

## ОБЗОР МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИН ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОПЛЕНОК

Людмила Михайловна Ремез

*студентка 5 курса*

*кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

*Научный руководитель: А.Е. Шупенев*

*аспирант 1 года*

*кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

Бурное развитие в последние пару десятков лет получили тонкопленочные технологии. На данный момент существует множество перспективных направлений, например: нанолитография, упрочняющие покрытия, алмазоподобные покрытия, термоэлектричество[1]. В каждом из этих направлений при создании покрытия необходимо очень точно отслеживать толщину (иногда даже до атомарного уровня) для сохранения требуемых свойств. Например, для упрочняющих покрытий небольшое изменение толщины может привести к значительному ухудшению прочности.

В частности, исследования в области термоэлектричества показали широкие перспективы по использованию тонкопленочных гетероструктур. На сегодняшний день наиболее широко используемыми материалами в данной области ввиду оптимального соотношения теплофизических качеств являются теллуриды: теллуриды висмута и теллуриды свинца. Особенностью их использования является квантово-размерное взаимодействие наноструктурированного материала на электрон-фононные потоки, приводящее к увеличению термоэлектрической добротности и как следствие КПД преобразования энергии. Для достаточного проявления квантово-размерных эффектов необходимо создание качественных тонких структур, контролируемых с точностью до атомных величин[2].

При поиске подходящих методов измерения основными критериями являются:

- точность получаемых результатов
- требуемая квалификация персонала
- сохранение / разрушение образца в процессе измерений
- универсальность метода в плане возможности проведения других измерений
- ограничения к образцу по геометрии и материалу.

Также следует учитывать стоимость оборудования и оперативность измерений.

**Эллипсометрия** — метод исследования свойств вещества на границе (поверхности) раздела различных сред по состоянию поляризации отраженного или преломленного света.

Падающий на поверхность плоско поляризованный свет приобретает при отражении и преломлении эллиптическую поляризацию вследствие наличия тонкого переходного слоя на границе раздела сред, и оптические постоянные этого слоя определяют параметры эллиптической поляризации.

Основная область применения эллипсометрии — определение оптических постоянных тонких (например, оксидных) пленок, а также их толщин в диапазоне, существенно меньшем длины волны света.

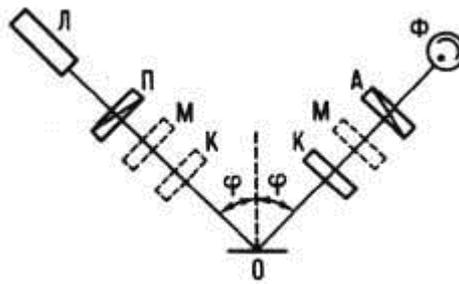


Рис. 1. Принципиальная схема эллипсометра:  
 Л – лазер; Ф - фотоэлектрический приёмник света; П - поляризатор; А - анализатор;  
 К - компенсатор; М - модулятор света.

Достоинствами эллипсометрии являются простота и быстрота измерений (имеются автоматические эллипсометры), возможность производить их в ходе процесса, в вакууме, при высоких температурах, в агрессивных средах; кроме того, при экспериментах поверхности не загрязняются и не разрушаