare extrem de compactă, fără porozitate aparentă sau defecte structurale majore.

Imaginea (d) – Mărire 5000x

Suprafața contactului metalic de Al prezintă o textură extrem de fină și omogenă, cu aspect uniform;

Se observă o structură compactă și densă, fără prezența granulelor vizibile sau a defectelor semnificative;

Morfologia este caracterizată prin netezime ridicată, indicând o depunere uniformă prin pulverizare cu radiofrecvență.

Comparație generală între ZrO_2 și Al:

Țintele de ZrO_2 (a, b) prezintă o morfologie granulară cu porozitate aparentă și textură neomogenă, specifică materialelor ceramice, în timp ce contactele de Al (c, d) manifestă o structură extrem de compactă, uniformă și fină, caracteristică filmelor metalice depuse prin pulverizare.

2.3. Reflectivitatea radiației X (XRR).

2.3.1. Principiul fundamental al XRR.

Modelarea reflectivității radiației X (XRR) permite evaluarea grosimii, densității și rugozității filmelor subțiri. Tehnica analizează materiale monocristaline, policristaline și amorfe, chiar și pentru filme de câțiva nanometri. Datele oferă informații despre formarea filmului, calitatea interfețelor și densitatea materialului [28, 29].

Metoda este utilizată în fabricarea semiconductorilor, acoperiri optice și nanotehnologie. Principiul se bazează pe interacțiunea radiației X cu proba la unghiuri mici. Sub unghiul critic, radiația se reflectă complet la suprafață deoarece indicele de refracție este mai mic decât 1, reflectivitatea atingând aproape 100%. Peste unghiul critic, reflectivitatea scade rapid pe măsură ce radiația pătrunde și este absorbită sau împrăștiată [30].

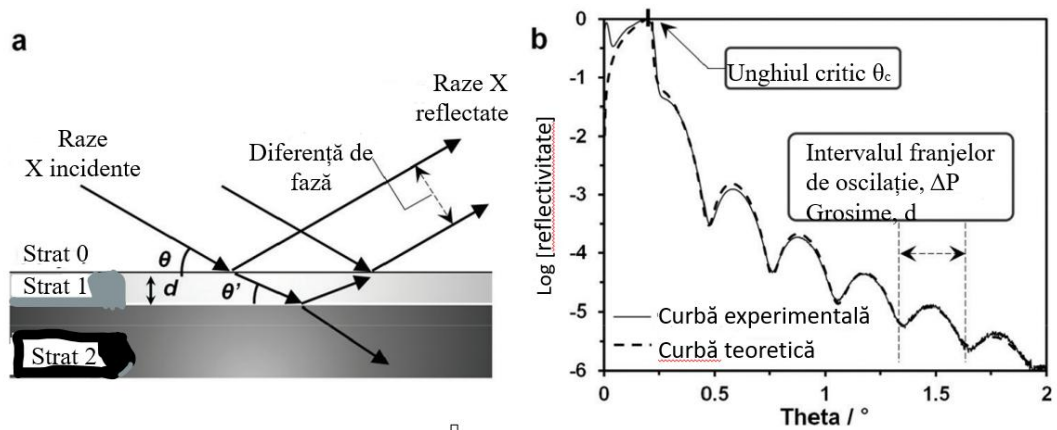


Figura 2.9 Schema ilustrativă a reflexiei razelor X (XRR) (a) pentru o structură stratificată și (b) profil reprezentativ XRR: curbă experimentală comparată cu curba teoretică de potrivire generată prin software, adoptată și modificată după ref [31].

Indicele de refracție complex pentru razele X este dat de [28, 29]:

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (2.9)$$

unde δ și β sunt termenii de dispersie și absorbție [13]:

$$\delta = \frac{\left(\frac{r_e \lambda^2}{2\pi}\right) N_0 \rho \sum_i x_i (z_i + f'_i)}{\sum_i x_i M_i}, \quad (2.10)$$

$$\beta = \frac{\left(\frac{r_e \lambda^2}{2\pi}\right) N_0 \rho \sum_i x_i f''_i}{\sum_i x_i M_i}, \quad (2.11)$$

Forma simplificată a lui β când se cunoaște coeficientul de absorbție (μ) este adaptat după ref. [13].

$$\beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi}, \quad (2.12)$$

Unghiul critic poate fi calculat aproximativ cu ecuația (2.13) sau (2.14) [13, 14]:

$$\cos \theta_c = n = 1 - \delta, \quad (2.13)$$

$$\theta_c^2 = 2\delta. \quad (2.14)$$

2.3.2. Procedura pentru XRR

Pentru analiza XRR se folosește geometria GISXRR începând cu alinierea automată a probei prin procedura „Align & Center”. Aceasta implică scanări ω pentru ajustarea înclinării astfel încât suprafața să fie paralelă cu axa z, respectând condiția de reflexie speculară ($\alpha_i = \alpha_f$) [29].

Măsurarea se realizează în două etape. Prima folosește unghiuri mici cu atenuator metallic și timpi scurți pentru a evita saturația detectorului. A doua folosește unghiuri mari fără filtru și timpi lungi pentru maximizarea raportului semnal-zgomot.

Cele două seturi sunt combinate și normalizate pentru curba continuă a reflectivității. Unghiul critic determinat servește la normalizarea reflectivității la valoarea 1, corectând efectul „amprentei” fasciculului la unghiuri mici [32].

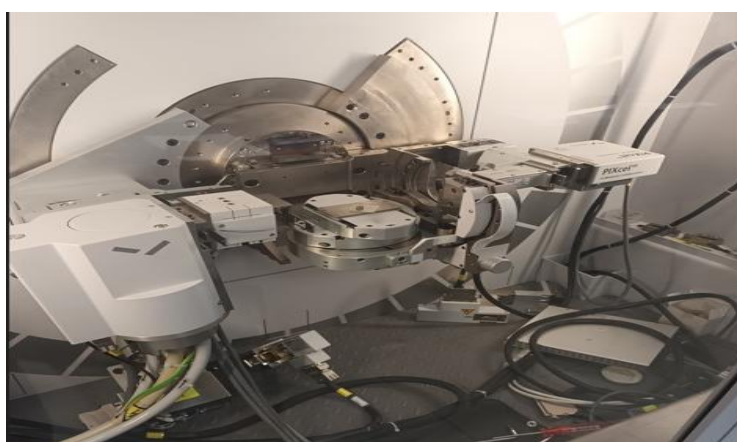


Figura 2.10: Difractometrul PANalytical EMPYREAN [INFLPR]

2.3.3. Rezultate și discuții

În figurile descrise mai jos sunt prezentate curbele XRR obținute pentru filmele de ZrO_2 depuse la diferite presiuni de oxigen. Similitudinea acestor curbe de reflectivitate indică faptul că filmele au caracteristici structurale asemănătoare.

Analiza curbelor de reflectivitate a fost realizată prin simulare folosind software-ul Reflectivity de la Panalytical. Modelul utilizat este format dintr-un substrat de Si acoperit cu un strat de oxid nativ, peste care se află filmul depus, urmat de un strat superficial de contaminare specific filmelor expuse la aer.

Rezultatele obținute au arătat că densitatea stratului de ZrO_2 este de aproximativ $6,06 \text{ g/cm}^3$, iar rugozitatea suprafeței este foarte scăzută, în jur de $0,4 \text{ nm}$. Densitatea stratului de oxid de siliciu nativ a fost mai mare decât valoarea obișnuită de $2,2 \text{ g/cm}^3$. Acest fapt indică faptul că atomii și ionii de Zr cu energie mare, proveniți din plasma laser formată, au fost implantați în stratul de oxid nativ, crescându-i densitatea.

1. Filme de ZrO₂ depuse prin PLD sub diverse presiuni de oxigen (Figura 2.11)

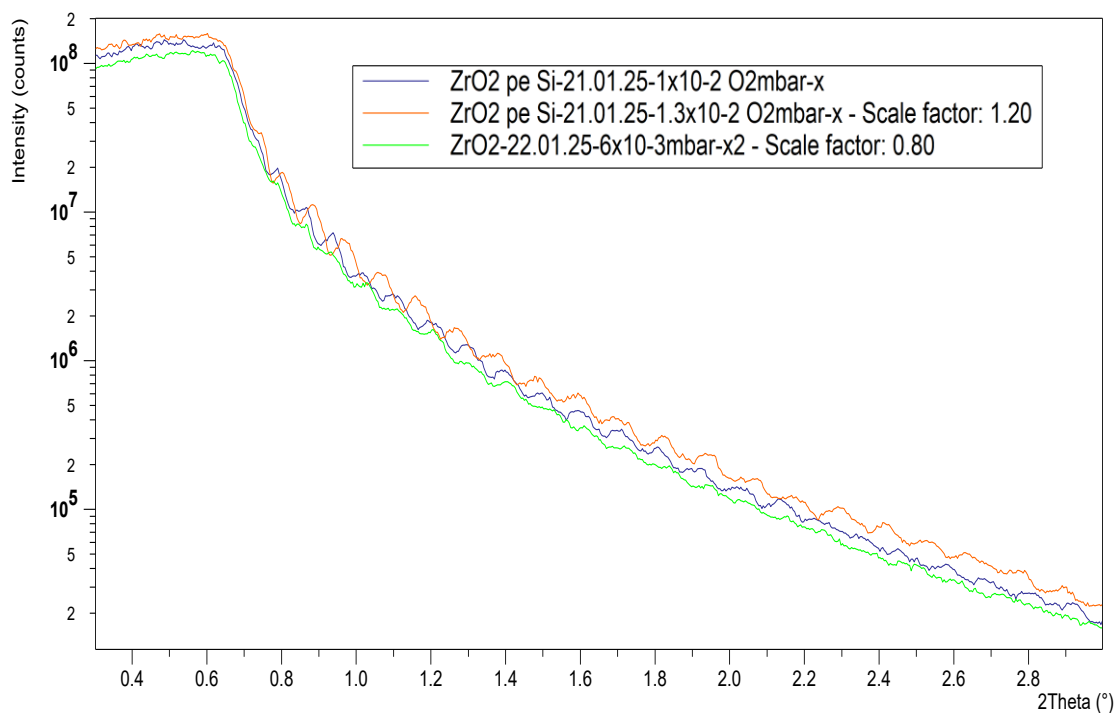


Figura 2.11: Curbe XRR înregistrate pe filme de ZrO₂ depuse prin PLD sub diverse presiuni de oxigen.

2. Film de ZrO₂ obținut prin PLD la o presiune de $1,3 \times 10^{-2}$ mbar de O₂ (Figura 2.12)

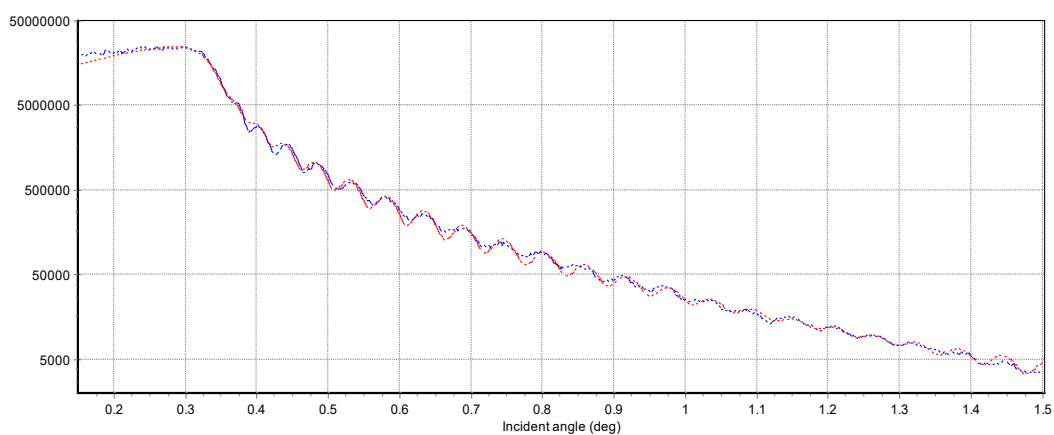


Figura 2.12: Curba XRR și simularea corespunzătoare pentru filmul de ZrO₂ obținut prin depunere laser pulsată (PLD) la o presiune de $1,3 \times 10^{-2}$ mbar de O₂.

Tabelul 2.2: Rezultatele fitării pentru proba depusă prin PLD la o presiune de $1,3 \times 10^{-2}$ mbar de O_2 .

Strat	Descriere strat	Densitate (g/cm ³)	Grosime (nm)	Rugozitate (nm)
3, 0	DensityOnly, ZrOCH	6.169	1.614	0.286
2, 0	DensityOnly, ZrO ₂	6.065	66.861	0.4
1, 0	DensityOnly, SiO ₂	3.978	1.757	0.4
Substrat	Diamond, Si	2.328	600000	0.4

3. Film de ZrO₂ obținut prin PLD la o presiune de 1×10^{-2} mbar de O_2 (Figura 2.13)

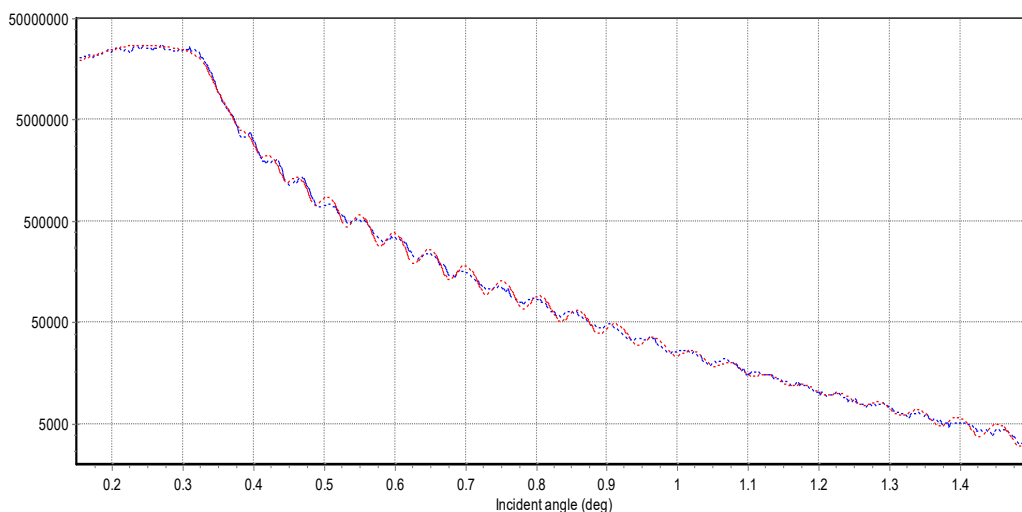


Figura. 2.13: Curba XRR și simularea corespunzătoare pentru filmul de ZrO₂ obținut prin depunere laser pulsată (PLD) la o presiune de 1×10^{-2} mbar de O_2 .

Tabelul 2.3: Rezultatele fitării pentru proba depusă prin PLD la o presiune de 1×10^{-2} mbar de O_2 .

Strat	Descriere strat	Densitate (g/cm ³)	Grosime (nm)	Rugozitate (nm)
3, 0	DensityOnly, ZrOCH	6.163	2.555	0.264
2, 0	DensityOnly, ZrO ₂	6.061	71.642	0.4
1, 0	DensityOnly, SiO ₂	3.974	1.79	0.4
Substrat	Diamond, Si	2.328	600000	0.4

3. Film de ZrO₂ obținut prin PLD la o presiune de 6×10^{-2} mbar de O_2 (Figura 2.14)

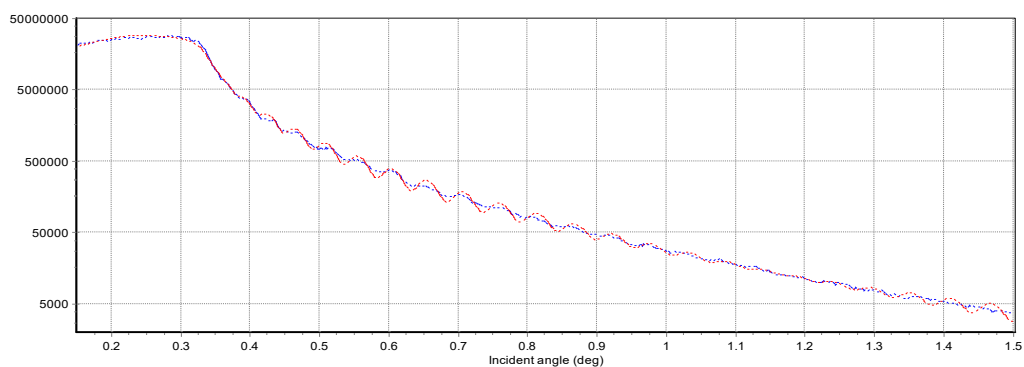


Figura 2.14: Curba XRR și simularea corespunzătoare pentru filmul de ZrO₂ obținut prin depunere laser pulsată (PLD) la o presiune de 6×10^{-2} mbar de O_2 .

Tabelul 2.4: Rezultatele fitării pentru proba depusă prin PLD la o presiune de 6×10^{-2} mbar de O_2 .

Strat	Descriere Strat	Densitate (g/cm ³)	Grosime (nm)	Rugozitate (nm)
3, 0	DensityOnly, ZrOCH	6.221	2.349	0.306
2, 0	DensityOnly, ZrO ₂	6.024	70.982	0.778
1, 0	DensityOnly, SiO ₂	3.874	1.812	0.4
Substrat	Diamond, Si	2.328	600000	0.4

2.4. Difractia de raze X (XRD)

2.4.1. Principiul fundamental al XRD.

Difractia de raze X se bazează pe legea lui Bragg, care descrie condițiile în care radiația X difractată de planurile atomice paralele din cristal produce interferență constructivă. Această lege stabilește relația dintre lungimea de undă a fascicului incident, distanța dintre planurile cristaline și unghiul la care radiația trebuie să ajungă pentru a produce difracție. Când aceste condiții geometrice sunt îndeplinite, razele difractate se suprapun în fază și generează maxime de intensitate detectabile [33, 34]. Legea lui Bragg este prezentată în Figura 2.15.

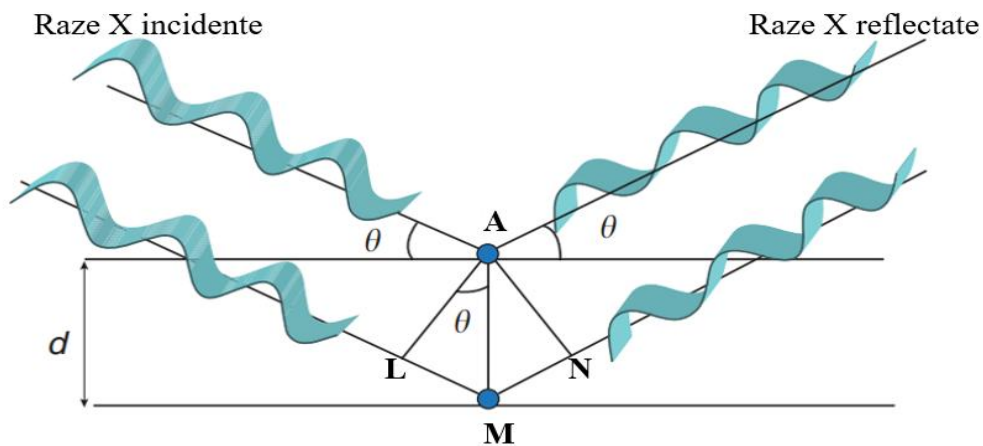


Figura 2.15: Schema difracției razelor X pe planurile cristaline (legea lui Bragg), adaptată și modificată după ref [34].

Legea lui Bragg este descrisă de ecuația (2.15) și este adaptată după ref. [34, 35]:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda. \quad (2.15)$$

Unde:

d = distanța dintre planuri, θ = unghiul de incidență (și reflexie), λ = lungimea de undă, $n = 1, 2, \dots$ ordinul de interferență.

Intensitatea semnalului difractat pentru fiecare orientare cristalografică depinde de factorul de structură, care conține informații despre compoziția elementară a celulei unitare, poziția atomilor în spațiu și capacitatea de împrăștiere a radiației X a fiecărui element chimic. Distribuția intensităților difractate este determinată de planurile atomice, descrise prin indicii Miller.

În plus, examinarea variației unghiulare a acestor intensități permite determinarea parametrilor de rețea și identificarea fazelor cristaline din probă. Identificarea se realizează prin compararea datelor experimentale cu bazele de date cristalografice standard, precum arhivele internaționale PDF-4 sau COD.

2.4.2. Procedura pentru XRD

Analiza XRD cu difractometrul PANalytical EMPYREAN se realizează prin scanarea $\theta/2\theta$ folosind software-ul Data Collector. În acest scop, sistemul folosește un tub cu anod de cupru (Cu-K α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) și detectori PIXcel 3D sau GaliPIX3D [33].

Procedura începe cu montarea probei și selectarea geometriei de scanare. Ulterior, se configurează parametrii de măsurare prin rutinele predefinite din Data Collector: intervalul angular, pasul și timpul pe punct [34, 35]. Măsurarea se execută automat, iar datele sunt salvate în format XRDML pentru analiza ulterioară și identificarea fazelor cristaline.

2.4.3. Rezultate și discuții XRD

Caracterizarea structurală prin difracție de raze X a filmului de ZrO₂ depus pe substrat de Si la temperatura camerei este prezentată în Figura 2.16. Difractograma evidențiază o bandă largă și difuză în jurul valorii de $2\theta \approx 31^\circ$, caracteristică unui material amorf, lipsit de ordine cristalină, așa după cum au evidențiat și analizele de difracție de raze X la incidență razantă efectuate pe filmele subțiri de ZrO₂ depuse utilizând metodele PLD și Rf sputtering. Structura amorfă sau nanocristalină, cu particule de ordinul nm, este avantajoasă din punct de vedere electric, aceste filme având curenți de scurgere mai mici decât filmele policristaline de aceeași grosime.

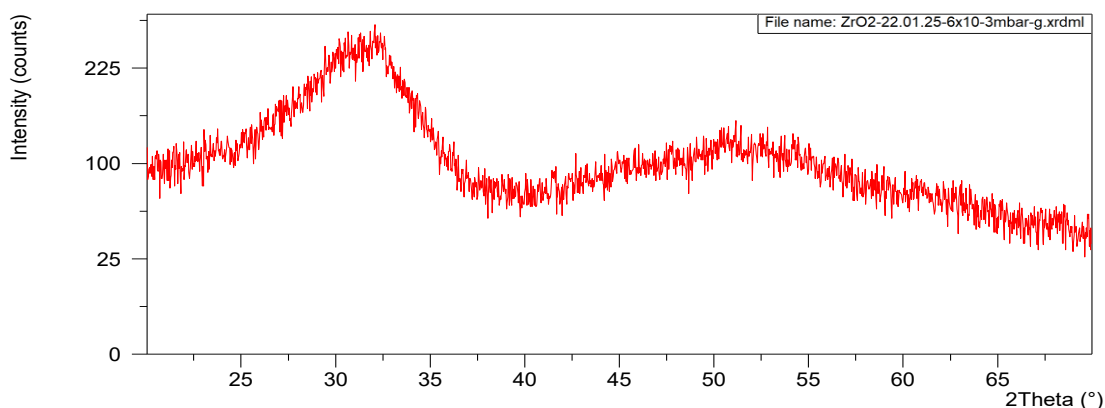


Figura 2.16: Diagrama de difracție de raze X achiziționată la unghi incident mic de pe un film de ZrO₂ depus pe substrat de Si la temperatura camerei.

Creșterea temperaturii de depunere la 600°C influențează semnificativ structura filmului de ZrO₂, după cum se poate observa în Figura 2.17, unde difractogramele înregistrate în cele două geometrii evidențiază vârfuri bine definite, în difractogramele înregistrate în ambele geometrii. Structura policristalină astfel obținută a generat curenți de scurgere ridicați, motiv pentru care aceste filme nu au fost luate în considerare pentru studii ulterioare."

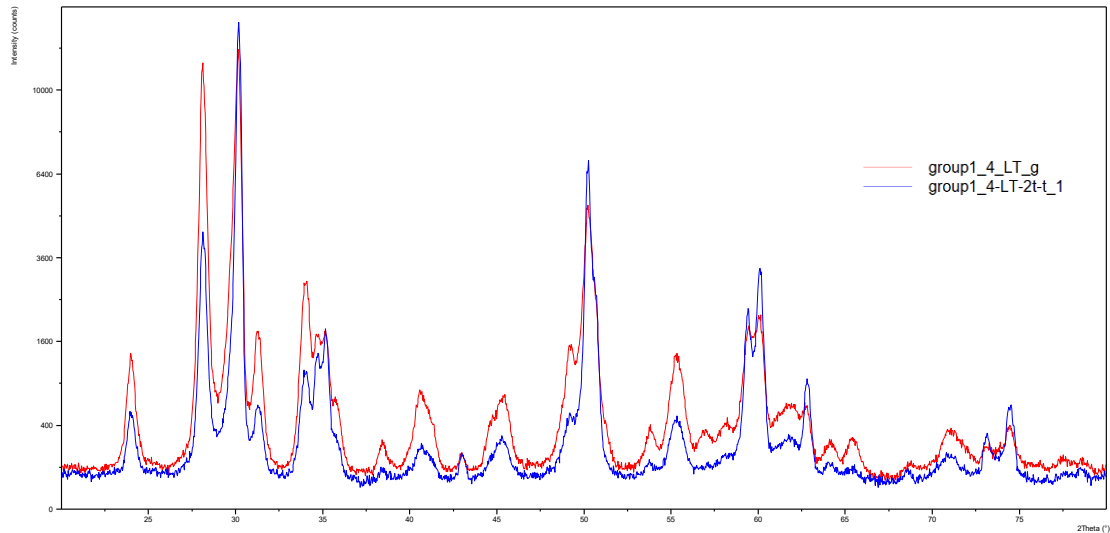


Figura 2.17: Diagrama de difracție de raze X achiziționată la incidența razantă (g) și în geometrie simetrică (t) de pe un film de ZrO_2 depus la $600^\circ C$.

2.5. Spectroscopia fotoelectronilor excitați cu raze X (XPS)

2.5.1 Principiul de bază XPS

Principiul spectroscopiei fotoelectronilor excitați cu raze X (XPS) se bazează pe efectul fotoelectric [36]. Conform acestui fenomen, atunci când un material absoarbe un foton cu energie suficientă, un electron este ejectat din structura atomului. În cazul XPS, proba este iradiată cu radiații X monocromatice, de obicei $Al K\alpha$ sau $Mg K\alpha$. Astfel, fotonii X determină emisia electronilor din nivelurile interne ale atomilor (core-levels), iar energia cinetică (KE) a acestor electroni se măsoară pentru a calcula energia de legătură (BE) [36]. Procesul de fotoemisie și ecuația corespunzătoare sunt ilustrate în figura 2.19. În consecință, ecuația efectului fotoelectric pentru XPS este descrisă de ecuația (2.16):

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{\text{spectrometru}} \quad (2.16)$$

unde: $h\nu$ este energia fotonului incident, $\Phi_{\text{spectrometru}}$ este lucru de extracție.

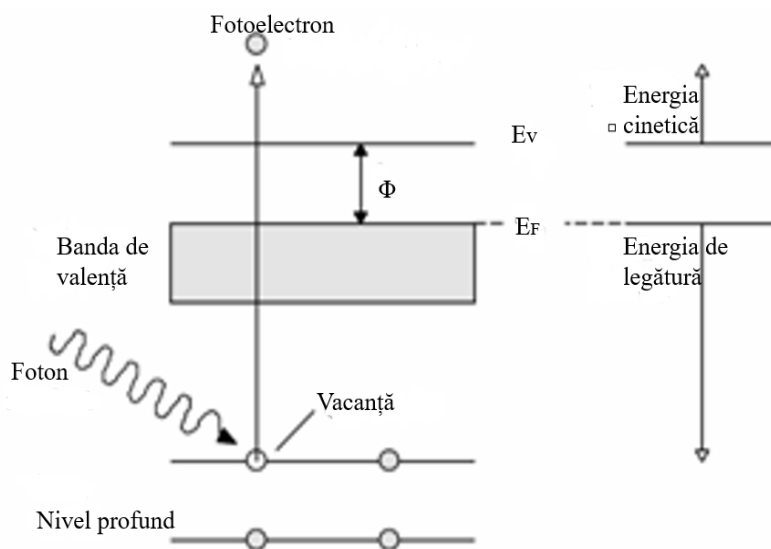


Figura 2.18: *Procesul de fotoemisie, adaptată și modificată după ref [36].*

Componente XPS: Un sistem XPS cuprinde: (1) sursa de raze X (Al K α sau Mg K α), (2) camera de vid ultra-înalt (< 10⁻⁹ mbar) pentru traiectorii neperturbate ale electronilor, (3) suport de probă cu control termic, (4) analizor de energie emisferic pentru separarea electronilor după energie cinetică, (5) detector (multiplicator de electroni), (6) sistem de compensare a sarcinii pentru materiale neconductoare, și (7) sistem computerizat de achiziție și control [37].

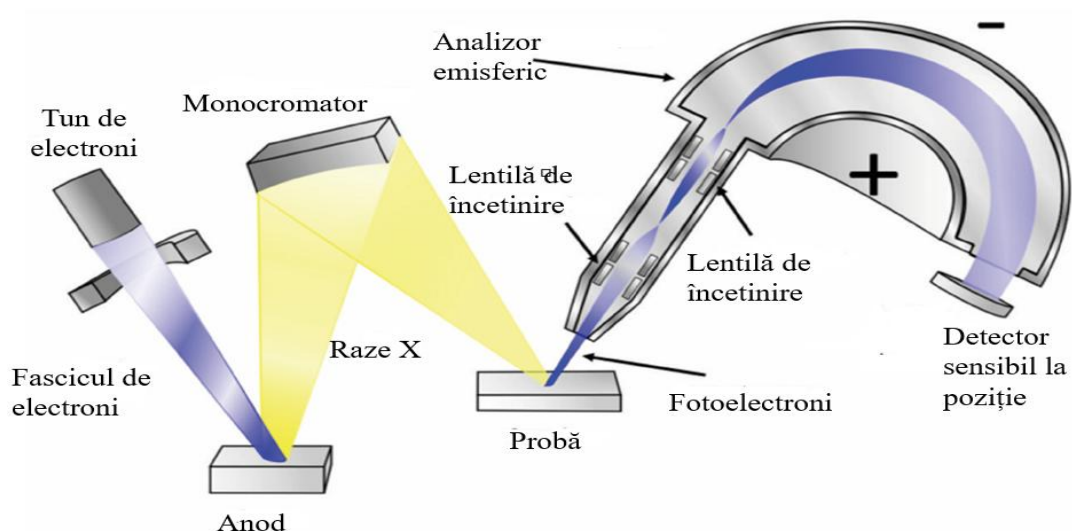


Figura 2.20: *Schema componentelor unui instrument XPS, adaptată și modificată după ref [37].*

2.5.2. Analiza calitativă și cantitativă

Analiza Calitativă și Cantitativă: Analiza calitativă identifică elementele prin energiile de legătură caracteristice fiecărei combinații element-orbital (1s, 2s, 2p, etc.), iar deplasările energetice determină stările chimice [19]. Analiza cantitativă calculează concentrația atomică relativă din intensitățile picurilor și factorii de sensibilitate (RSF) [38, 39]:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{RSF_x}}{\sum \left(\frac{I_i}{RSF_i} \right)} \times 100\% . \quad (2.17)$$

C_x : concentrația atomică a elementului x , exprimată procentual (%).

I_x : intensitatea măsurată a liniei spectrale pentru elementul x .

RSF_x : factorul de sensibilitate relativ al elementului x , specific tranziției electronice măsurate.

$\sum \left(\frac{I_i}{RSF_i} \right)$: suma raporturilor intensităților măsurate față de factorii de sensibilitate relativi, pentru toate elementele detectate în analiză [19].

2.5.4 Spectre XPS

Spectrul XPS prezintă distribuția energetică a fotoelectronilor emiși din materialul analizat. Energia de legătură calculată este specifică fiecărui element și mediului său chimic. Interpretarea spectrului se face pe baza a trei tipuri de semnale: Spectrul XPS conține trei tipuri de semnale: (1) picuri principale (core-level) din tranzițiile electronice fundamentale (1s, 2p, 3d) pentru identificarea elementelor, (2) semnale Auger din relaxarea electronică post-ionizare pentru analiza compoziției la interfețe, și (3) sateliți și structuri plasmonice din interacțiuni electronice complexe, reflectând mediul chimic și proprietățile electronice [38].

2.6 Rezultate și discuții

Setul de filme de ZrO_2 depus prin PLD sub diverse presiuni de oxigen a fost supus analizelor XPS pentru determinarea compoziției chimice. Imediat după introducerea filmelor în camera de analiza XPS, suprafața filmului a fost curățată printr-un bombardament cu ioni de Ar cu o energie de 500 eV pentru îndepărtarea contaminanților prezenți pe suprafața probelor. Ulterior pentru fiecare proba am achiziționat apoi un spectru larg, de tip survey, urmat de achiziția unor spectre de înaltă rezoluție pentru zonele O1s, Zr3d și C1s. Pe baza datelor achiziționate s-a calculat stoichiometria filmelor depuse.

Rezultatele obținute sunt prezentate mai jos, în Figurile 2.21-2.37. Mai întâi, spectrele de tip survey au indicat exclusiv prezența Zr, O și C; acest carbon de contaminare apare

sistematic pe suprafața probelor care au fost expuse atmosferei ambientale. Se poate observa ca rezultatele obținute sunt foarte asemănătoare, iar stoichiometria filmelor este, de asemenea, aproape identică. Aceasta este puțin diferită de Zr 33,3 %, cel mai probabil datorită fenomenului de pulverizare preferențială a oxigenului față de zirconiu din cauza masei atomice mai mică. Singura diferență notabilă este lărgimea liniilor la semi-înălțime, care este minimă pentru proba depuse sub 0.8×10^{-2} mbar de oxigen, indicând astfel o omogenitate mai bună a acestui film.

Caracterizarea chimică a suprafeței filmului de ZrO_2 depus la 1.3×10^{-2} mbar a fost realizată prin spectroscopie XPS. Figurile 2.20–2.23 prezintă spectrele obținute atât în modul survei, cât și de înaltă rezoluție pentru elementele identificate, iar rezultatele cantitative sunt centralizate în tabelul 2.5.

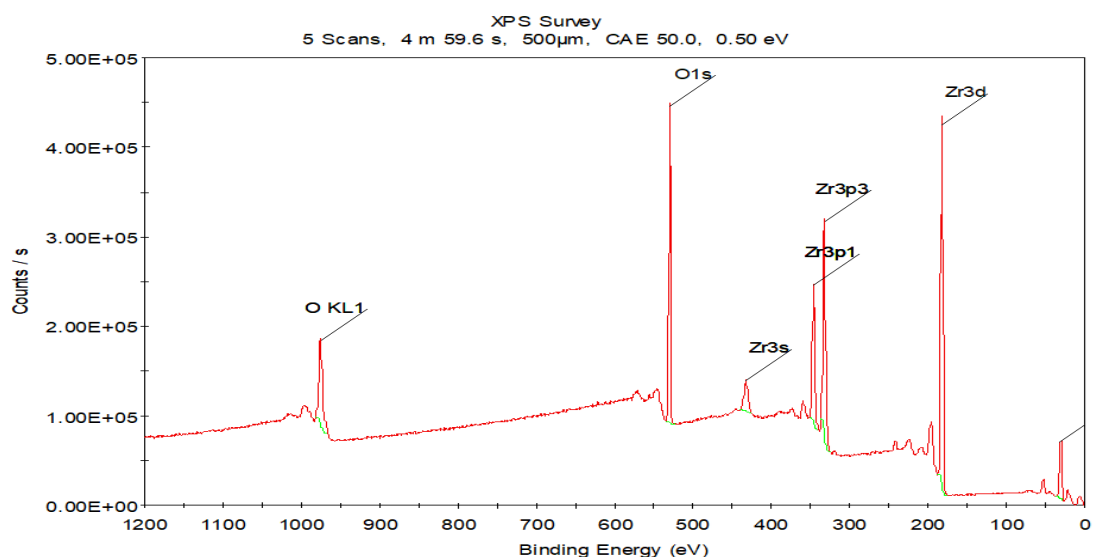


Figura 2.20: Spectru XPS general obținut pentru filmul subțire de ZrO_2 depus prin PLD la o presiune de 1.3×10^{-2} mbar O_2 analizată. Pe axa X este reprezentată energia de legătură (Binding Energy, eV), iar pe axa Y intensitatea semnalului (Counts/s). Spectrul evidențiază doar prezența elementelor zirconiu (Zr) și oxigen (O), cu tranziții caracteristice precum Zr 3d, Zr 3p, Zr 3s și O 1s, respectiv O KL1. Aceste semnale indică o compoziție superficială de puritate ridicată.

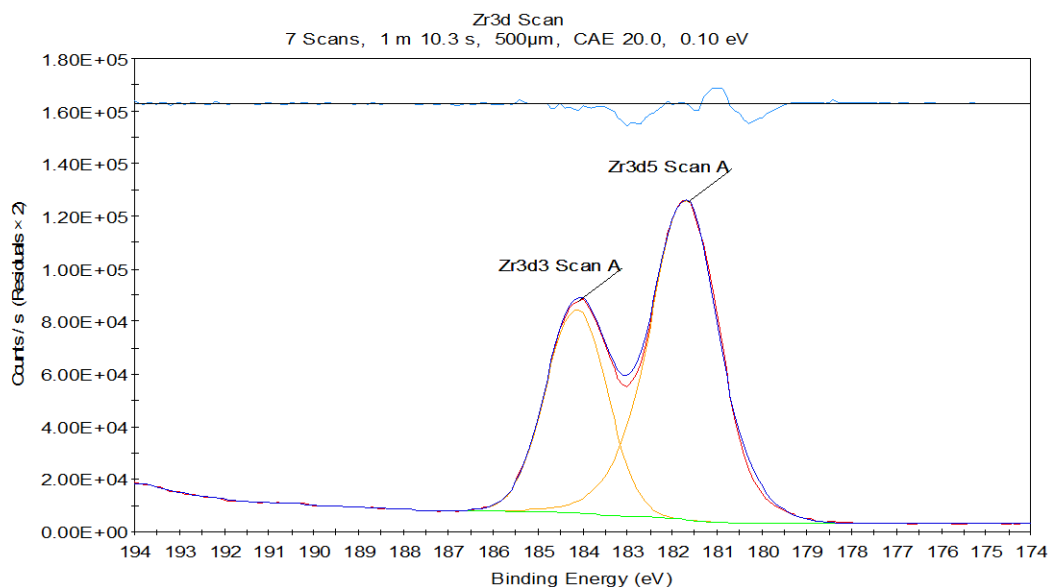


Figura 2.21: *Spectrul de înaltă rezoluție pentru Zr 3d obținut prin XPS. Se observă clar componentele spin-orbit $Zr3d_{5/2}$ și $Zr3d_{3/2}$. Scanarea a fost realizată la o rezoluție de 0.10 eV cu o deschidere de 500 µm și energie de analiză CAE de 20.0 eV.*

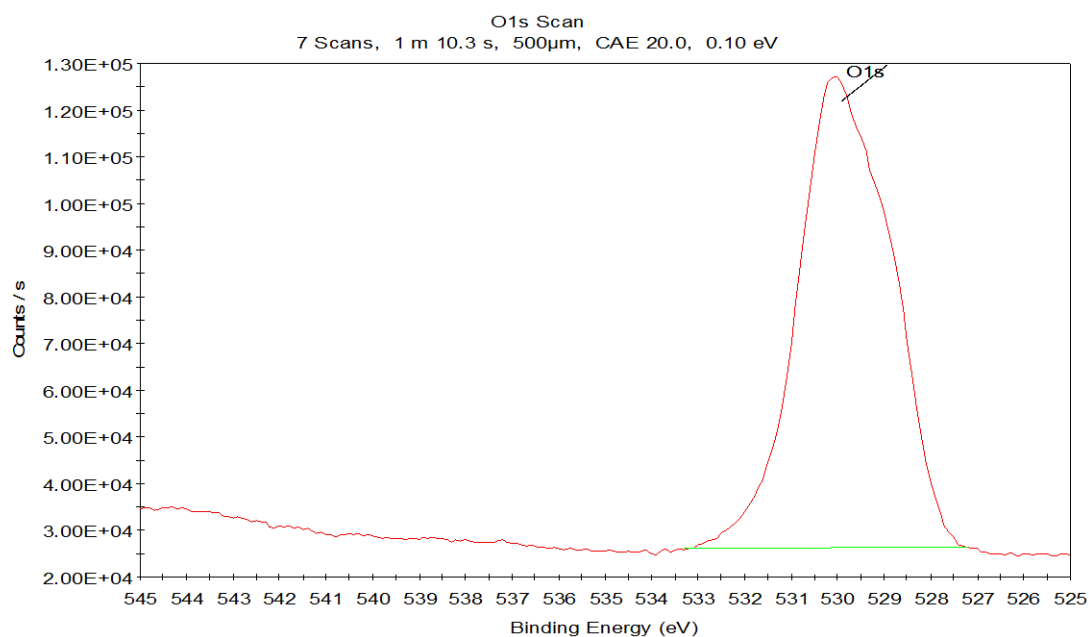


Figura 2.22: *Spectrul de înaltă rezoluție pentru zona O1s obținut prin XPS. Scanarea a fost realizată cu un pas de 0.10 eV, o aria a fascicului de raze X de 500 µm și energie de analiză CAE (pass energy) de 20.0 eV.*

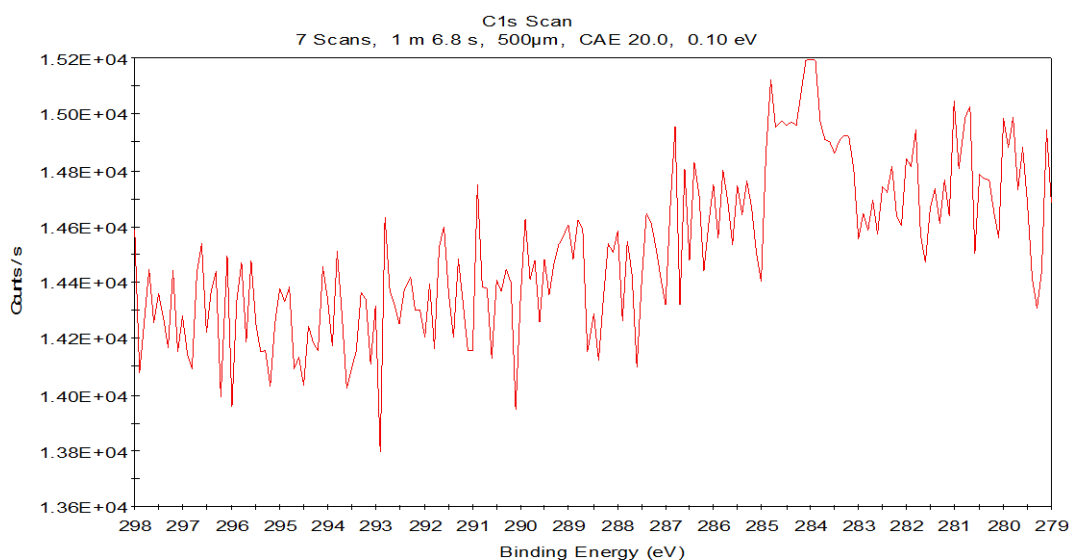


Figura 2.23: Spectrul de înaltă rezoluție pentru zona C1s obținut prin XPS. Scanarea a fost realizată la o rezoluție de 0.10 eV cu o deschidere de 500 µm și energie de analiză CAE de 20eV.

Tabelul 2.5: Identificarea și cuantificarea elementelor chimice

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s	529.86	2.50	953518.95	69.21	1
Zr3d	182.05	2.74	1528822.10	30.79	1

Figurile 2.24–2.27 redau spectrele XPS înregistrate pentru filmul depus la 0.8×10^{-2} mbar, compoziția elementală fiind detaliată în tabelul 2.6

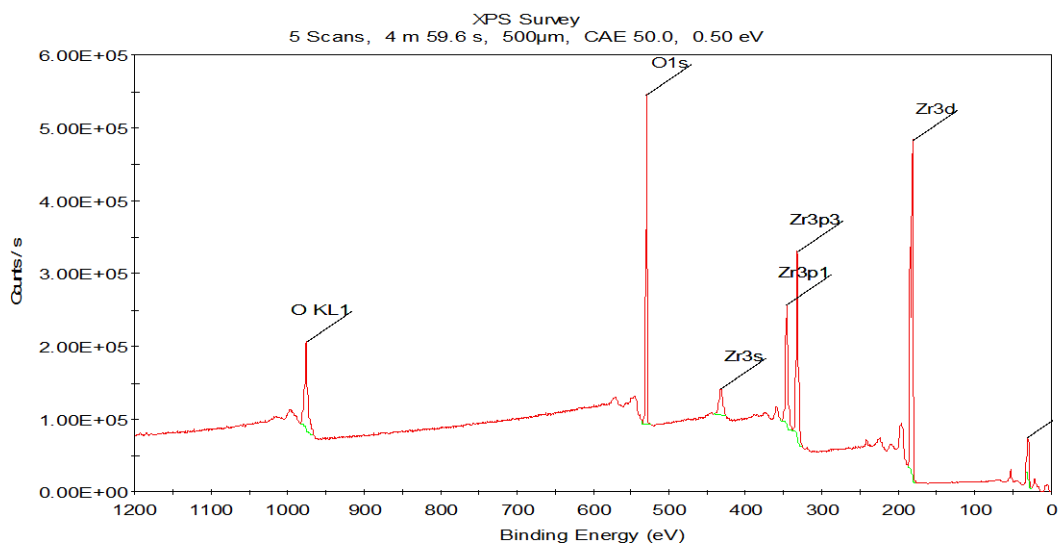


Figura 2.24: Spectru XPS general obținut pentru filmul subțire de ZrO_2 depus prin PLD la o presiune de 0.8×10^{-2} mbar O_2 analizată. Pe axa X este reprezentată energia de legătură (Binding Energy, eV), iar pe axa Y intensitatea semnalului (Counts/s). Spectrul evidențiază doar prezența elementelor zirconiu (Zr) și oxigen (O), cu tranziții caracteristice precum Zr 3d, Zr 3p, Zr 3s și O 1s, respectiv O KL1. Aceste semnale indică o compoziție superficială de puritate ridicată.

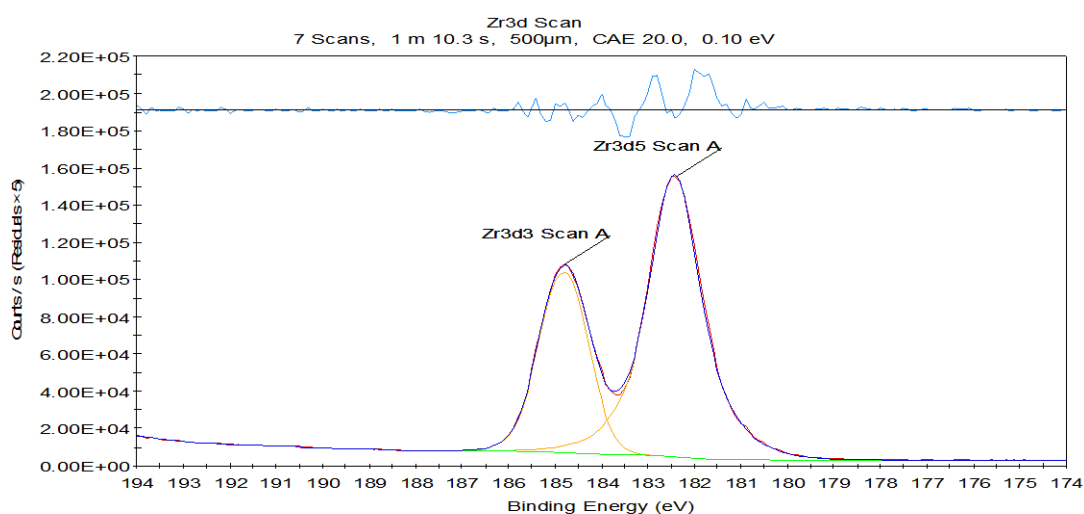


Figura 2.25: Spectrul de înaltă rezoluție pentru Zr 3d obținut prin XPS. Se observă clar componentele spin-orbit $Zr3d_{5/2}$ și $Zr3d_{3/2}$. Scanarea a fost realizată la o rezoluție de 0.10 eV cu o deschidere de 500 μm și energie de analiză CAE de 20.0 eV.

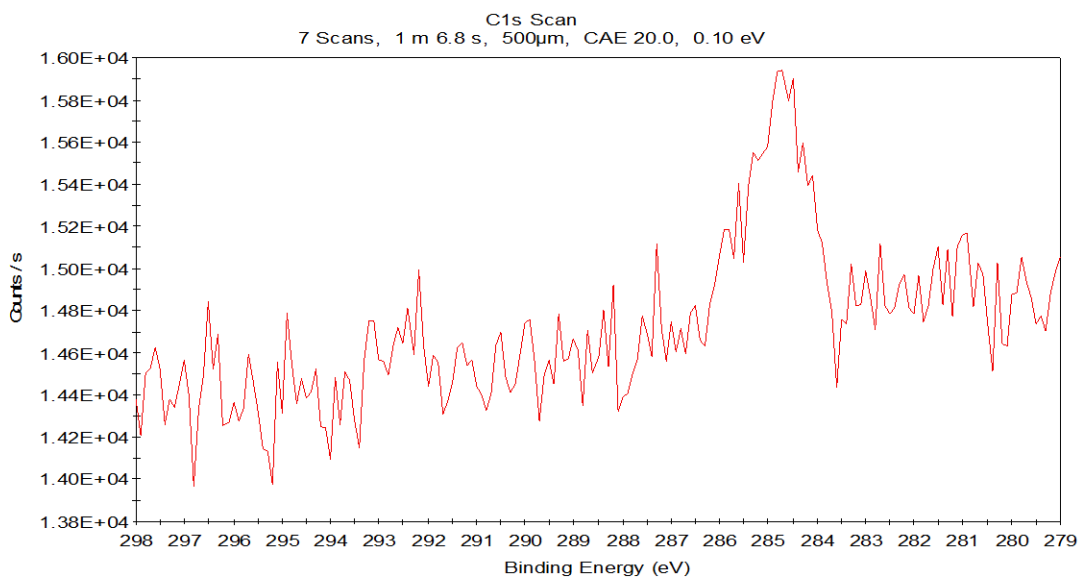


Figura 2.26: *Spectrul de înaltă rezoluție pentru zona C1s obținut prin XPS. Scanarea a fost realizată la o rezoluție de 0.10 eV cu o deschidere de 500 µm și energie de analiză CAE de 20.0 eV.*

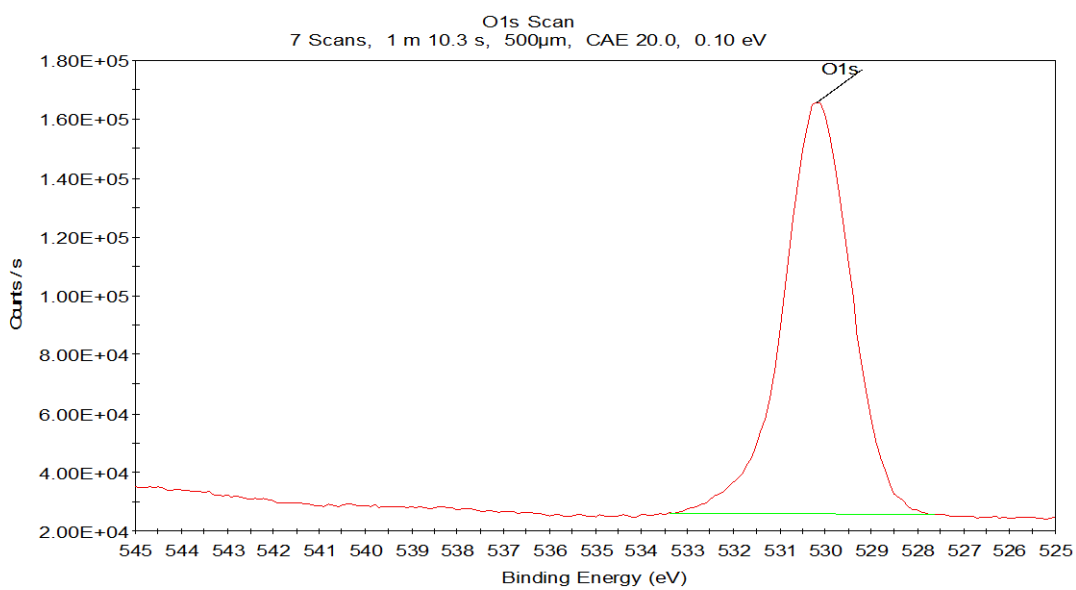


Figura 2.27: *Spectrul de înaltă rezoluție pentru zona O1s obținut prin XPS. Scanarea a fost realizată cu un pas de 0.10 eV, o aria a fascicului de raze X de 500 µm și energie de analiză CAE (pass energy) de 20.0 eV.*

Tabelul 2.6: Identificarea și cuantificarea elementelor chimice

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s	530.18	1.91	967352.87	69.26	1
Zr3d	182.19	2.20	1547397.93	30.74	1

2.7 Spectrometria de retroîmprăștiere de tip Rutherford (RBS).

2.7.1 Introducere

Spectrometria cu retroîmprăștiere de tip Rutherford (RBS) este o tehnică de analiză nedistructivă care determină compoziția elementară și profilele de adâncime în straturi subțiri și materiale solide. Tehnica face parte din familia analizelor cu fascicul de ioni (IBA) și este foarte importantă în știința materialelor și tehnologia semiconductoarelor, în special pentru caracterizarea suprafețelor și studiul filmelor subțiri [40, 41].

Energia măsurată depinde atât de masa atomului cu care a avut loc coliziunea, cât și de adâncimea la care s-a produs împrăștierea. Deoarece pierderea de energie este corelată cu adâncimea de penetrare, RBS permite obținerea unui profil al distribuției elementelor în funcție de adâncime. Tehnica este cantitativă, nedistructivă și prezintă sensibilitate ridicată la elementele grele [42].

2.7.2 Principiul de bază RBS

Tehnica RBS se bazează pe coliziuni elastice între ionii incidenti și nucleele țintă. Când un ion cu masă și energie bine definite se ciocnește cu un nucleu țintă, acesta este retroîmprăștiat la un unghi specific. Energia finală a ionului retroîmprăștiat este determinată prin relații cinematice specifice [40].

$$E_1 = k \cdot E_0 \quad (2.18)$$

Factorul cinematic exprimă raportul dintre energia după împrăștiere și energia inițială. Acesta depinde de masele celor două particule și de unghiul de împrăștiere, fiind esențial pentru identificarea masei atomului țintă pe baza energiei detectate a ionului retroîmprăștiat. Figura 2.28 și ecuațiile (2.19) și (2.20) sunt adaptate și modificate după ref.

$$k = \left(\frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (2.19)$$

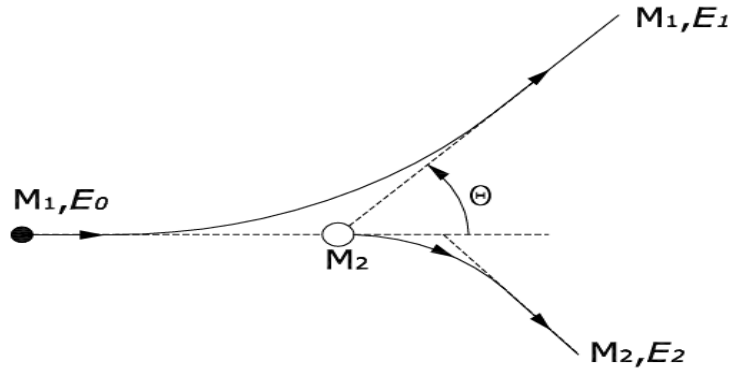


Figura 2.28: Coliziunea elastică între două corpuri RBS, adaptată și modificată după ref [43].

Probabilitatea ca un ion să se împrăștie la un anumit unghi se descrie prin secțiunea eficace diferențială Rutherford [40, 42].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \left(\frac{\theta}{2} \right)} \quad (2.20)$$

Z_1 - Numărul atomic al particulei incidente (exemplu: ion de heliu $Z_1 = 2$).

Z_2 - Numărul atomic al nucleului țintă (exemplu: aur $Z_2 = 79$).

e - Sarcina elementară, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C.

E_0 -Energia cinetică inițială a particulei incidente, de obicei exprimată în MeV.

Θ - Unghiul de împrăștiere – unghiul la care particula este deviată.

$\sin^4(\theta/2)$ - probabilitatea de împrăștiere crește la unghiuri mari.

Pe măsură ce ioni traversează materialul, aceștia pierd treptat energie. Acest proces este caracterizat prin puterea de oprire [40].

$$S(E) = - \frac{dE}{dx} \quad (2.21)$$

2.7.3. Configurația experimentală a unui sistem RBS

1. Configurația experimentală: (1) Accelerator de particule (Van de Graaff sau tandem) pentru He+ la 1-3MeV. (2) Cameră de vid pentru eliminarea coliziunilor cu aerul. (3) Detector cu barieră de suprafață din Si la 170°, cu rezoluție energetică ridicată. (4) Sistem de achiziție cu analizor multicanal (MCA) și software specializat (RUMP, SIMNRA) pentru simularea spectrelor și extragerea compoziției [43, 44].

2.7.4 Avantaje și dezavantaje RBS

Avantaje: Analiză nedistructivă, informații cantitative precise despre compoziție și adâncime, sensibilitate ridicată la elemente grele [40].

Dezavantaje: Sensibilitate redusă la elemente ușoare (H, Li, Be), dificultăți în separarea elementelor cu mase apropiate, rezoluție laterală scăzută ($\sim 1 \text{ mm}^2$). Software-ul specializat (RUMP, SIMNRA) permite analiza acestor date pentru a determina compoziția și profilul de adâncime al elementelor [43].

2.7.5 Rezultate și discuții RBS

În Figura 2.29 și tabelul 2.7 sunt prezentate rezultatele caracterizării RBS pentru proba P1, compusă dintr-un strat de ZrO_2 depus pe substrat de siliciu. Stratul de oxid are o grosime de $550 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ și o compoziție atomică de 66.6% oxigen, 33.0% zirconiu și 0.4% hafniu. Raportul atomic O/Zr este 2.02, indicând o stoichiometrie aproape ideală a ZrO_2 , favorabilă pentru aplicații dielectrice de tip **high-k**. Concentrația redusă de hafniu poate fi atribuită contaminării sau dopării deliberate. Analiza demonstrează un strat uniform cu stoichiometrie optimă, adecvat pentru structuri MOS.

Tabelul 2.7: Caracterizarea RBS a probei P1

Nume	Caracterizare				
	Strat	Grosime ($\times 10^{15} \text{ at./cm}^2$)	Compoziție		
P1	1	550	O 0.660	Zr 0.330	Hf 0.004
	2*	100000	Si 1.000		

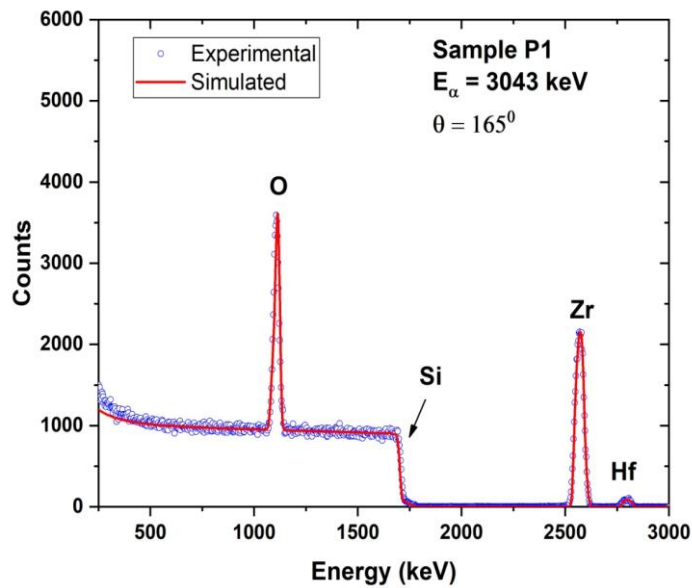


Figura 2.29. Compoziția atomică și grosimea stratului oxidic pentru proba P1 (ZrO_2/Si) analizate prin RBS.

În Figura 2.30 și tabelul 2.8 sunt prezentate rezultatele caracterizării RBS pentru proba P3, cu aceeași grosime a stratului de oxid ca și P1 ($550 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$), dar cu o compoziție ușor diferită: 66.0% oxigen și 33.6% zirconiu. Raportul O/Zr este 1.96, indicând o oxidare incompletă și formarea unor vacanțe de oxigen. Aceste abateri pot afecta fiabilitatea dielectrică și pot genera curenți de scurgere mai ridicați. Deși grosimea este aceeași, gradul de oxidare redus indică o posibilă variație a parametrilor de proces.

Tabelul 2.8: Caracterizarea RBS a probei P3

Nume	Caracterizare				
	Strat	Grosime ($\times 10^{15} \text{ at./cm}^2$)	Compoziție		
P3	1	550	O 0.660	Zr 0.336	Hf 0.004
	2*	100000	Si 1.000		

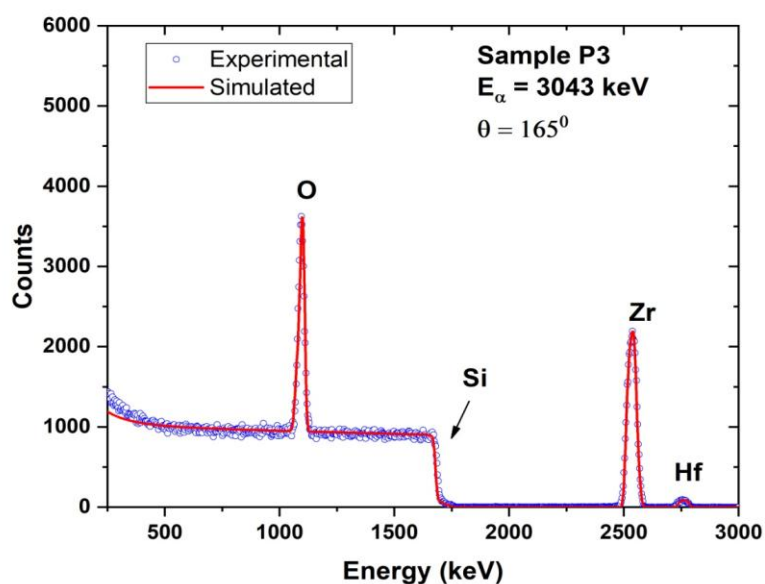


Figura 2.30: Compoziția atomică și grosimea stratului oxidic pentru proba P3 (ZrO_2/Si) analizate prin RBS.

În Figura 2.31 și tabelul 2.9 sunt prezentate rezultatele caracterizării pentru proba P4, care prezintă o grosime a stratului de oxid redusă la 500×10^{15} at./cm² și o compoziție de 65.6% oxigen și 34.0% zirconiu. Raportul O/Zr este de 1.93, cel mai mic dintre probe, indicând o deviere semnificativă de la stoechiometrie. Acest lucru poate fi cauzat de un timp de depunere mai scurt sau un flux insuficient de oxigen în timpul procesului. Aceste caracteristici pot duce la apariția defectelor și la o integritate dielectrică redusă. Deși mai subțire, compoziția face ca P4 să fie mai puțin adecvată pentru aplicații ce necesită fiabilitate ridicată.

Tabelul 2.9: Caracterizarea RBS a probei P4

Nume	Caracterizare				
	Strat	Grosime ($\times 10^{15}$ at./cm ²)	Compoziție		
P4	1	500	O 0.656	Zr 0.340	Hf 0.004
	2*	100000	Si 1.000		

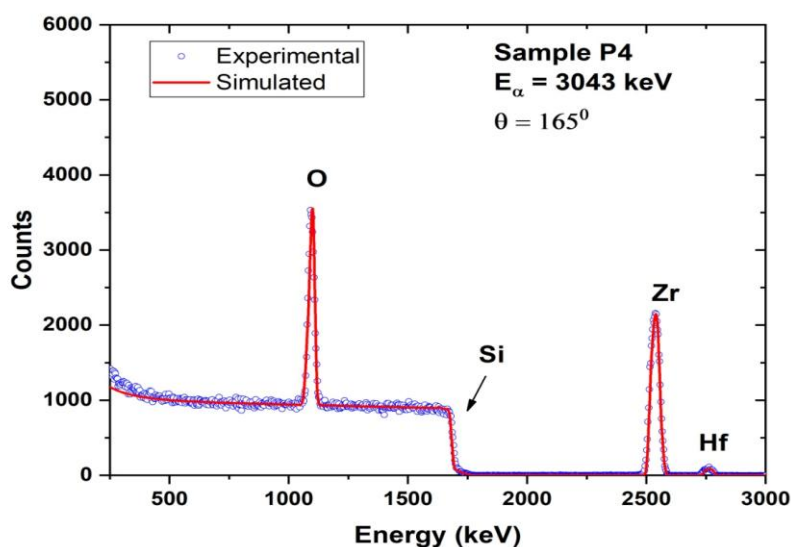


Figura 2.31: Compoziția atomică și grosimea stratului oxidic pentru proba P4 (ZrO_2/Si) analizate prin RBS.

Dintre cele trei probe, P1 prezintă cea mai echilibrată compoziție și grosime optimă, cu raport O/Zr de 2.02, fiind cea mai adecvată pentru aplicații dielectrice. P3 păstrează grosimea dar prezintă ușoare pierderi de oxigen (O/Zr = 1.96), iar P4 are grosime mai mică și cea mai mare deviere de la stoechiometrie (O/Zr = 1.93). Prezența hafniului în P1 indică o sursă de contaminare sistematică sau o dopare deliberată.

2.8. Concluzii - Capitol 2

O caracterizare prin mai multe metode experimentale a filmelor de ZrO_2 a arătat ca acestea sunt transparente în vizibil, cu un indice de refracție maxim la 8×10^{-3} mbar (elipsometrie). SEM a evidențiat suprafața granulară a țintelor față de contactele de Al compacte și uniforme. XRR a validat densitatea ridicată ($\sim 6.06 \text{ g/cm}^3$) și rugozitatea mică ($\sim 0.4 \text{ nm}$), iar XRD a confirmat caracterul amorf al filmelor depuse la temperatura camerei, avantajos față de cele policristaline obținute la 600°C . XPS a indicat că filmul depus la 0.8×10^{-2} mbar este cel mai omogen, iar RBS a arătat că P1 are stoechiometria cea mai apropiată de ZrO_2 ideal (O/Zr = 2.02), cu urme de Hf ($\sim 0.4\%$) în toate probele.

Referinte

- [1] D. E. Aspnes, "Spectroscopic Ellipsometry A Perspective," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 31, no. 5, 2013, doi: [10.1116/1.4809747](https://doi.org/10.1116/1.4809747).
- [2] A. Rothen, "The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thickness of Thin Surface Films," *Review of Scientific Instruments*, vol. 16, no. 2, pp. 26–30, 1945, doi: [10.1063/1.1770315](https://doi.org/10.1063/1.1770315).
- [3] K. Vedam, "Spectroscopic Ellipsometry: A Historical Overview," *Thin Solid Films*, vol. 313, 1998, doi: [10.1016/S0040-6090\(97\)00762-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00762-1).
- [4] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Publishing, 1997, ISBN: 978-0720406948.
- [5] M. Losurdo and K. Hingerl, Eds., *Ellipsometry at the Nanoscale*. Springer, 2013, doi: [10.1007/978-3-642-33956-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-33956-1).
- [6] E. Garcia-Caurel, A. De Martino, J.-P. Gaston, and L. Yan, "Application of Spectroscopic Ellipsometry and Mueller Ellipsometry to Optical Characterization," *Applied Spectroscopy*, vol. 67, no. 1, pp. 1–21, 2013, doi: [10.1366/12-06883](https://doi.org/10.1366/12-06883).
- [7] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [8] G. G. Politano and C. Versace, "Spectroscopic Ellipsometry: Advancements, Applications and Future Prospects in Optical Characterization," *Spectroscopy Journal*, vol. 1, no. 3, 2023, doi: [10.3390/spectroscj1030014](https://doi.org/10.3390/spectroscj1030014).
- [9] H. G. Tompkins and E. A. Irene, Eds., *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing, 2005.
- [10] R. H. Muller, "Definitions and Conventions in Ellipsometry," *Surface Science*, vol. 16, pp. 14–33, 1969, doi: [10.1016/0039-6028\(69\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90003-X).
- [11] A. T. S. Wee, X. Yin, and C. S. Tang, *Introduction to Spectroscopic Ellipsometry of Thin Film Materials*. Wiley-VCH, 2022.
- [12] J. A. Woollam, P. G. Snyder, and M. C. Rost, "Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry: A Non-Destructive Characterization Technique for Ultrathin and Multilayer Materials," *Thin Solid Films*, vol. 166, pp. 317–323, 1988, doi: [10.1016/0040-6090\(88\)90393-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90393-8).

- [13] J. R. Blanco, P. J. McMarr, and K. Vedam, "Roughness Measurements by Spectroscopic Ellipsometry," *Applied Optics*, vol. 24, no. 22, pp. 3773–3779, 1985, doi: [10.1364/AO.24.003773](https://doi.org/10.1364/AO.24.003773).
- [14] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th expanded ed. Cambridge University Press, 2019, doi: [10.1017/9781108769914](https://doi.org/10.1017/9781108769914).
- [15] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, and F. Hottier, "Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry," *Physical Review B*, vol. 20, no. 8, pp. 3292–3302, 1979, doi: [10.1103/PhysRevB.20.3292](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.3292).
- [16] B. Johs and J. S. Hale, "Dielectric function representation by B splines," *physica status solidi (a)*, vol. 205, no. 4, pp. 715–719, 2008, doi: [10.1002/pssa.200777754](https://doi.org/10.1002/pssa.200777754).
- [17] D. McMullan, "Scanning Electron Microscopy 1928–1965," *SCANNING*, vol. 17, no. 3, 1995, doi: [10.1002/sca.4950170309](https://doi.org/10.1002/sca.4950170309).
- [18] O. C. Wells, "The early history and the future of the scanning electron microscope," *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, no. 4, pp. 1455–1474, 2006, doi: [10.1002/sia.2431](https://doi.org/10.1002/sia.2431).
- [19] M. Knoll and E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop," *Zeitschrift für Physik*, vol. 78, nos. 5–6, 1932, doi: [10.1007/BF01342199](https://doi.org/10.1007/BF01342199).
- [20] D. C. Bell, *Low Voltage Electron Microscopy*. Wiley, 2012, doi: [10.1002/9781118498514](https://doi.org/10.1002/9781118498514).
- [21] D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy: A Beginner's Guide*. Knoxville, TN, USA: Univ. of Tennessee, 1991.
- [22] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd ed. Springer, 1998, doi: [10.1007/978-3-540-38967-5](https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5).
- [23] A. Ul-Hamid, *A Beginner's Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer, 2018, doi: [10.1007/978-3-319-98482-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7).
- [24] J. I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed. Springer, 2018, doi: [10.1007/978-1-4939-6676-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9).
- [25] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, 2nd ed. Springer, 2016, doi: [10.1007/978-3-319-39877-8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8).
- [26] K. G. Zurlytė, R. Gaidys, and B. Narijauskaitė, "Biomechanical Study of the Wing of the Dragonfly *Aeshna Cyanea*," *MECHANIKA*, vol. 30, no. 3, pp. 270–278, 2024, doi: [10.5755/j02.mech.36178](https://doi.org/10.5755/j02.mech.36178).
- [27] D. E. Newbury, "Misidentification of major constituents by automatic qualitative energy dispersive X-ray microanalysis," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 11, no. 6, pp. 545–561, 2005, doi: [10.1017/S1431927605050531](https://doi.org/10.1017/S1431927605050531).
- [28] L. G. Parratt, "Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays," *Physical Review*, vol. 95, no. 2, pp. 359–369, 1954, doi: [10.1103/PhysRev.95.359](https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359).

- [29] E. Chason and T. M. Mayer, "Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 22, no. 1, pp. 1–67, 1997, doi: [10.1080/10408439708241258](https://doi.org/10.1080/10408439708241258).
- [30] J. Daillant and A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. Springer, 2009, doi: [10.1007/978-3-540-88588-7](https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7).
- [31] S. Ogawa and I. Takahashi, "Glass transition of ultrathin sugar films probed by X-ray reflectivity," in *Carbohydrate Chemistry*, InTech, 2017, doi: [10.5772/66432](https://doi.org/10.5772/66432).
- [32] V. Holy, U. Pietsch, and T. Baumbach, *High Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers*. Springer, 1999, doi: [10.1007/BFb0109385](https://doi.org/10.1007/BFb0109385).
- [33] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2011.
- [34] D. D. Le Pevelen, "Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow," in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2nd ed., Elsevier, 2010, pp. 2559–2576, doi: [10.1016/B978-0-12-374413-5.00359-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00359-6).
- [35] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed. Springer, 2009, doi: [10.1007/978-0-387-09579-0](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0).
- [36] J. M. Wagner, Ed., *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Nova Science Publishers, 2011, ISBN: 978-1-61728-240-9.
- [37] C. V. Cushman et al., "Trends in Advanced XPS Instrumentation," *Vacuum Technology & Coating*, Nov. 2016. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/309459231>.
- [38] A. G. Shard, "Practical guides for X ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, no. 4, 041201, 2020, doi: [10.1116/1.5141395](https://doi.org/10.1116/1.5141395).
- [39] P. Van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. Wiley-Blackwell, 2012.
- [40] M. Nastasi, J. W. Mayer, and Y. Wang, *Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications*. CRC Press, 2014, doi: [10.1201/b17310](https://doi.org/10.1201/b17310).
- [41] A. F. Gurbich, "SigmaCalc recent development and present status of the evaluated cross-sections for IBA," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 371, pp. 27–32, 2016, doi: [10.1016/j.nimb.2015.09.035](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.035).
- [42] C. Jeynes and J. L. Colaux, "Thin film depth profiling by ion beam analysis," *Analyst*, vol. 141, pp. 5944–5985, 2016, doi: [10.1039/C6AN01167E](https://doi.org/10.1039/C6AN01167E).
- [43] L. R. Doolittle, "Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 9, no. 3, pp. 344–351, 1985, doi: [10.1016/0168-583X\(85\)90762-1](https://doi.org/10.1016/0168-583X(85)90762-1).
- [44] J. R. Tesmer and M. Nastasi, Eds., *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, 2nd ed. Materials Research Society, 2009, ISBN: 978-1605110769.

3. Modelare numerică MOS Capacitor

3.1. Noțiuni fundamentale MOS Capacitor

3.1.1 Structura și principiul de funcționare al MOSCAP

În microelectronică, dispozitivul de tip semiconductor-oxid-metal este denumit MOSCAP și reprezintă structura de bază a tranzistoarelor cu efect de câmp [1]. MOSCAP-ul este alcătuit din trei straturi fundamentale, substrat, de obicei(Si), un material dielectric cu constantă dielectrică înaltă și o poartă metalică. Fiecare dintre aceste componente îndeplinește un rol specific în funcționarea dispozitivului [2]. Stratul metalic permite aplicarea tensiunii externe, stratul dielectric îndeplinește funcția de izolator pentru asigurarea capacității mari și scurgeri de curent reduse. Substratul semiconductor adesea este dopat de tip n sau p experimentează diferite stări de funcționare atunci când se aplică tensiunea pe poartă, având tranziții între acumulare, sărăcire și inversiune [3]. În figura 3.1 este prezentată în secțiune un MOSCAP [4].

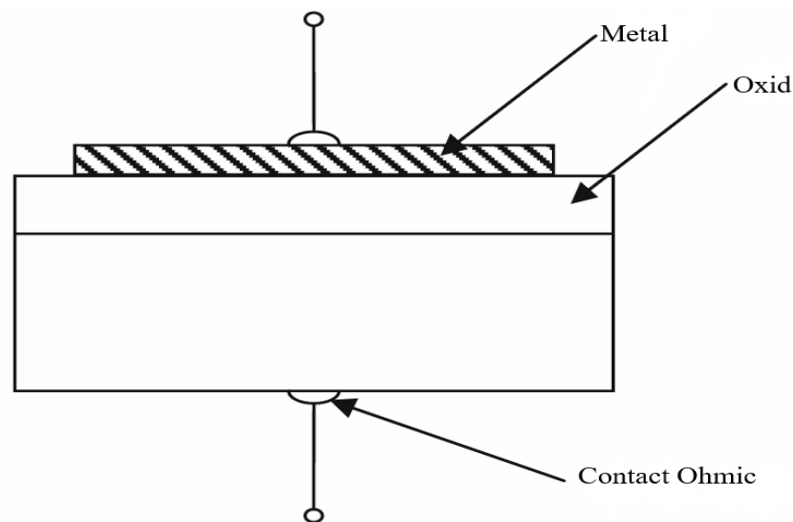


Figura 3.1: Secțiunea a unei structuri MOS adaptată și modificată după ref [4].

3.1.2 Regimurile de operare: acumulare, sărăcire, inversie

Condensatorul metal-oxid-semiconductor (MOSCAP) funcționează în trei regimuri: acumulare, sărăcire și inversiune [5].

În regimul de acumulare, aplicarea unei tensiuni negative pe un substrat de tip p atrage purtătorii majoritari (golurile) la interfață, crescând sarcina de suprafață și făcând capacitatea electrică măsurată egală cu capacitatea oxidului. Această stare este stabilă la diferite frecvențe deoarece purtătorii majoritari pot urmări semnalul transmis de electrodul de poartă [6].

În regimul de sărăcire, aplicarea unei tensiuni pozitive respinge golurile, formând o zonă de sărăcire la suprafață, unde există puțini purtători liberi. Pe măsură ce lățimea zonei de sărăcire crește, capacitatea totală scade, deoarece capacitatea zonei de sărăcire se adaugă în serie cu cea a oxidului [7].

Inversiunea apare când tensiunea pe poartă devine suficient de pozitivă pentru a atrage purtătorii minoritari (electroni, în substratul de tip p), formând un strat de inversiune care acționează ca un canal conductiv de tip n [8]. Acest strat este critic pentru funcționarea MOSFET-urilor. La frecvențe joase, capacitatea revine la valoarea oxidului, întrucât purtătorii minoritari au timp suficient să răspundă semnalului AC; la frecvențe înalte, dimpotrivă, timpul de răspuns al purtătorilor minoritari este insuficient, iar capacitatea măsurată reflectă doar zona de sărăcire [9].

3.1.3 Caracteristica tensiune-capacitate (C-V)

Curba capacitate-tensiune (C-V) reprezintă una dintre cele mai utilizate metode fundamentale de caracterizare a structurilor metal-oxid-semiconductor (MOS) [10]. Acest proces permite stabilirea comportamentului electric al condensatoarelor MOS și evaluarea efectului polarizării asupra capacității. Măsurătorile C-V oferă informații detaliate privind profilul de dopaj ale semiconductorului [11]. Variația tensiunii aplicate determină răspunsul condensatorului în timpul fazelor de acumulare, sărăcire și inversiune. Aceste tranziții furnizează informații esențiale despre densitatea purtătorilor de sarcină în materialul semiconductor, precum și despre calitatea interfeței semiconductor-oxid [12].

Analiza C-V constituie un mijloc eficient de determinare a parametrilor tehnologici, cum ar fi tensiunea de prag, tensiunea de bandă plată și permitivitatea dielectrică [13]. Acești parametri sunt esențiali pentru optimizarea performanței dispozitivului în contextul reducerii consumului energetic și al creșterii eficienței. Figura 3.2 prezintă o curbă caracteristică C-V și ilustrează schematic tranzițiile specifice între regimurile de funcționare [4].

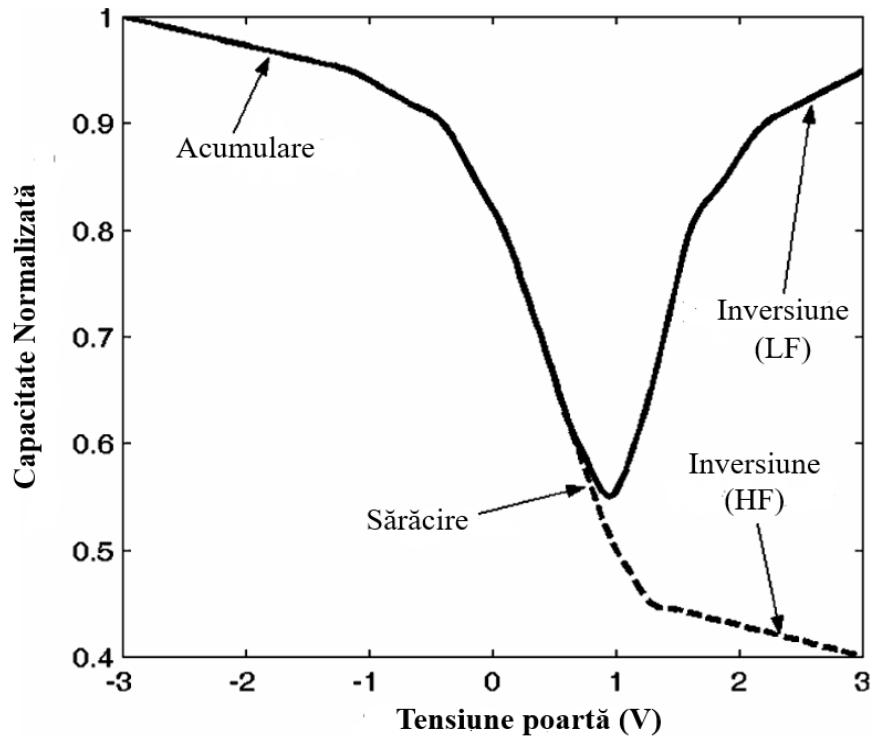


Figura 3.2: Curba C-V ideală tipică pentru structuri PMOS, adaptată și modificată după ref.

1. Capacitatea Oxidului

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} ; \quad (3.1)$$

unde ϵ_{ox} este permitivitatea dielectrică a oxidului și t_{ox} grosimea oxidului [1]

2. Tensiunea de bandă plată:

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (3.2)$$

unde ϕ_{ms} este diferența funcțiilor de lucru metal-semiconductor, iar Q_{ox} este sarcina fixă din oxid [14].

3. Tensiunea de prag

Este tensiunea la poartă la care apare inversiunea puternică (aparitia stratului de electroni la suprafață, pe substrat p):

$$V_T = V_{FB} + 2\phi_f + \frac{\sqrt{2q\epsilon_s N_A (2\phi_f)}}{C_{ox}} \quad (3.3)$$

unde V_{FB} - tensiunea de bandă plată, ϕ_f - potențialul Fermi, ϵ_s – permitivitatea semiconductorului ψ_s – potențialul de suprafață, q – sarcina elementară, N_A – concentrația de dopaj acceptor. Aceasta marchează tranziția de la sărăcire la inversie [1].

4. Densitatea stărilor capcană la interfață D_{it} :

D_{it} reprezintă numărul de stări capcană (traps) prezente la interfața semiconductor-oxid, pe unitate de suprafață și pe unitate de energie. Aceste capcane sunt imperfecțiuni structurale sau chimice care pot influența electric dispozitivul MOS [15, 16].

$$D_{it} = \frac{\Delta Q_{it}}{q\Delta E}; \quad (3.4)$$

$$D_{it}(E) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{\sigma^2}\right); \quad (3.5)$$

D_{it} – densitatea stărilor capcană, adică numărul de capcane pe cm^2 , ΔQ_{it} – variația densității de sarcină prinsă în capcane. Aceasta reprezintă câtă sarcină s-a acumulat în capcanele de interfață într-un anumit interval energetic, q – sarcina elementară,

ΔE – intervalul energetic considerat, D_0 -densitatea maximă a stărilor de interfață asociate cu marginea benzii de conducție, E - energia la care evaluăm funcția, față de o referință, σ - deviația standard, E_0 - energia centrală unde capcanele sunt cele mai concentrate.

3.3. Mecanisme de transport

Mecanismele de transport din structurile MOS reprezintă un element fundamental pentru înțelegerea funcționării și fiabilității acestora în circuitele electronice moderne [17]. Oxizii din structurile MOS acționează ca straturi izolatoare care controlează transportul de sarcină și influențează performanța unei game largi de componente electronice [18]. În Figura 3.3 prezintă principalele mecanisme de transport.

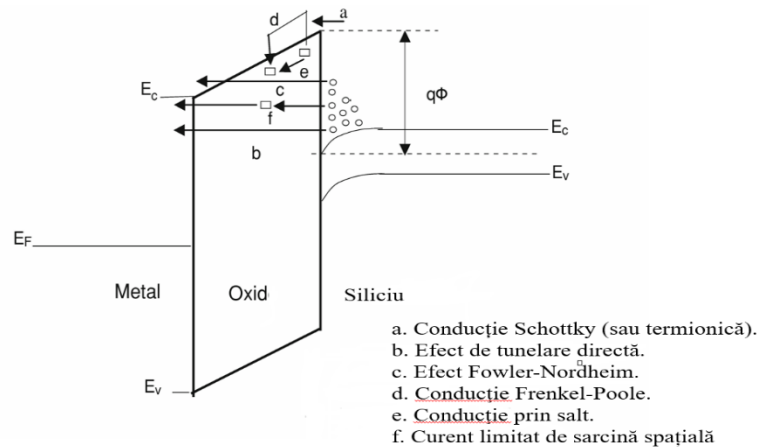


Figura 3.3: Mecanisme de transport, adaptată și modificată după ref [4].

3.3.1. Conducție Schottky

Conducția Schottky, sau emisia termionică, reprezintă un mecanism important de transport al sarcinii în structurile metal–oxid–semiconductor [2]. Acest proces implică trecerea electronilor din stratul metalic peste bariera de potențial de la interfața metal–oxid, sub influența energiei termice. La temperaturi ridicate, electronii dobândesc suficientă energie pentru a traversa bariera de potențial, generând astfel un curent electric [19]. Densitatea de curent este descrisă de ecuația (3.6) [2].

$$J_{SE} = A^*T^2 \exp \left[-\frac{q \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \right)}{kT} \right]; \quad (3.6)$$

unde J_{SE} este densitatea curentului [A/cm^2], A^* constanta Richardson [$A/cm^2 \cdot K^2$], T temperatura absolută [K], Φ_B înălțimea barierei Schottky [eV], q sarcina elementară ($1.6 \times 10^{-19} C$), E câmpul electric aplicat [V/cm], ϵ_r permitivitatea relativă, ϵ_0 permitivitatea vidului ($8.85 \times 10^{-14} F/cm$) și k constanta Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} J/K$).

Constanta Richardson este definită prin:

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = \frac{120 m^*}{m_0}; \quad (3.7)$$

unde m^* este masa efectivă a electronului, m_0 masa de repaus a electronului și h constanta Planck ($6.63 \times 10^{-34} J \cdot s$) [1]

Efectul de imagine reduce bariera efectivă și crește probabilitatea de emisie. Modelul clasic presupune că lățimea barierei este mai mică decât lungimea liberă medie; în caz contrar, sunt necesare corecții pentru efectele de difuzie și capcanele de sarcină [20].

3.3.2 Conducția Frenkel–Poole

Conducția Frenkel–Poole (FP) este un mecanism de transport de sarcină în materiale dielectrice, bazat pe emisia termică a electronilor din capcanele defectelor sub acțiunea câmpului electric [21]. Câmpul electric reduce bariera de potențial Coulombic al capcanei, facilitând emisia electronilor în banda de conducție. Acest mecanism, numit uneori „emisie Schottky internă”, este similar cu efectul Schottky, dar are loc în interiorul dielectricului. Procesul depinde puternic de temperatură și de câmpul electric și apare la câmpuri electrice intense și temperaturi ridicate [22]. Densitatea de curent este descrisă de ecuația (3.9).

$$J_{FP} = q\mu N_C E \exp \left[-\frac{q \left(\Phi_T - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_i\epsilon_0}} \right)}{kT} \right]; \quad (3.8)$$

unde μ este mobilitatea, N_c densitatea stărilor în banda de conducție, E_t energia capcanei, ϵ_r permitivitatea relativă a dielectricului și kT energia termică[47]. Verificarea experimentală se face prin trasarea graficului $\ln(J/E)$ în funcție de $E^{(1/2)}$, care evidențiază o relație liniară. Aceasta permite determinarea înălțimii barierei capcanei și a parametrilor de transport ai materialului [23].

3.3.3 Curent limitat de sarcina spațială (SCLC)

Curentul limitat de sarcină spațială (SCLC) este un mecanism de transport al sarcinii care apare în dielectrici și semiconductori slab dopați, în care concentrația purtătorilor de sarcină generați termic este neglijabilă [17]. La tensiuni joase, curentul respectă legea lui Ohm, însă odată cu creșterea tensiunii, purtătorii injectați devin dominanți, iar sarcina spațială generată limitează curentul. Comportamentul SCLC prezintă trei regimuri: ohmic, limitat de capcane (trap-filled limit, TFL) și fără capcane (trap-free SCLC) [2]. În regimul ohmic, densitatea de curent se exprimă prin ecuația (3.11):

$$J_{\text{ohmic}} = qn_0\mu\frac{V}{d}; \quad (3.9)$$

unde n_0 este concentrația purtătorilor proprii, μ mobilitatea, V tensiunea aplicată și d grosimea stratului dielectric.

La tensiuni mai mari, capcanele din material se umplu progresiv, conducând la regimul TFL. Tensiunea caracteristică TFL este:

$$V_{\text{TFL}} = \frac{2qN_t d^2}{\epsilon_r}; \quad (3.10)$$

unde N_t este densitatea capcanelor și ϵ_r permitivitatea dielectricului. Densitatea de curent în acest regim poate fi aproximată prin ecuația (3.13):

$$J_{\text{TFL}} = \frac{2qN_t\mu\epsilon}{d}(V - V_{\text{TFL}}); \quad (3.11)$$

Când capcanele sunt complet umplute, curentul intră în regimul trap-free SCLC, descris de legea Mott-Gurney:

$$J = \frac{9}{8}\mu\epsilon\frac{V^2}{d^3}; \quad (3.12)$$

Experimental, regimurile SCLC se identifică prin trasarea caracteristicilor $J-V$ pe scări log-log, care permit determinarea mobilității, densității de capcane și a altor parametri electrici.

3.3.4 Tunelare asistată de capcane (TAT)

Transferul de sarcină prin tunelare asistată de capcane (TAT) are loc în dielectrice și semiconductori [25]. În acest proces, electronii trec printr-o barieră de potențial prin intermediul unor stări localizate în banda interzisă. Spre deosebire de tunelarea directă, TAT presupune două etape: mai întâi, electronul este prins într-o stare de capcană, apoi este transferat în banda de conducție [26]. Acest mecanism în două etape permite trecerea curentului la câmpuri electrice moderate și în materiale cu grosimi mai mari. TAT este important în structurile metal-oxid-semiconductor (MOS), unde capcanele și calitatea dielectricului afectează curenții de scurgere [27]. TAT devine mecanismul dominant când densitatea capcanelor este mare și câmpul electric nu este suficient de intens pentru tunelarea directă [28]. Densitatea de curent este descrisă de ecuația (3.15):

$$J_{TAT} = A \exp \left[\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_t^{\frac{3}{2}} \right]; \quad (3.13)$$

unde d este grosimea dielectricului, m^* masa efectivă, E_t energia capcanei în raport cu marginea benzii de conducție a dielectricului, și E câmpul electric.

3.3.5 Recombinare prin capcane Shockley-Read-Hall (SRH)

Recombinarea Shockley-Read-Hall (SRH) constituie un mecanism de bază al recombinării neradiative și este cel mai semnificativ pentru descrierea fenomenelor de generare-recombinare în materiale precum siliciul și germaniul [1]. Procesul are loc prin intermediul capcanelor- niveluri energetice asociate impurităților sau defectelor cristaline - situate în banda interzisă. Aceste capcane servesc ca stări intermediare atât pentru electroni, cât și pentru găuri, care se pot recombină prin intermediul lor [17]. Mecanismul SRH implică patru procese fundamentale: captarea și emisia de electroni, respectiv captarea și emisia de găuri. Recombinarea maximă are loc atunci când nivelul de energie al capcanei este aproape de mijlocul benzii interzise. Recombinarea netă poate fi exprimată prin ecuația:

$$U_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_n \left[n + n_i e^{\frac{(E_T - E_i)}{kT}} \right] + \tau_p \left[p + n_i e^{\frac{(E_i - E_T)}{kT}} \right]}; \quad (3.14)$$

unde n, p sunt concentrațiile de electroni și goluri, n_i concentrația intrinsecă, τ_n, τ_p timpii de viață, E_T nivelul capcanei, E_i nivelul intrinsec, k constanta Boltzmann, iar T temperatura [2].

Timpii de viață depind de densitatea capcanelor N_t și secțiunile de captură σ_n, σ_p :

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t}, \quad \tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t}; \quad (3.15)$$

unde v_{th} este viteza termică. Experimental, SRH este analizată prin măsurători I-V și lifetime, explicând comportamentul curentului în diode și scăderea timpului de viață al purtătorilor minoritari în prezența impurităților [17].

3.4 Rezultate și discuții

Prin intermediul modelării și simulării, ingineria modernă dispune de instrumente esențiale pentru prezicerea și analiza comportamentului sistemelor complexe înainte de construcția efectivă. Aplicarea acestor tehnici sprijină îmbunătățirea proiectării și reducerea costurilor experimentale, fiind fundamentală pentru caracterizarea dispozitivelor semiconductoare [29]. Acest studiu investighează comportamentul electric al structurii MOSCAP prin simularea caracteristicilor I-V, J-V și Dit (E), examinând influența parametrilor asupra transportului de sarcină și defectelor de interfață. Simulările au fost realizate cu MATLAB R2025a (versiunea pentru studenți), rezultatele fiind prezentate în continuare.

În Figura 3.4 este prezentată comparația caracteristicilor **curent-tensiune (I-V)** pentru structuri Si/HfO₂/Al cu diferite grosimi ale stratului de oxid ($t_{ox} = 20$ nm, 25 nm și 35 nm). Analiza comparativă evidențiază influența semnificativă a grosimii dielectricului asupra comportamentului electric al structurii MOSCAP, confirmând controlul eficient al proprietăților electrice prin optimizarea geometriei [19].

Separarea distinctă a curbelor, cu aproximativ un ordin de mărime între fiecare configurație, demonstrează o dependență sistematică a curentului de scurgere în funcție de grosimea stratului de HfO₂. Această variație ordonată și monotonă a caracteristicilor I-V reflectă o interfață de calitate superioară, lipsită de defecte majore, și confirmă uniformitatea filmului dielectric depus. Comportamentul uniform al celor trei structuri validează metodologia de fabricație adoptată și reproductibilitatea procesului tehnologic utilizat [12].

Un aspect remarcabil observat în toate cele trei configurații este prezența unei zone de saturație la tensiuni ridicate, unde rata de creștere a curentului de scurgere se diminuează semnificativ. Acest comportament sugerează limitarea transportului de sarcină fie prin rezistența în serie a contactelor metalice și a semiconductorului, fie prin efecte de încărcare spațială în volumul dielectricului [24]. Zona de saturație confirmă, totodată, stabilitatea termică a structurii și capacitatea dielectricului de a menține proprietățile izolante chiar și în condiții de câmp electric intens, aspect esențial pentru aplicațiile practice în dispozitive microelectronice.

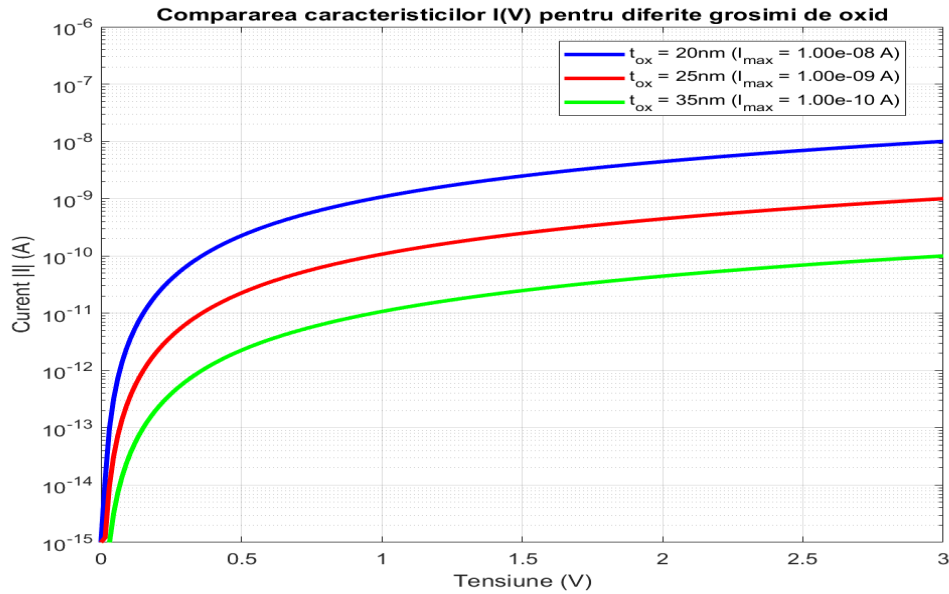


Figura 3.4: Compararea caracteristicilor curent–tensiune ($I-V$) pentru structuri de tip $\text{Si}/\text{HfO}_2/\text{Al}$ cu diferite grosimi ale stratului de oxid: $t_{ox} = 20\text{ nm}$, $t_{ox} = 25\text{ nm}$ și $t_{ox} = 35\text{ nm}$.

În figura 3.5 sunt prezentate comparațiile caracteristicilor $J-V$ pentru diferite grosimi de oxid. Suprapunerea curbelor pe același grafic permite evaluarea precisă a impactului grosimii asupra performanțelor structurii. Distanțarea regulată între curbe, cu aproximativ un ordin de mărime între fiecare configurație, confirmă caracterul reproducibil al procesului de depunere și dominația aceluiași mecanisme de conducție [19].

Comparând cele trei curbe, se observă o formă similară pentru toate: o creștere rapidă inițială la tensiuni joase (0-0.5V), după care tranziția către un regim de creștere mai lentă la tensiuni mai mari. Acest comportament constant arată că mecanismele fizice de transport rămân neschimbate indiferent de grosimea stratului, variind doar intensitatea lor în funcție de câmpul electric aplicat

Comportamentul predictibil al curbelor confirmă modelul teoretic de conducție prin mecanismele de emisie termoionică Schottky la interfețe și Poole-Frenkel în volumul dielectricului [21]. Separarea clară și sistematică între curbe oferă astfel o bază solidă pentru optimizarea ulterioară a structurii și permite predicția precisă a performanțelor în funcție de grosimea aleasă.

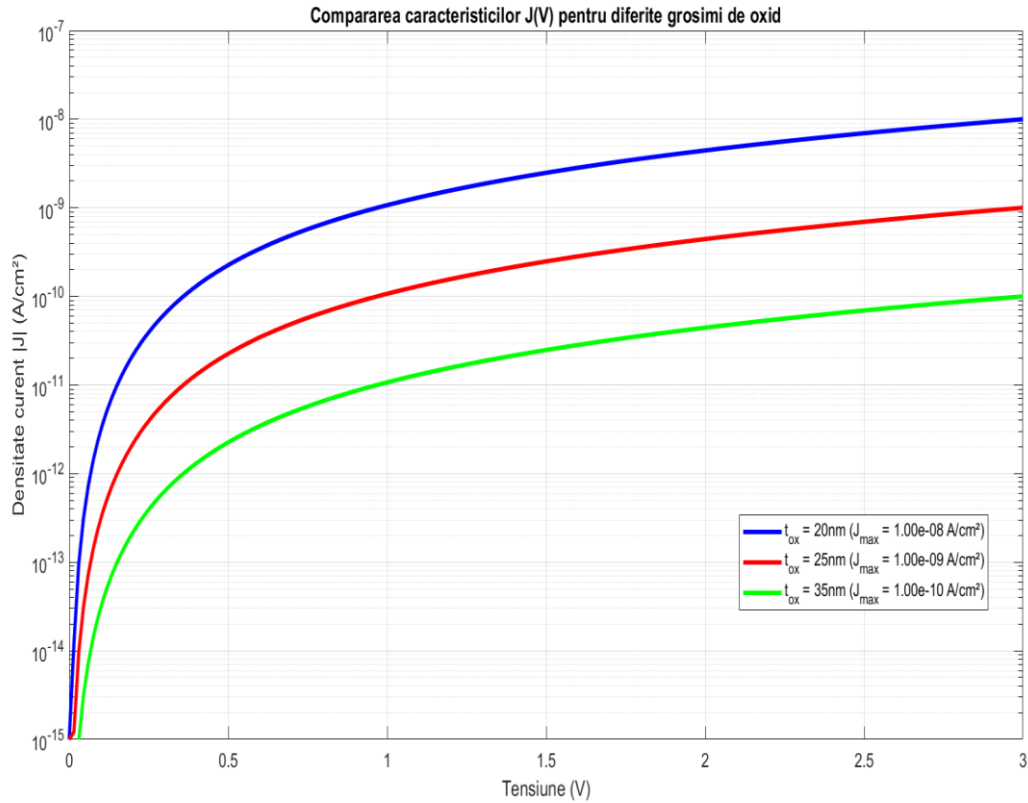


Figura 3.5: Compararea caracteristicilor densitate de curent–tensiune (J – V) pentru structuri de tip $\text{Si}/\text{HfO}_2/\text{Al}$ cu diferite grosimi ale stratului de oxid: $t_{\text{ox}} = 20 \text{ nm}$, $t_{\text{ox}} = 25 \text{ nm}$ și $t_{\text{ox}} = 35 \text{ nm}$.

În figura 3.6 este prezentată densitatea stărilor de interfață în funcție de energie, care prezintă o distribuție în formă de U, caracteristică interfețelor $\text{Si}/\text{dielectric}$ cu constanta dielectrică înaltă. Valorile D_{it} variază între $1\text{--}18 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, cu minime în mijlocul benzii interzise și maxime către benzile de valență și conducție.

Pentru grosimea de 20 nm (curba galbenă), densitatea stărilor este cea mai ridicată, indicând o calitate redusă a interfeței datorită stresului mecanic mai pronunțat. Îmbunătățirea progresivă observată pentru grosimile de 25 nm și 35 nm demonstrează că optimizarea grosimii contribuie la reducerea defectelor de interfață [16]. În plus, profilul energetic obținut sugerează dominația defectelor de tip P_b și contribuția semnificativă a stărilor rapide de interfață [30].

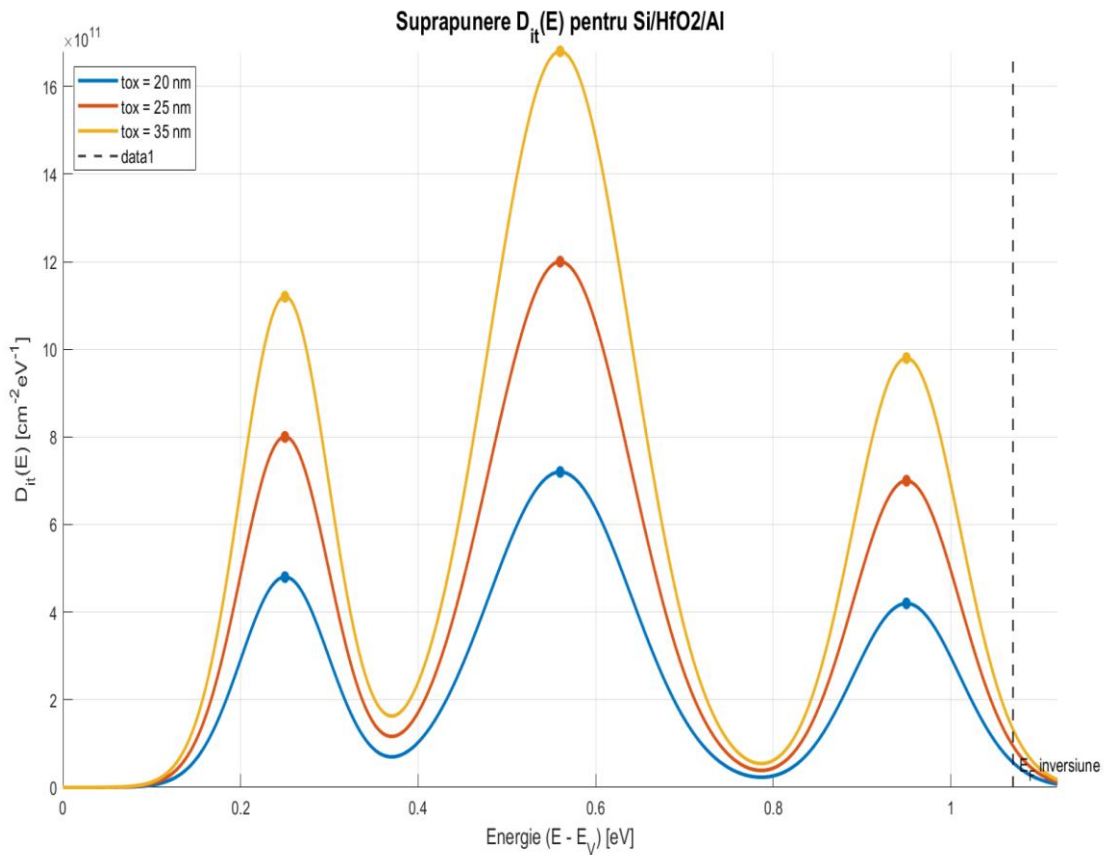


Figura 3.6: Densitatea stărilor de interfață $D_{it}(E)$ pentru structura Si/HfO₂/Al în funcție de energia $E - E_v$, pentru diferite grosimi ale oxidului (t_{ox}).

În Figura 3.7 este prezentată comparația caracteristicilor I–V pentru diferite grosimi ale TiO₂, evidențiind dependența curentului de grosimea dielectricului [31].

Evoluția mai lină a curbelor TiO₂ comparativ cu HfO₂ indică mecanisme de conducție ușor diferite, acest aspect devenind mai evident la tensiuni mai ridicate, unde curbele prezintă o creștere mai progresivă [32]. De asemenea, rezultatele evidențiază o separare mai mică între curbele corespunzătoare diferitelor grosimi decât în cazul structurilor bazate pe HfO₂, aspect care sugerează o sensibilitate redusă la variația grosimii stratului dielectric. Această caracteristică oferă toleranțe mai largi în procesul de fabricație, menținând performanțe stabile și asigurând o mai bună controlabilitate în producția la scară largă, unde variațiile minore ale grosimii au impact limitat asupra performanței finale [33].

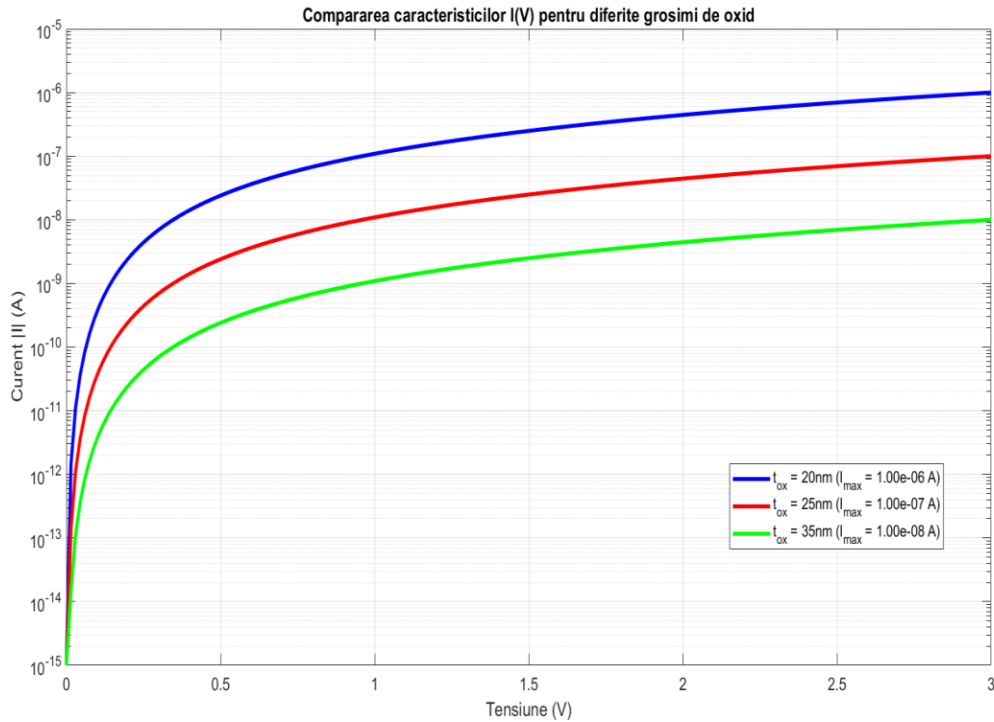


Figura 3.7: Compararea caracteristicilor curent–tensiune ($I-V$) pentru structuri de tip $Si/TiO_2/Al$ cu diferite grosimi ale stratului de oxid: $t_{ox} = 20\text{ nm}$, $t_{ox} = 25\text{ nm}$ și $t_{ox} = 35\text{ nm}$.

Rezultatele din Figura 3.8 evidențiază comportamentul caracteristicilor J-V în funcție de variația grosimii oxidului de titan. Suprapunerea ordonată a curbelor pentru TiO_2 demonstrează posibilitatea controlului precis al proprietăților electrice ale materialului prin ajustarea grosimii stratului dielectric [34].

Graficul prezintă simultan cele trei caracteristici: 20 nm (curba albastră) ajungând la $1.00 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$, 25 nm (curba roșie) atingând $1.00 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$, iar 35 nm (curba verde) stabilizându-se la $1.00 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$. Separarea clară și constantă între curbe pe întreaga gamă de tensiuni reflectă o dependență predictibilă și bine controlată a densității de curent de grosimea stratului dielectric.

Comportamentul uniform al curbelor, fără fluctuații sau devieri neașteptate, subliniază calitatea procesului tehnologic și reproductibilitatea rezultatelor. De asemenea, diferențele relativ mici între simulările efectuate la diverse grosimi indică o bună reproductibilitate a procesului de fabricație, aspect esențial pentru obținerea de rezultate consistente în aplicații practice. Această caracteristică consolidează potențialul TiO_2 ca material dielectric fiabil pentru structuri MOS avansate [35].

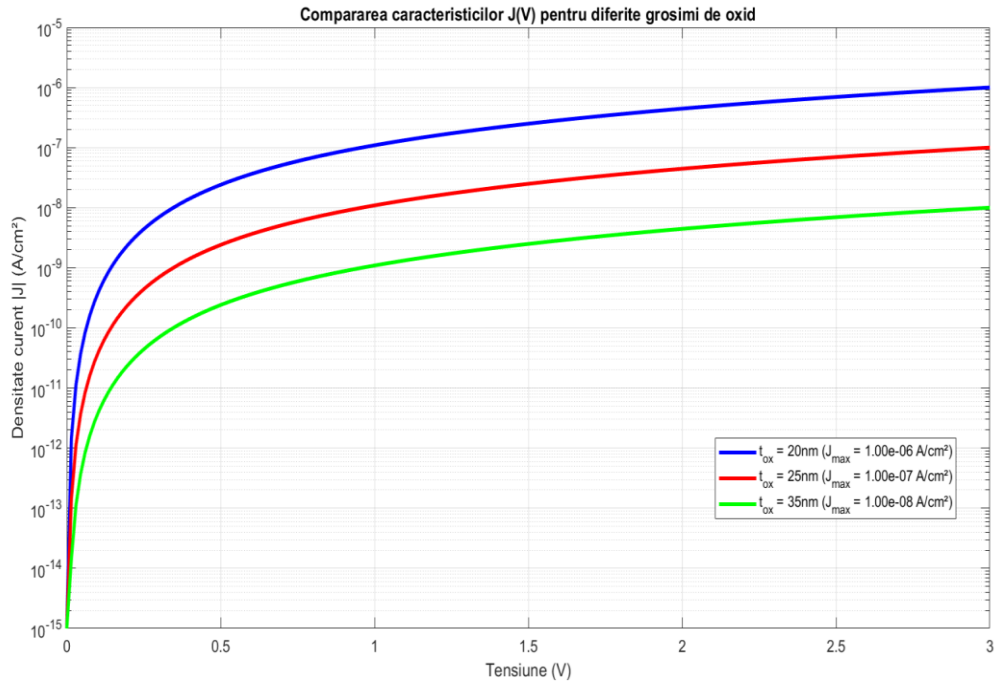


Figura 3.8: Compararea caracteristicilor densitate de curent–tensiune (J – V) pentru structuri de tip $\text{Si}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ cu diferite grosimi ale stratului de oxid: $t_{\text{ox}} = 20 \text{ nm}$, $t_{\text{ox}} = 25 \text{ nm}$ și $t_{\text{ox}} = 35 \text{ nm}$.

În figura 3.9 este prezentată densitatea stărilor de interfață pentru structurile bazate pe TiO_2 , care prezintă valori reduse comparativ cu cele obținute pentru HfO_2 , variind între $1\text{--}12 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Profilul energetic menține forma caracteristică în U, însă cu minime mai pronunțate, indicând o calitate superioară a interfeței Si/TiO_2 [36].

De asemenea, reducerea sistematică a densității stărilor de interfață odată cu creșterea grosimii stratului dielectric confirmă tendința generală observată și pentru structurile bazate pe HfO_2 .

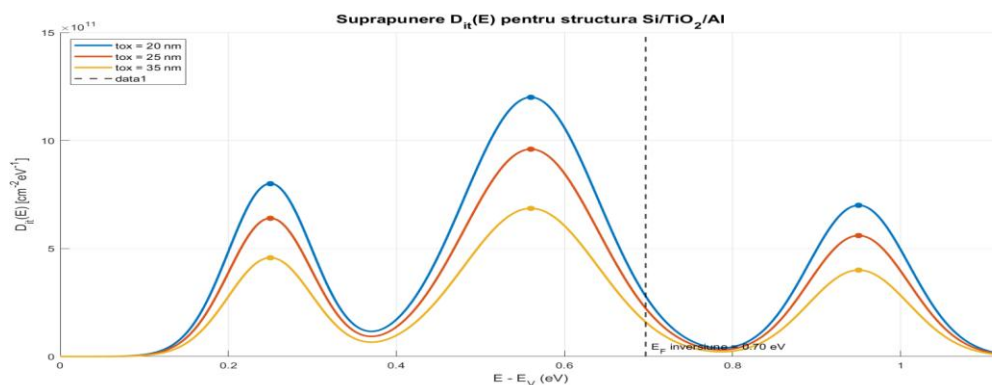


Figura 3.9: Densitatea stărilor de interfață $D_{it}(E)$ pentru structura $\text{Si}/\text{HfO}_2/\text{Al}$ în funcție de energia $E - E_v$, pentru diferite grosimi ale oxidului (t_{ox}).

În figura 3.10 sunt prezentate caracteristicile I-V pentru structuri cu ZrO₂ de grosimi variabile. Se observă o dependență exponențială între intensitatea curentului și tensiunea aplicată [37]. Pentru stratul de 20 nm, intensitatea curentului atinge aproximativ 1.00×10^{-8} A la 3 V, în timp ce pentru 25 nm scade la 1.00×10^{-9} A, iar pentru 35 nm ajunge la 1.00×10^{-10} A.

Această variație sistematică indică faptul că transportul electronic este controlat atât de proprietățile materialului, cât și de calitatea interfețelor. Rezultatele confirmă că ZrO₂ este un dielectric cu high-k eficient, reducând curentul cu un ordin de mărime la fiecare creștere semnificativă a grosimii, caracteristică importantă pentru aplicațiile în dispozitive nanoelectronice [38].

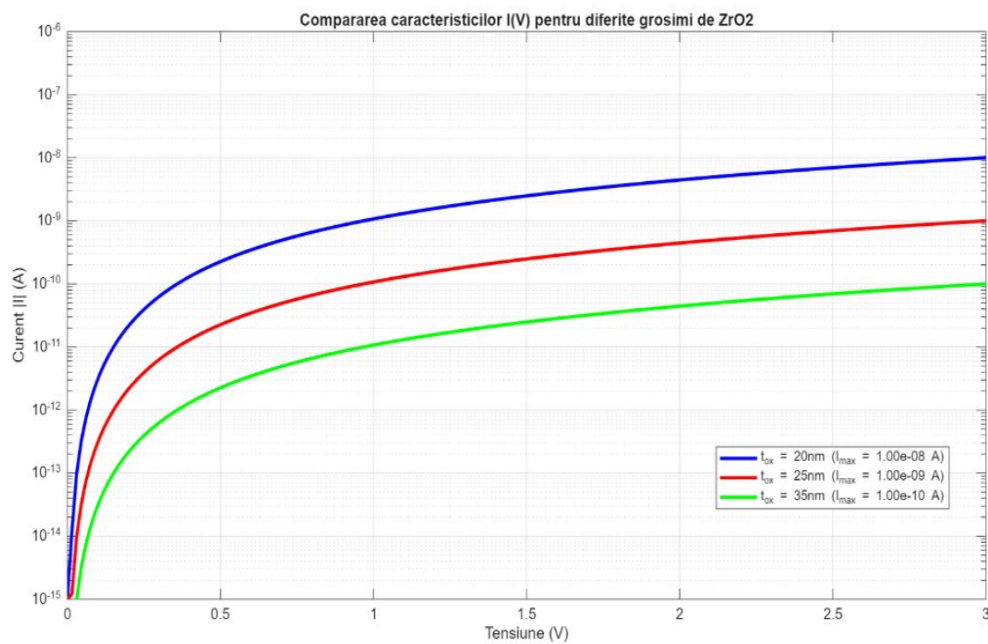


Figura 3.10: Compararea caracteristicilor curent–tensiune (I – V) pentru structuri de tip Si/ZrO₂/Al cu diferite grosimi ale stratului de oxid: $t_{ox} = 20\text{ nm}$, $t_{ox} = 25\text{ nm}$ și $t_{ox} = 35\text{ nm}$.

3.5. Concluzii- Capitolul 3

Privind influența grosimii asupra performanțelor: Am observat că prin creșterea grosimii de la 20nm la 35nm, curentul de scurgere scade dramatic cu 2-4 ordine de mărime. Această tendință clară din figurile 3.4-3.7 confirmă că optimizarea geometriei este crucială pentru controlul tunelării electronilor. Faptul că curbele I-V, J-V se separă regulat m-a convins că procesul de depunere poate fi controlat reproductibil.

Referitor la mecanismele de transport: Analizând panta caracteristicilor J-V din figurile prezentate, am identificat că emisii termionice și conducția Poole-Frenkel domină transportul în toate structurile. Ceea ce m-a impresionat la TiO_2 este comportamentul mai lin al curbelor, sugerând o distribuție mai uniformă a defectelor și o toleranță mai bună la variațiile procesului tehnologic.

În privința calității interfețelor: Figurile (3.9, 3.15) Distribuția $\text{Dit}(E)$ în forma clasică de U pe care am observat-o confirmă comportamentul tipic al interfețelor Si/dielectric, cu minime în mijlocul benzii interzise. Deplasarea tensiunii de bandă plată către valori negative cu creșterea grosimii îmi confirmă prezența sarcinilor fixe în dielectric.

Contribuția acestui capitol: Rezultatele obținute evidențiază un comportament invers al calității interfețelor în funcție de grosime pentru cele două materiale: la HfO_2 defectele cresc când stratul devine mai gros, în timp ce la TiO_2 scad. Comparând aceste rezultate cu literatura de specialitate, se confirmă valorile absolute ale densității defectelor și se observă o dependență clară de grosime pentru ambii oxizi. Ambele materiale au trei zone cu multe defecte distribuite în bandă interzisă, dar evoluează opus cu grosimea, sugerând că structura cristalină diferită a celor doi oxizi generează mecanisme diferite de degradare a interfeței. Această observație oferă un criteriu practic pentru design: pentru HfO_2 straturile subțiri asigură interfețe de calitate mai bună, în timp ce pentru TiO_2 straturile mai groase sunt preferabile.

Referinte

- [1] *D. A. Neamen, Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles, 3rd ed. Boston, MA, USA: McGraw-Hill, 2003.*
- [2] *S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 4th ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2021.*
- [3] *E. H. Nicollian and J. R. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology. New York, NY, USA: Wiley, 1982.*
- [4] *H. Bentarzi, Transport in Metal-Oxide-Semiconductor Structures: Mobile Ions Effects on the Oxide Properties. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2011, doi: [10.1007/978-3-642-16304-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-16304-3).*
- [5] *U. Sharma, G. Kumar, S. Mishra, and R. Thomas, "Advancement of gate oxides from SiO₂ to high-k dielectrics in microprocessor and memory," J. Phys.: Conf. Ser., vol. 2267, Art. no. 012142, 2022, doi: [10.1088/1742-6596/2267/1/012142](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2267/1/012142).*
- [6] *J. Robertson and R. M. Wallace, "High-K materials and metal gates for CMOS applications," Mater. Sci. Eng. R Rep., vol. 88, pp. 1–41, 2015, doi: [10.1016/j.mser.2014.11.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.11.001).*
- [7] *G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," J. Appl. Phys., vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275, 2001, doi: [10.1063/1.1361065](https://doi.org/10.1063/1.1361065).*
- [8] *D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley-IEEE Press, 2006, doi: [10.1002/0471749095](https://doi.org/10.1002/0471749095).*
- [9] *S. O. Tan, O. Cicek, C. G. Turk, and S. Altindal, "Dielectric properties, electric modulus and conductivity profiles of Al/Al₂O₃/p-Si type MOS capacitor in large frequency and bias interval," Eng. Sci. Technol. Int. J., vol. 27, Art. no. 101004, 2022, doi: [10.1016/j.jestch.2021.05.021](https://doi.org/10.1016/j.jestch.2021.05.021).*
- [10] *C. N. Berglund, "Surface states at steam-grown silicon-silicon dioxide interfaces," IEEE Trans. Electron Devices, vol. 13, no. 10, pp. 701–705, 1966, doi: [10.1109/T-ED.1966.15827](https://doi.org/10.1109/T-ED.1966.15827).*

- [11] A. Goetzberger, E. Klausmann, and M. J. Schulz, "Interface states on semiconductor/insulator surfaces," *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–43, 1976, doi: [10.1080/10408437608243548](https://doi.org/10.1080/10408437608243548).
- [12] N. P. Maity, R. Maity, and S. Baishya, "Analysis of interface charge using capacitance-voltage method for ultra-thin HfO₂ gate dielectric MOS devices," *Procedia Comput. Sci.*, vol. 57, pp. 926–935, 2015, doi: [10.1016/j.procs.2015.07.470](https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.07.470).
- [13] H. H. Gullu and D. E. Yildiz, "Capacitance, conductance, and dielectric characteristics of Al/TiO₂/Si diode," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 32, no. 11, pp. 13549–13567, 2021, doi: [10.1007/s10854-021-05931-5](https://doi.org/10.1007/s10854-021-05931-5).
- [14] B. E. Deal, "Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, no. 3, pp. 606–608, 1980, doi: [10.1109/T-ED.1980.19908](https://doi.org/10.1109/T-ED.1980.19908).
- [15] N. P. Maity, R. Maity, and S. Baishya, "Interface charge density measurement for ultra-thin ZrO₂ material based MOS devices using conductance method," *Procedia Comput. Sci.*, vol. 57, pp. 936–945, 2015, doi: [10.1016/j.procs.2015.07.472](https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.07.472).
- [16] N. P. Maity, R. Maity, and S. Baishya, "Study of interface charge densities for ZrO₂ and HfO₂ based metal-oxide-semiconductor devices," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, Art. no. 497274, 2014, doi: [10.1155/2014/497274](https://doi.org/10.1155/2014/497274).
- [17] J. S. Yuan and J. J. Liou, *Semiconductor Device Physics and Simulation*. New York, NY, USA: Springer, 1998, doi: [10.1007/978-1-4899-1904-5](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1904-5).
- [18] J. Robertson, "High dielectric constant oxides," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 265–291, 2004, doi: [10.1051/EPJAP:2004206](https://doi.org/10.1051/EPJAP:2004206).
- [19] T. Yu, C. G. Jin, Y. J. Dong, K. Zhong, Y. M. Liu, and X. Z. Liu, "Temperature dependence of electrical properties for MOS capacitor with HfO₂/SiO₂ gate dielectric stack," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 5, pp. 1321–1327, 2013, doi: [10.1016/j.mssp.2012.09.013](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.09.013).
- [20] K. Y. Cheong, J. H. Moon, H. J. Kim, W. Bahng, and N. K. Kim, "Current conduction mechanisms in atomic-layer-deposited HfO₂/nitrided SiO₂ stacked gate on 4H silicon carbide," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, Art. no. 084113, 2008, doi: [10.1063/1.2908870](https://doi.org/10.1063/1.2908870).
- [21] J. Yota, H. Shen, and R. Ramanathan, "Characterization of atomic layer deposition HfO₂, Al₂O₃, and plasma-enhanced chemical vapor deposition Si₃N₄ as metal-insulator-metal capacitor dielectric for GaAs HBT technology," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 31, no. 1, Art. no. 01A134, 2013, doi: [10.1116/1.4769207](https://doi.org/10.1116/1.4769207).
- [22] S. Bengi and M. M. Bülbül, "Electrical and dielectric properties of Al/HfO₂/p-Si MOS device at high temperatures," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 8, pp. 1819–1825, 2013, doi: [10.1016/j.cap.2013.07.004](https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.07.004).

- [23] S. Hlali, N. Hizem, and A. Kalboussi, "Insight into the electrical properties of TiN/Al₂O₃/p-Si high-k MIS devices," *Biomed. J. Sci. Tech. Res.*, vol. 56, no. 3, 2024, doi: [10.26717/BJSTR.2024.56.008869](https://doi.org/10.26717/BJSTR.2024.56.008869).
- [24] A. Paskaleva, A. Spassov, and D. Spassov, "ZrO₂ films for gate dielectric applications: effect of deposition and post-deposition treatment on C–V and I–V characteristics," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, no. 6, pp. 2537–2542, 2005, doi: [10.1116/1.2134719](https://doi.org/10.1116/1.2134719).
- [25] N. P. Maity, R. Maity, and S. Baishya, "A tunneling current density model for ultra thin HfO₂ high-k dielectric material based MOS devices," *Superlattices Microstruct.*, vol. 95, pp. 24–32, 2016, doi: [10.1016/j.spmi.2016.04.032](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.04.032).
- [26] N. P. Maity, R. Maity, and S. Baishya, "Voltage and oxide thickness dependent tunneling current density and tunnel resistivity model: Application to high-k material HfO₂ based MOS devices," *Superlattices Microstruct.*, vol. 111, pp. 628–641, 2017, doi: [10.1016/j.spmi.2017.07.022](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.022).
- [27] P. Maity, R. Maity, and S. Baishya, "A tunneling current model with a realistic barrier for ultra-thin high-k dielectric ZrO₂ material based MOS devices," *Silicon*, vol. 10, no. 4, pp. 1645–1652, 2018, doi: [10.1007/s12633-017-9648-4](https://doi.org/10.1007/s12633-017-9648-4).
- [28] Y. G. Fedorenko, L. Truong, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans, "Lateral distribution of paramagnetic defects at the (100)Si/HfO₂ interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 24, pp. 4771–4773, 2004, doi: [10.1063/1.1758307](https://doi.org/10.1063/1.1758307).
- [29] S. S. Cetin, H. I. Efkere, T. Sertel, A. Tataroglu, and S. Ozelik, "Electrical properties of MOS capacitor with TiO₂/SiO₂ dielectric layer," *Silicon*, vol. 12, no. 12, pp. 2879–2883, 2020, doi: [10.1007/s12633-020-00383-8](https://doi.org/10.1007/s12633-020-00383-8).
- [30] P. Xia et al., "Impact and origin of interface states in MOS capacitor with monolayer MoS₂ and HfO₂ high-k dielectric," *Sci. Rep.*, vol. 7, Art. no. 40669, 2017, doi: [10.1038/srep40669](https://doi.org/10.1038/srep40669).
- [31] M. C. Sekhar, P. Kondaiah, G. M. Rao, S. V. J. Chandra, and S. Uthanna, "Post-deposition annealing influenced structural and electrical properties of Al/TiO₂/Si gate capacitors," *Superlattices Microstruct.*, vol. 62, pp. 68–80, 2013, doi: [10.1016/j.spmi.2013.07.001](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.07.001).
- [32] A. Ashery, S. A. Gad, and H. Shaban, "Frequency and temperature dependence of dielectric properties and capacitance-voltage in GO/TiO₂/n-Si MOS device," *Appl. Phys. A*, vol. 126, Art. no. 528, 2020, doi: [10.1007/s00339-020-03729-6](https://doi.org/10.1007/s00339-020-03729-6).
- [33] D. Rathee, "Analysis of TiO₂ for microelectronic applications: Effect of deposition methods on their electrical properties," *Front. Optoelectron.*, vol. 4, no. 1, pp. 61–69, 2011, doi: [10.1007/s12200-011-0188-z](https://doi.org/10.1007/s12200-011-0188-z).
- [34] M. C. Sekhar, P. Kondaiah, S. V. J. Chandra, G. M. Rao, and S. Uthanna, "Effect of substrate temperature on the structural and electrical properties of sputtered

TiO₂ thin films for MOS devices, " *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 14, pp. 5266–5272, 2012, doi: [10.1016/j.apsusc.2012.01.172](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.172).

- [35] J. S. Shanthi and D. Kumar, "Capacitance-voltage, current-voltage characteristics of Pt-Ti/TiO₂/p-Si MOS structure," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2747, Art. no. 020003, 2023, doi: [10.1063/5.0132536](https://doi.org/10.1063/5.0132536).
- [36] G. Albertin, A. Valle, M. B. Pereira, and C. Radtke, "MOS devices with TiO₂ and SiO₂/TiO₂ high-*k* dielectrics grown by reactive sputtering," *J. Integr. Circuits Syst.*, vol. 2, no. 1, pp. 58–64, 2007.
- [37] N. A. H. Sazalli et al., "Advances in ZrO₂ gate dielectrics: Materials, optimization and applications," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2025, doi: [10.1007/s10854-025-15228-6](https://doi.org/10.1007/s10854-025-15228-6).
- [38] W. J. Qi et al., "Electrical and reliability characteristics of ZrO₂ deposited directly on Si for gate dielectric application," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 20, pp. 3269–3271, 2000, doi: [10.1063/1.1326482](https://doi.org/10.1063/1.1326482).

4. Modelarea interacției laser-dielectric

4.1. Introducere

Interacțiunea impulsurilor laser cu materialele dielectrice constituie un domeniu fundamental în optoelectronică, nanotehnologie și prelucrarea materialelor [1]. Dielectricele manifestă răspunsuri specifice la iradierea ultrarapidă prin ionizare neliniară și absorbție multifoton. Transferul de energie depășește viteza relaxării termice, asigurând astfel un control termic localizat. Depășirea pragurilor de ionizare prin absorbție multifoton și tunelizare excită electronii în banda de conducție, formând plasmă densă. Această prelucrare de înaltă precizie evită afectarea termică a zonelor adiacente [2], permițând în consecință realizarea structurilor tridimensionale, a ghidurilor optice și a micro/nanostructurilor în materiale dielectrice [3].

4.2 Fenomene fundamentale în dielectrici:

Interacțiunea laser–dielectric implică procese neliniare fundamentale, precum absorbția multifotonică, ionizarea (multifotonică, prin tunel și de avalanșă) și formarea plasmei. Aceste fenomene induc modificări optice, structurale și electrice ireversibile în materialele dielectrice transparente, fiind astfel relevante pentru aplicații în microprocesarea materialelor, fonică integrată și generarea de radiație coerentă [4].

1. Absorbția multiphotonică

În regimuri de câmp intens și durate scurte de impuls, absorbția multiphotonică (MPA) devine eficientă [4]. Un electron din banda de valență absoarbe simultan N fotoni pentru a depăși energia benzii interzise E_g . Condiția energetică este definită prin ecuația (4.1):

$$N \geq \frac{E_g}{h\nu} ; \quad (4.1)$$

unde h este constanta lui Planck și ν este frecvența radiației. Rata absorbției multiphotonice este neliniară:

$$W_{\text{MPA}} \propto I^N ; \quad (4.2)$$

unde I este intensitatea radiației. Pentru SiO_2 ($E_g \approx 9\text{eV}$), sunt necesari minim 6 fotoni $R(h\nu \approx 1.5\text{eV})$ pentru tranziția electronică [5].

2. Ionizarea multiphotonică (MPI)

Ionizarea multifotonică (MPI) reprezintă procesul prin care un electron absoarbe simultan N fotoni (unde $N \cdot \hbar\omega > E_g$) și trece în banda de conducție, procesul fiind dominant la intensități moderate ale câmpului laser [4]. Rata de ionizare se descrie prin modelul de absorbție neliniară:

$$W_{\text{MPI}} = \sigma_N I^N; \quad (4.3)$$

unde σ_N este coeficientul multiphotonic de ordin N . Acest proces este dominant în regimuri femtosecundă, cu intensități $10^{12} - 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$, înainte de apariția regimului de tunel [5].

3. Ionizarea prin tunel

Ionizarea prin efect tunel apare când câmpul electric al laserului este suficient de intens încât distorsionează potențialul coulombian al electronului, permițând tunelarea acestuia prin bariera de potențial. Acest proces este caracterizat de parametrul Keldysh [4]:

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{2m_e E_g}}{eE}; \quad (4.4)$$

cu ω frecvența unghiulară a laserului, m_e masa electronului, E amplitudinea câmpului electric, și e sarcina elementară. Pentru $\gamma \gg 1$, domină MPI; pentru $\gamma \ll 1$, domină tunelarea.

Rata de ionizare tunel în regim oscilant este estimată astfel [4]:

$$W_{\text{tunel}} \propto \exp\left(-\frac{2(2m_e E_g)^{3/2}}{3e\hbar E}\right); \quad (4.5)$$

Această expresie derivă din modelul PPT și descrie regimul de câmp puternic în dielectrice [4].

4. Ionizarea prin impact (avalanșă)

Electronii liberi generați inițial prin MPI sau ionizare prin efect tunel dobândesc energie suplimentară din câmpul laser și se ciocnesc cu atomii din rețea, generând noi electroni liberi [6]. Acest proces de multiplicare în avalanșă este descris de ecuația (4.5) [7]:

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha n_e; \quad (4.6)$$

unde n_e este densitatea de electroni liberi și α este coeficientul câmpului și materialului. Acest mecanism contribuie la creșterea purtătorilor într-un timp scurt (\sim ps).

5. Formarea plasmei

Plasma laser-indusă apare atunci când densitatea de electroni liberi depășește densitatea critică de plasmă, iar dielectricul devine opac pentru radiația incidentă, ceea ce conduce la absorbție eficientă sau reflexie parțială a impulsului laser. Acest proces poate genera formarea de cavități, crăpături sau modificări permanente în rețeaua cristalină. Relaxarea plasmei se produce prin expansiune rapidă, difuzie termică și recombinare electroni-ioni [8]:

$$n_c = \frac{\varepsilon_0 m_e \omega^2}{e^2}; \quad (4.7)$$

n_c – densitatea critică a electronilor din plasmă, ε_0 - permitivitatea electrică a vidului, m_e – masa electronului, ω – frecvența unghiulară a radiației laser, e – sarcina elementară a electronului.

4.3 Modelul celor Două Temperaturi (TTM)

4.3.1 Introducere

Modelul celor două temperaturi (TTM - Two-Temperature Model) este un cadru teoretic esențial în descrierea interacțiunii dintre radiația laser ultrarapidă și materialele solide [9]. Acest model este deosebit de important în regimurile de iradiere de ordinul femtosecundelor și picosecundelor, când echilibrul termodinamic local este perturbat temporar. Principiul de bază constă în separarea termică a două subsisteme - electronii și fononii (rețeaua cristalină) - fiecare caracterizat de o temperatură proprie, T_e și T_l respectiv, care evoluează în timp și spațiu conform unor ecuații diferențiale cuplate [10]. TTM a fost validat atât experimental, cât și numeric pentru diverse clase de materiale, permițând astfel înțelegerea fenomenelor precum topirea ultrarapidă, ablația termică, inducerea de modificări structurale și generarea de plasmă în condiții de intensitate ridicată [11].

4.3.2 Modelul celor două temperaturi pentru dielectrici

În dielectrice, în absența electronilor liberi inițiali, absorbția energiei laser are loc prin mecanisme neliniare, precum absorbția multifotonică sau ionizarea. Acestea generează electroni în banda de conducție, formându-se astfel o plasmă tranzitorie de scurtă durată [12]. Densitatea de electroni liberi (ρ_e) influențează semnificativ comportamentul termic al sistemului, ceea ce impune extinderea modelului TTM clasic [3]. Parametrii termici (capacitatea calorică a electronilor C_e și a fononilor C_l , respectiv conductivitatea termică κ_e și κ_l) devin funcții dependente de densitatea de electroni și de temperatura electronică, iar interacțiunea electron-fonon este descrisă de un coeficient de cuplaj G . Pentru a descrie complet dinamica procesului, modelul este completat cu o ecuație de evoluție pentru densitatea electronilor liberi ρ_e , rezultând astfel un sistem de trei ecuații diferențiale cuplate (4.8), (4.9) și (4.10), adaptate după referința [13]:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \alpha I^k + \beta n_e - \gamma n_e^2; \quad (4.8)$$

$$C_e(n_e, T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (k_e(n_e, T_e) \nabla T_e) - G(n_e, T_e, T_l)(T_e - T_l) + S(t); \quad (4.9)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(n_e, T_e, T_l)(T_e - T_l); \quad (4.10)$$

n_e este densitatea electronilor excitați, αI^k este generarea purtătorilor prin absorbție multiphotonică, β este coeficientul de ionizare prin impact, γn_e^2 este rata de recombinare, $C_e(n_e, T_e)$ este capacitatea calorică a electronilor, $k_e(n_e, T_e)$ este conductivitatea termică electronică, $\nabla \cdot (k_e \nabla T_e)$ este termenul de difuzie termică, $G(n_e, T_e, T_l)$ este coeficientul de cuplaj electron-fonon, C_l este capacitatea calorică a rețelei.

4.4. Ecuația Fokker–Planck: formulare în spațiul în energie

4.4.1 Introducere

Ecuația Fokker–Planck este un instrument fundamental pentru descrierea evoluției probabilistice a distribuțiilor de particule în sisteme complexe [14]. În cazul materialelor dielectrice expuse la câmpuri electromagnetice intense, devine esențială utilizarea unei forme neliniare avansate a acestei ecuații, capabilă să includă absorbția multifotonică, toate procesele de ionizare relevante și relaxarea electronilor liberi [15]. Scopul prezentei analize este formularea și discutarea ecuației Fokker–Planck în formele sale cele mai generale, în spațiul energiilor, excluzând efectele cuantice explicite, și evidențierea modului în care timpul de relaxare al electronilor liberi variază în funcție de intensitatea câmpului și de proprietățile materialului [15].

4.4.2 Ecuația Fokker–Planck neliniară în spațiul energiei

Descrierea distribuției electronilor liberi în spațiul energiei cinetice este esențială în analiza proceselor de încălzire, ionizare și redistribuire energetică în materialele dielectrice expuse la impulsuri laser ultrarapide. Ecuația Fokker–Planck formulată în această reprezentare permite o înțelegere mai directă a tranzițiilor între diferite regimuri de ionizare și a dinamicii populării benzii de conducție [31]. În spațiul energiei cinetice \mathcal{E} , se adoptă două abordări una liniară și o abordare scalară neliniară:

Forma liniară: Ecuația (4.14) este adaptată și modificată după ref. [14].

$$\frac{\partial f(\mathcal{E}, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \left[\frac{\mathcal{E}}{\tau_r(\mathcal{E})} f + D(\mathcal{E}, T_e) \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right]; \quad (4.11)$$

Unde:

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} : \text{energia cinetică a electronului};$$

$$\frac{\mathcal{E}}{\tau_r(\mathcal{E})} : \text{drift energetic} \rightarrow \text{pierderi de energie prin coliziuni}$$

$$D(\mathcal{E}, T_e) = \frac{2k_B T_e}{\tau_r(\mathcal{E})} : \text{coeficient de difuzie.}$$

Forma neliniară: Ecuațiile (4.13) și (4.14) sunt adaptate și modificate după ref. [15].

$$\frac{\partial f(\mathcal{E}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} [A(\mathcal{E}, f)f(\mathcal{E}, t)] + \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}^2} [D(\mathcal{E}, f)f(\mathcal{E}, t)]; \quad (4.12)$$

unde $A(\mathcal{E}, f)$ și $D(\mathcal{E}, f)$ sunt definite neliniar în funcție de densitatea f , modelând atât energii colective, cât și efecte de acumulare entropică [15].

Forma finală:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} [\mu(\mathcal{E})f] + \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}^2} [D_0(1 + \gamma f^{q-1})f] + \sum_n \sigma_n(I)\delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_n); \quad (4.13)$$

unde parametrul γ reflectă gradul de neliniaritate difuzivă, iar exponentul q controlează devierea de la distribuția Maxwell-Boltzmann, $\sigma_n(I)$ este secțiunea eficace de ionizare [15].

4.5 Ecuațiile lui Maxwell în regim neliniar:

4.5.1 Introducere

Ecuațiile lui Maxwell oferă cadrul fundamental pentru înțelegerea propagării câmpurilor electromagnetice [16]. Atunci când interacțiunea are loc în medii dielectrice expuse la intensități mari de radiație – cum sunt impulsurile laser ultrarapide – se observă deviații semnificative față de comportamentul liniar clasic. Aceste deviații apar din cauza neliniarităților optice și a ionizării induse de câmp, care conduc la formarea de electroni liberi. O descriere completă a acestui regim necesită extinderea ecuațiilor lui Maxwell pentru a include atât polarizarea electrică neliniară, cât și efectele plasmatice ale electronilor liberi generați în mediu [17].

4.5.2 Ecuațiile lui Maxwell și polarizarea neliniară

În forma lor macroscopică și în absența surselor externe, ecuațiile lui Maxwell în mediu dielectric sunt: Ecuațiile (4.14)–(4.16) au fost adaptate după ref. [16]

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}; \quad (4.14)$$

unde:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}; \quad (4.15)$$

În medii neliniare, polarizarea \mathbf{P} include termeni de ordin superior în câmpul electric, conform ecuației (4.16) [16]:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots); \quad (4.16)$$

Aceste susceptibilități, în special $\chi^{(2)}$ și $\chi^{(3)}$, descriu fenomene precum generarea de frecvență dublă, mixarea de unde și efectul Kerr optic. În mod particular, susceptibilitatea

de ordin trei, $\lambda^{(3)}$, este responsabilă pentru modificarea intensitate-dependentă a indicelui de refracție, ceea ce duce la fenomene de auto-focalizare și auto-modulare a fazei [17].

Modelul cuplat Maxwell–Fokker–Planck–TTM este o abordare avansată, utilizată pentru a descrie interacțiunea radiației laser intense cu materiale dielectrice sau semiconductoare. Acesta combină trei cadre teoretice fundamentale: propagarea câmpului electromagnetic (Maxwell), dinamica electronilor liberi (Fokker–Planck) și transferul de energie dintre electroni și rețea (modelul celor două temperaturi – TTM) Ecuatiile lui Maxwell, în forma lor clasică, descriu evoluția câmpurilor E și H , dar într-un mediu iradiat, acestea sunt modificate de curentul de conducție $J_e = \sigma(n_e, T_e)E$, unde σ depinde de densitatea electronilor liberi n_e și de temperatura electronică T_e [18].

4.6 Rezultate și discuții

Această secțiune prezintă rezultatele numerice obținute prin aplicarea modelului Maxwell–Fokker–Planck–TTM la cei trei oxizi metalici studiați: HfO_2 , TiO_2 și ZrO_2 . Analiza acoperă proprietățile fizice comparative, timpii de relaxare electronilor liberi, distribuțiile energetice, evoluția spațio-temporală a densității electronilor liberi și parametrii electronici sub iradiere laser cu pulsuri de 50 fs. Simulările au fost realizate cu MATLAB R2025a (versiunea pentru studenți), rezultatele fiind prezentate în continuare.

Graficul din Figura 4.1 prezintă șase proprietăți fizice fundamentale pentru cei trei oxizi metalici studiați, relevante pentru structuri MOSCAP. HfO_2 se caracterizează prin densitatea de 9000 kg/m^3 și banda interzisă de $5,8 \text{ eV}$ [19]. TiO_2 prezintă conductivitatea termică de $12 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ și permitivitatea relativă de 80 [20]. ZrO_2 manifestă valori intermediare, cu densitate de $\sim 6000 \text{ kg/m}^3$ și banda interzisă de $5,2 \text{ eV}$ [21].

HfO_2 este materialul preferat pentru structuri MOSCAP moderne datorită permitivității de 25 și benzii interzise largi ($5,8 \text{ eV}$), permițând realizarea de condensatori de poartă cu grosime echivalentă de oxid redusă și curenți de scurgere minimali [22]. ZrO_2 oferă stabilitate la interfața superioară cu siliciul, fiind utilizat în straturi compozite pentru optimizarea caracteristicilor C-V [21]. TiO_2 , deși cu permitivitate foarte ridicată (80), este limitat de banda interzisă îngustă ($3,2 \text{ eV}$) [23].

Comparația prezintă diferențe semnificative între cei trei oxizi [22]. Cu o densitate de aproape 9000 kg/m^3 , HfO_2 îl depășește clar pe TiO_2 (4200 kg/m^3), oferind astfel stabilitate termomecanică ridicată. Banda interzisă diferențiază clar cele două materiale preferate: HfO_2 prezintă $5,8 \text{ eV}$, iar ZrO_2 $5,2 \text{ eV}$, ambele suficient de largi pentru a limita curenții de scurgere în structuri MOSCAP [19].

Când vine vorba de conductivitatea termică, lucrurile se inversează. TiO_2 atinge $12 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, foarte bun pentru disiparea căldurii, față de HfO_2 care are doar $1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, ceea ce poate fi problematic în dispozitive de mare putere [20]. Indicele de refracție se situează în intervalul $2,0$ - $2,5$, cu implicații pentru aplicațiile optice [23]. Permitivitatea relativă a TiO_2 (80) este considerabil mai mare decât cea a HfO_2 și ZrO_2 (~ 25), oferind capacitate crescută, însă banda interzisă mai mică compromite controlul electronic. Practic, aceste diferențe determină selecția: HfO_2 pentru MOSCAP de top, ZrO_2 pentru rezistență chimică și TiO_2 pentru aplicații termice [22].

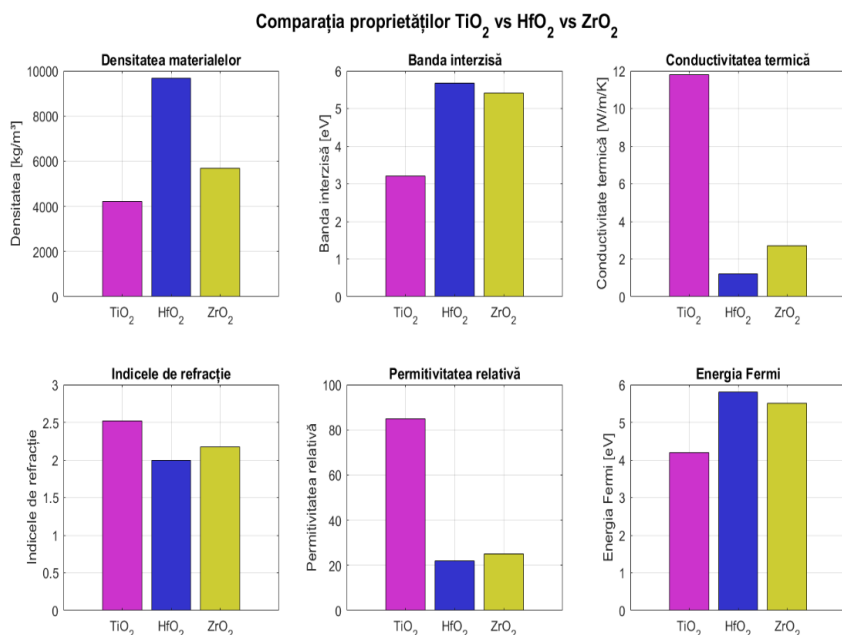


Figura 4.1: Comparația principalelor proprietăți ale oxizilor TiO_2 , HfO_2 și ZrO_2

În Figura 4.2, graficele(a)-(f) prezintă cum variază timpul de relaxare al electronilor liberi din HfO_2 sub efectul combinat al densității electronice și fluenței laser. Fiecare subgrafic corespunde unei fluențe centrale care crește cu $1 J/cm^2$ - de la $1 J/cm^2$ pentru (a) până la $6 J/cm^2$ pentru (f) - durata pulsului fiind constantă la 50 fs.

Figura (a), Când fluența este minimă, timpul de relaxare variază între 1-10 fs pentru densități electronice de ordinul 10^{26} - $10 \times 10^{26} m^{-3}$. La densități aproape de zero, valorile ating maximele de 8-10 fs, unde apar discret nuanțe de portocaliu și roșu, însă acestea ocupă o zonă foarte restrânsă. Creșterea densității spre $2-4 \times 10^{26} m^{-3}$ determină o scădere graduală la 4-6 fs, unde verdele și galbenul devin dominante. La densități mai mari, de $6-10 \times 10^{26} m^{-3}$, valorile coboară la 1-3 fs, zona albastră acoperind cea mai mare parte a suprafeței. Prezența unui număr crescut de electroni liberi facilitează transferul de energie prin coliziuni electron-electron mai frecvente, accelerând astfel procesele de termalizare. Albastrul și verdele caracterizează majoritatea distribuției, în timp ce roșul apare doar marginal în zonele de densitate minimă [24].

Figura (b), Fluență $2 J/cm^2$, Puls 50 fs: Dublarea energiei incidente restrânge intervalul la 1-6 fs, cu un maxim de aproximativ 4-6 fs în zonele de densitate redusă, unde apar discret nuanțe de portocaliu și chiar roșu. Tranziția devine mai uniformă comparativ cu cazul anterior. La densități de $2-4 \times 10^{26} m^{-3}$, verdele și galbenul domină cu valori de 3-5 fs, indicând o zonă intermediară mai largă. Pentru densități mai mari, de $6-10 \times 10^{26} m^{-3}$, albastrul preia controlul, iar timpul coboară la 1-3 fs. Distribuția gaussiană a profilului laser rămâne vizibilă, dar dinamica relaxării se accelerează considerabil. Rata crescută a proceselor de împrăștiere electron-electron reduce timpul necesar pentru echilibrarea energetică între electroni, facilitând termalizarea rapidă a sistemului [13].

Figura (c), Fluență 3 J/cm², Puls 50 fs: La această fluență, intervalul se restrânge la 1-5 fs. Zona roșie se comprimă considerabil, apărând doar discret în colțurile de densitate minimă, cu valori de 4-5 fs. Portocaliul și galbenul (3-5 fs) formează o zonă de tranziție mai definită, acoperind densități de $2-4 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Verdele și albastrul devin dominante peste aceste valori, indicând timpi de 2-4 fs. La densități mari, de $6-10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, albastrul preia controlul complet cu valori de 1-2 fs. HfO₂ manifestă un răspuns tot mai rapid, procesele ultrarapide devin dominante în regimul de densități electronice ridicate. Materialul intră într-o zonă de comportament puternic neliniar, unde relaxarea se produce aproape instantaneu [25].

Figura (d), Fluență 4 J/cm², Puls 50 fs: Intervalul se stabilizează la 1-4 fs, marcând o comprimare semnificativă. Roșul rămâne vizibil în zonele de densitate redusă, sub $2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, cu valori de 3-4 fs. Portocaliul și galbenul (3-4 fs) formează o zonă de tranziție echilibrată spre densități de $2-4 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Verdele devine predominant în regiunile intermediare cu valori de 2-3 fs. Albastrul domină la densități mari, peste $6 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, unde timpul coboară la 1-2 fs. Interacțiunile intense dintre electroni favorizează o disipare foarte eficientă a energiei absorbite din impulsul laser. Materialul intra într-un regim de termalizare rapidă, unde distribuția energiei se realizează pe scale temporale de femtosecunde [26].

Figura (e), Fluență 5 J/cm², Puls 50 fs: Intervalul scade la 1-4 fs. Zonele roșii apar în regiunile cu densitate scăzută și medie, având valori de 3-4 fs, ceea ce sugerează o posibilă redistribuire energetică. Portocaliul și galbenul se întind pe zone largi între $2-4 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, indicând timpi de 2-3 fs. Verdele este dominant în zonele cu densitate moderată spre ridicată. Albastrul preia controlul la densități mari, peste $6 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, unde timpul coboară la valori minime de aproximativ 1 fs în centrul spotului, acolo unde densitatea electronilor atinge maxime locale [27].

Figura (f), Fluență 6 J/cm², Puls 50 fs: Albastrul devine predominant aproape pe tot graficul. Peste $2-3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, timpul rămâne constant la 1-1,5 fs – valoare apropiată de limita inferioară estimată pentru HfO₂. Se constată o saturație clară. Materialul nu mai prezintă scăderi suplimentare, indiferent de cât cresc parametrii. Mecanismele de termalizare par să fi atins limita maximă posibilă, iar pulsul de 50 fs oferă rezoluția temporală necesară pentru a observa aceste procese ultrarapide, esențiale în studiul comportamentului dielectricului sub radiație laser intensă [3].

Variația timpului de relaxare $\tau(n_e, F)$ - HfO₂, puls 50 fs

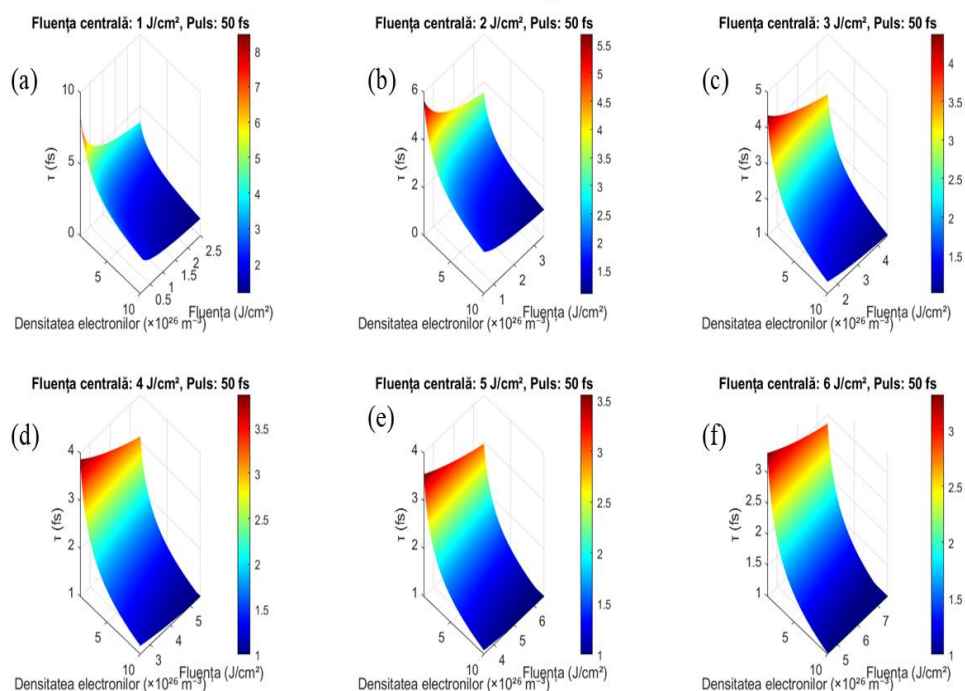


Figura 4.2: Variația timpului de relaxare a electronilor liberi $\tau(n_e, F)$ în funcție de densitatea electronilor și fluența pentru HfO₂, la un puls de 50 fs.

Graficele (a)–(f) prezintă evoluția timpului de relaxare în funcție de densitatea electronilor și de fluența incidentă, pentru valori ale fluentei centrale de 1 J/cm², 2 J/cm², 3 J/cm², 4 J/cm², 5 J/cm² și 6 J/cm².

Figura 4.3 (a)–(f) prezintă variația timpului de relaxare $\tau(n_e, F)$ pentru electronii liberi în TiO₂ sub iradierea unui puls laser de 50 fs. Cele șase subgrafice tridimensionale dezvăluie modul în care acest parametru temporal evoluează în funcție de densitatea electronică și fluența incidentă.

Graficul (a), corespunzător fluentei centrale de 1 J/cm², arată o suprafață cu relief moderat. Zona albastră dominantă corespunde timpilor de relaxare cuprinși între 2-3 fs pentru densități electronice reduse, sub $5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Pe măsură ce densitatea crește spre $8-10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, apare un vârf cu tonuri galbene-roșii, timpul de relaxare prelungindu-se la aproximativ 4-5 fs. Această creștere reflectă intensificarea interacțiunilor electron-electron la densități mari, procesul de termalizare devenind mai complex și necesitând un interval temporal mai extins. Fluența rămâne relativ constantă în jurul valorii de 1 J/cm², suprafața prezentând o variație lină pe această direcție [28].

În graficul (b), pentru fluența centrală de 2 J/cm², comportamentul se modifică ușor. Vârful galben-portocaliu devine mai pronunțat, indicând timpi de relaxare între 2.5-3 fs în zona de densități intermediare, aproximativ $5-7 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Spre densități mai reduse, suprafața coboară rapid către tonuri cyan-albastre, timpul scăzând la 1.5-2 fs. La densități foarte mari, aproape de $10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, se observă o creștere către 3.5-4 fs. Caracteristic este

că tranziția între regimuri este mai graduală comparativ cu HfO_2 , sugerând o structură electronică diferită care influențează mecanismele de disipare energetică [29].

Graficul (c) prezintă situația la fluența de 3 J/cm^2 . Suprafața devine mai comprimată vertical - vârful galben-roșu este mai aplatizat, timpii de relaxare oscilând între 2-3 fs pentru majoritatea combinațiilor de densitate și fluență. Zona de maxim se deplasează ușor către densități moderate, între $4\text{-}6 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, unde timpul atinge aproximativ 2.5-3 fs. La densități foarte mici sau apropiate de limita superioară de $10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, suprafața se retrage către albastru, timpii coborând sub 2 fs. Această tendință de uniformizare sugerează că la fluențe intermediare, procesele de relaxare devin mai eficiente și mai rapide pentru o plajă largă de densități electronice [30].

La fluența mai ridicată din graficul (d), de 4 J/cm^2 , apar modificări semnificative. Suprafața devine și mai joasă, dominată de tonuri cyan-verzi. Vârful galben persistent indică timpi de relaxare în jur de 2-2.5 fs, concentrați într-o regiune îngustă de densități, aproximativ $3\text{-}5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. În rest, majoritatea suprafeței prezintă valori între 1-1.5 fs, reflectate prin tonurile albastre extensive. Această scurtare bruscă a timpului de relaxare la fluențe mari corespunde regimului de excitare intensă, unde densitatea mare de electroni liberi accelerează procesele de termalizare prin ciocniri frecvente [31].

Graficul (e), pentru fluența de 5 J/cm^2 , continuă tendința de comprimare. Suprafața este aproape plată, cu un mic vârf galben-portocaliu. Timpii de relaxare se stabilizează în intervalul 1.5-2 fs pentru densități cuprinse între $2\text{-}6 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Zone extinse de albastru indică că pentru densități extreme - fie foarte mici (sub $2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$) fie apropiate de maximum la $9\text{-}10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ - timpul scade sub 1.5 fs. Această distribuție relativ uniformă sugerează că la astfel de fluențe, sistemul operează în apropierea unui regim de saturație, unde mecanismele de relaxare ating eficiența maximă [3].

Graficul final (f), corespunzător fluenței maxime de 6 J/cm^2 , prezintă cea mai compactă suprafață. Vârful galben rămâne discret, indicând timpi de aproximativ 2 fs într-o zonă extrem de restrânsă. Restul suprafeței, dominant albastru-cyan, corespunde timpilor de 1-1.5 fs pentru majoritatea densităților investigate până la limita de $10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Comparativ cu HfO_2 , unde la fluențe similare timpii de relaxare ajung la 1-2 fs cu tranziții abrupte, TiO_2 manifestă tranziții mai graduale și timpi sistematic mai mari, în intervalul 1.5-2 fs. Această diferență de aproximativ 0.5-1 fs se atribuie particularităților structurii de benzi și densității de stări electronice specifice TiO_2 - banda de conducție mai largă și densitatea de stări mai mare facilitează procese de termalizare mai lente dar mai eficiente pe termen lung, rezultând o eficiență sporită a procesului de relaxare electronică la energii mai mari [32].

Variația timpului de relaxare $\tau(n_e, \text{Fluența})$ - TiO_2 , puls 50 fs

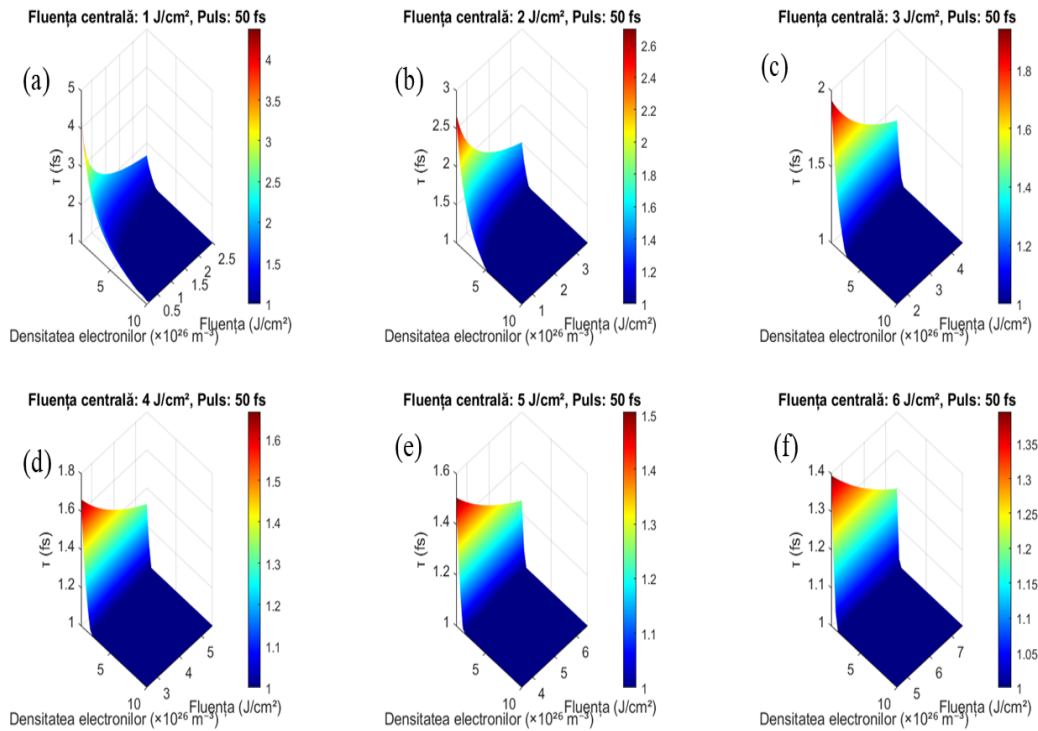


Figura 4.3: Variația timpului de relaxare a electronilor liberi $\tau(n_e, F)$ în funcție de densitatea electronilor și fluente pentru TiO_2 , la un puls de 50 fs.

Graficele (a)–(f) prezintă evoluția timpului de relaxare în funcție de densitatea electronilor și de fluente incidentă, pentru valori ale fluentei centrale de 1 J/cm^2 , 2 J/cm^2 , 3 J/cm^2 , 4 J/cm^2 , 5 J/cm^2 și 6 J/cm^2 . Se observă o tendință generală de diminuare a timpului de relaxare odată cu creșterea densității electronilor și a fluentei, indicând o eficiență sporită a procesului de relaxare electronică la energii mai mari.

4.6. Concluzii

Proprietățile de bază sunt complementare: HfO_2 prezintă densitate mare ($9000 \text{ kg}/\text{m}^3$), bandă interzisă largă (5,8 eV) și permitivitate ridicată (25), în timp ce TiO_2 are densitate moderată ($4000 \text{ kg}/\text{m}^3$), permitivitate foarte ridicată (80) și bandă interzisă mai îngustă de 3,2 eV, care permite absorbție în domeniul vizibil. Energia Fermi rămâne în intervalul 4–6 eV pentru ambele materiale.

Timpul de relaxare al electronilor diferă semnificativ: HfO_2 prezintă timpi de 1–5 fs care scad rapid la 1–3 fs la fluente mari, indicând procese de termalizare ultrarapide. TiO_2 manifestă timpi mai mari (2–5 fs) care scad gradual la 1–2 fs, sugerând mecanisme de relaxare mai lente. Această diferență influențează direct aplicabilitatea în sisteme laser de putere mare.

În aplicații practice, HfO_2 este preferabil pentru straturi dielectrice în lasere de putere mare și aplicații MOSCAP datorită stabilității termice și permitivității ridicate. TiO_2 excelează în fotocataliză, celule solare și senzori optici prin sensibilitatea mai mare și capacitatea de absorbție în domeniul vizibil al spectrului.

Contribuții noi

Modelul teoretic Maxwell–FP–TTM descrie complet interacțiunea electromagnetică, cinetică și termică din oxizi sub influența excitației cu impulsuri femtosecunde. Combinarea ecuațiilor Maxwell pentru propagarea câmpului, a ecuației Fokker–Planck pentru distribuția electronică și a modelului celor două temperaturi pentru interacțiunea electron-rețea permite o predicție precisă a evoluției temporale și spațiale a parametrilor sistemului.

Analiza regimurilor de tranziție în timpul de relaxare stabilește intervalele optime pentru controlul proceselor femtosecunde. Reprezentarea grafică a dependenței $\tau(n_e, F)$ evidențiază zonele în care relaxarea poate fi ajustată prin parametrii laser. Regiunea de tranziție bruscă la densități critice oferă posibilități de comutare rapidă pentru aplicații optoelectronice.

Dezvoltarea graficelor de proces permite optimizarea parametrilor laser. Dependențele fluență-timp-adâncime permit predicția rezultatelor pentru combinații specifice de parametri de iradiere. Modelul oferă instrumentele necesare pentru proiectarea proceselor cu precizie la scara nanometrică și temporală femtosecundă.

Referinte

- [1] R. R. Gattass and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials," *Nat. Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 219–225, Apr. 2008, doi: [10.1038/nphoton.2008.47](https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.47).
- [2] A. Vogel et al., "Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues," *Appl. Phys. B*, vol. 81, no. 8, pp. 1015–1047, Dec. 2005, doi: [10.1007/s00340-005-2036-6](https://doi.org/10.1007/s00340-005-2036-6).
- [3] L. Badea et al., "Ultra-Short Pulses Laser Heating of Dielectrics: A Semi-Classical Analytical Model," *Materials*, vol. 17, no. 21, p. 5366, Nov. 2024, doi: [10.3390/ma17215366](https://doi.org/10.3390/ma17215366).
- [4] L. V. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 5, pp. 1307–1314, May 1965.
- [5] M. Lenzner et al., "Femtosecond optical breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 18, pp. 4076–4079, May 1998, doi: [10.1103/PhysRevLett.80.4076](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4076).
- [6] D. Du et al., "Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 23, pp. 3071–3073, Jun. 1994, doi: [10.1063/1.111350](https://doi.org/10.1063/1.111350).
- [7] B. Rethfeld, "Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 18, p. 187401, May 2004, doi: [10.1103/PhysRevLett.92.187401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.187401).
- [8] B. C. Stuart et al., "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 4, pp. 1749–1761, Jan. 1996, doi: [10.1103/PhysRevB.53.1749](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1749).
- [9] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses," *Sov. Phys. JETP*, vol. 39, no. 2, pp. 375–377, Aug. 1974.

- [10] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon, "Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 21, p. 214303, May 2002, doi: [10.1103/PhysRevB.65.214303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214303).
- [11] E. Carpene, "Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 2, p. 024301, Jul. 2006, doi: [10.1103/PhysRevB.74.024301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.024301).
- [12] A. Kaiser et al., "Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 17, pp. 11437–11450, May 2000, doi: [10.1103/PhysRevB.61.11437](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11437).
- [13] B. Rethfeld, "Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 3, p. 035101, Jan. 2006, doi: [10.1103/PhysRevB.73.035101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035101).
- [14] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications*, 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1989, ISBN 978-3-540-61530-9.
- [15] T. D. Frank, *Nonlinear Fokker-Planck Equations: Fundamentals and Applications*. Berlin: Springer, 2005, ISBN 978-3-540-26237-9.
- [16] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2008, ISBN 978-0-12-369470-6.
- [17] A. Couairon and A. Mysyrowicz, "Femtosecond filamentation in transparent media," *Phys. Rep.*, vol. 441, no. 2–4, pp. 47–189, Mar. 2007, doi: [10.1016/j.physrep.2006.12.005](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.12.005).
- [18] B. Rethfeld et al., "Modelling ultrafast laser ablation," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 19, p. 193001, May 2017, doi: [10.1088/1361-6463/50/19/193001](https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/19/193001).
- [19] C. Zhao et al., "A study on the properties of HfO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering," *Vacuum*, vol. 86, no. 8, pp. 1232–1236, Mar. 2012, doi: [10.1016/j.vacuum.2011.11.008](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.11.008).
- [20] M. Trunov et al., "Thermal conductivity of nanoscale TiO₂ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 17, p. 171904, Oct. 2006, doi: [10.1063/1.2364062](https://doi.org/10.1063/1.2364062).
- [21] J. Robertson, "High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 69, no. 2, pp. 327–396, Feb. 2006, doi: [10.1088/0034-4885/69/2/R02](https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R02).
- [22] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275, May 2001, doi: [10.1063/1.1361065](https://doi.org/10.1063/1.1361065).
- [23] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003, doi: [10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).

- [24] S. S. Mao et al., "Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics," *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 7, pp. 1695–1709, Nov. 2004, doi: [10.1007/s00339-004-2684-0](https://doi.org/10.1007/s00339-004-2684-0).
- [25] D. Puerto et al., "Dynamics of plasma formation, relaxation, and topography modification induced by femtosecond laser pulses in crystalline and amorphous dielectrics," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 27, no. 5, pp. 1065–1076, May 2010, doi: [10.1364/JOSAB.27.001065](https://doi.org/10.1364/JOSAB.27.001065).
- [26] L. A. Emmert, M. Mero, and W. Rudolph, "Modeling the effect of native and laser-induced states on the dielectric breakdown of wide band gap optical materials by ultrashort laser pulses HfO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 4, p. 043523, Aug. 2010, doi: [10.1063/1.3457779](https://doi.org/10.1063/1.3457779).
- [27] E. Gamaly et al., "Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics," *Phys. Plasmas*, vol. 9, no. 3, pp. 949–957, Mar. 2002, doi: [10.1063/1.1447555](https://doi.org/10.1063/1.1447555).
- [28] L. Jiang and H. L. Tsai, "A plasma model combined with an improved two-temperature equation for ultrafast laser ablation of dielectrics," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 9, p. 093101, Nov. 2008, doi: [10.1063/1.3005977](https://doi.org/10.1063/1.3005977).
- [29] K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, "Generation of dense electron-hole plasmas in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 4, pp. 2643–2650, Jan. 2000, doi: [10.1103/PhysRevB.61.2643](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2643).
- [30] V. V. Temnov et al., "Multiphoton ionization in dielectrics: Comparison of circular and linear polarization," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 23, p. 237403, Dec. 2006, doi: [10.1103/PhysRevLett.97.237403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.237403).
- [31] N. M. Bulgakova et al., "Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 5, p. 054102, Feb. 2004, doi: [10.1103/PhysRevB.69.054102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.054102).
- [32] P. Balling and J. Schou, "Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics: basics and applications for thin films," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, no. 3, p. 036502, Mar. 2013, doi: [10.1088/0034-4885/76/3/036502](https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/3/036502).

5. Concluzii generale

Studiile actuale privind materialele dielectrice cu permitivitate ridicată (high-k) evidențiază importanța controlului parametrilor de depunere prin ablație laser pulsată (PLD), în special a atmosferei reactive. Presiunea oxigenului influențează direct indicele de refracție, morfologia suprafeței și stoichiometria filmelor de oxizi metalici. Depunerea la temperaturi scăzute produce structuri amorfe cu stabilitate electrică superioară comparativ cu cele policristaline, esențiale pentru dispozitive microelectronice performante.

Analiza comparativă arată că TiO_2 se remarcă prin permitivitatea foarte ridicată și defectele de interfață reduse, fiind candidatul principal pentru condensatoare și structuri MOS miniaturizate. HfO_2 și ZrO_2 sunt preferate pentru aplicații cu cerințe termice și de rezistență la radiații ridicate, fiind potrivite pentru optica de putere și medii extreme.

Investigarea interacțiunii laser-dielectric a dezvăluit procese complexe de relaxare electronică și redistribuire a energiei. Timpii de relaxare și răspunsul la fluente variabile oferă parametri esențiali pentru proiectarea sistemelor optice și microelectronice avansate. Modelarea prin simulări MOSCAP și ecuațiile Maxwell-FP-TTM oferă instrumente predictive pentru optimizarea fabricației și anticiparea comportamentului materialelor în condiții extreme.

Caracterizarea electrică a interfețelor Si/dielectric prin simulări capacitate-tensiune a demonstrat curbe bine definite și absența histerezisului, confirmând maturitatea tehnologică a materialelor studiate pentru aplicații microelectronice. Contribuțiile originale ale lucrării includ stabilirea corelațiilor cantitative dintre grosimea dielectricului și calitatea electrică a interfeței, precum și definirea criteriilor practice de selecție a materialelor în funcție de răspunsul specific la iradierea laser femtosecundă.

Rezultatele obținute demonstrează că optimizarea parametrilor de depunere și înțelegerea mecanismelor fundamentale de interacțiune laser-material sunt esențiale pentru dezvoltarea de dispozitive microelectronice de înaltă performanță și aplicații optoelectronice avansate.

6. Lista contribuțiilor proprii

6.1.1. Legate de obiectivul tezei

1. **L. Badea**, L. Duta, C. N. Mihailescu, M. Oane, A. M. I. Trefilov, A. Popescu, C. Hapenciuc, M. A. Mahmood, D. Ticos, N. Mihailescu, C. Ristoscu, S. A. Anghel, and I. N. Mihailescu, "Ultra-Short Pulses Laser Heating of Dielectrics: A Semi-Classical Analytical Model," *Materials*, vol. 17, no. 21, Art. no. 5366, Nov. 2024, <https://doi.org/10.3390/ma17215366>. **Factorul de impact (IF) -3.5, Scorul de influenta absolut(AIS) - 0.524.**

2. Craciun, D., Laszlo, E. A., Mirza-Rosca, J. C., Dorcioman, G., Geanta, V., Voiculescu, I., Craciun, G., **Badea L**, and Craciun, V., "Structural Parameters and Behavior in Simulated Body Fluid of High Entropy Alloy Thin Films," *Materials*, vol. 17, no. 5, Art. no. 1162, Mar. 2024, <https://doi.org/10.3390/ma17051162>. **Factorul de impact (IF) -3.5, Scorul de influenta absolut(AIS) - 0.524.**

Diseminarea rezultatelor: articole științifice în reviste ISI cotate, cu relevanță directă pentru domeniul tezei de doctorat. Indicatori de impact: $\sum AIS = 1.048$; $\sum IF = 7.0$ (Web of Science).

6.1.2. Conferințe Internaționale

1. **L. Badea**, D. Crăciun, G. Dorcioman, P. Garoi, R. Udrea, M. D. Dracea, V. Craciun, Optical characterization of HfO₂ and ZrO₂ thin films grown by pulsed laser deposition, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croatia T1-P2-poster.

2. D. Crăciun, G. Dorcioman, P. Garoi, R. Udrea, S. A. Savencu, M. N. Selagea, D. Budei, **L. Badea**, J. Marza-Rosca, V. Craciun, Laser micromarking of dental implants for improved traceability, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), September 8-15, 2022, Dubrovnik, Croatia T8-P8- poster.

3. D. Craciun, G. Dorcioman, G Craciun, J. C. Mirza-Rosca, V. Geanta, I. Voiculescu, E.A. Laszlo, R Udrea, **L. Badea**, V. Craciun, Radiation effects in high entropy alloy thin

films, EMRS Fall Meeting 18-21 September 2023, Warsaw Poland symposium D 07-1260-poster.

4. D. Craciun, G. Dorcioman, G. Craciun, J. Mirza-Rosca, V. Geanta, I. Voiculescu, E. A. Laszlo, R. Udrea, **L. Badea**, D. Vaireanu, D. Budei, V. Craciun, Characterization of high entropy alloy thin films grown by pulsed laser deposition for biomedical applications, 15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15), November 19 – 26, 2023, Sharm El Sheikh, Egypt T8-S08- prezentare orală.

5. D. Craciun, P. Garoi, G. Dorcioman, R. Udrea, S. A. Savencu, M. N. Selagea, D. Budei, **L. Badea**, V. Grumezescu, V. Craciun, Investigations of pulsed laser micro marked dental bio-implants, 15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15), November 19 – 26, 2023, Sharm El Sheikh, Egypt -poster T8-S09- prezentare orală.

6. Radu Udrea, Gabriel Bleotu, Alice Dumitru, Petronela Garoi, Daniel Ursescu, Stefan Andrei Irimiciuc, Doina Craciun, Maria-Diana Mihai, **Liviu Badea**, Valentin Craciun Femtosecond Laser Induced Damage Threshold Measurements for Optical Thin Films, E-MRS Spring Meeting 2024, 27-31 Mai 2024, Strasbourg, Franta, Symposium K 19-525-poster.

7. Radu UDREA, Doina CRACIUN, Gabriela DORCIOMAN, Petronela GAROI, Alexandra TREFILOV, Valentina GRUMEZESCU, Silvia A. SAVENCU, Mihai SELAGEA, Dragos BUDEI, **Liviu BADEA**, Valentin CRACIUN, Characteristics of laser micro-marked dental implants, E-MRS Spring Meeting 2024, 27-31 Mai 2024, Strasbourg, Franta, GP_O2 26_625-poster.

8. D. Craciun, G. Dorcioman, P. Garoi, J. Mirza-Rosca, V. Geantă, I. Voiculescu, **L. Badea**, V. Crăciun, Electrochemical investigations of high entropy alloy thin films grown by pulsed laser deposition, ICLPR-ST 2024, 16-21 Iunie, Delta Dunarii, Romania, O-01-prezentare orală.

9. R.Udrea, D. Craciun, G. Dorcioman, P. Garoi, S. A. Savencu, M. N. Selagea, D. Budei, V. Grumezescu, **L. Badea**, V. Crăciun, Laser micro-marking of Ti and TiAlV dental implants, ICLPR-ST 2024, 16-21 Iunie, Delta Dunarii, Romania, P5.06-poster.

10. D. Craciun, CG Dorcioman, P. Garoi, G Craciun, J Mirza-Rosca, V Geanta, I. Voiculescu, D. Cristea, **L. Badea**, A Hudita, V CRACIUN Characteristics of high entropy alloy thin films grown by pulsed laser deposition EMRS Fall Meeting 2024, 16-19 Sept Varsovia Polonia RPO1-poster.

11. **L. Badea**, A. V. Satulu, C. Stancu, C. Constantin, A. Bonciu, V. Ion, D. Craciun, R. Udrea, P. Garoi, S. A. Irimiciuc, G. Bleotu, F. Al-Abedj, E. Matache, S. Das, D. Sandu, D. Cracana, T. Jitsuno, D. Ursescu, G. Dinescu, V. Craciun, “Plasma Cleaning Investigations of Carbon Contaminated Optical Surfaces for High Power Laser Irradiations.” 17th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-17), 16–23 noiembrie 2025, Shizuoka University, Hamamatsu, Japonia- prezentare orală.

12. **L. Badea**, A. Magureanu, R. Udrea, S. A. Irimiciuc, A. Zubarev, P.-G. Bleotu, G. Dorcioman, P. Garoi, D. Craciun, D. Ursescu, C.-M. Ticos și V. Craciun, “Pulsed Laser Deposition of Ultra-Low-Density Carbon Films to Enhance fs-Laser–Plasma Coupling,” prezentat la 17th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-17), 16–23 noiembrie 2025, Shizuoka University, Hamamatsu, Japonia- prezentare orală.
13. **L. Badea**, R.-R. Piticescu. Numerical Simulation of Joule Heating in CFRP Composite 7st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering – EmergeMAT- poster.
14. L. Badea, A. Okos, D. Mitrică, A. Sobetkii, F. L. Mosinoiu și R.-R. Piticescu, “Numerical Modelling of DC Sputtering: Case Study on High Entropy Alloy Thin Films,” in Proc. EmergeMAT – 8th Int. Conf. Emerging Technologies in Materials Engineering, Bucharest, Romania, Oct. 2025-poster.
15. **L. Badea** și C. Cotirlan-Simioniuc, “From Vision and Visibility to Overview,” in Proc. EmergeMAT – 8th Int. Conf. Emerging Technologies in Materials Engineering, Bucharest, Romania, Oct. 2025-poster.
16. Cristian N. Mihăilescu, Gerarldine M. Stanciu, Cristina L. Dolis, Natalia Mihăilescu, Mihai Oane, Georgian Balea, Alexandra M. I. Trefilov, Valentin Craciun, **Liviu Badea**-8th Int. Conf. Emerging Technologies in Materials Engineering, Bucharest, Romania, Oct. 2025-poster.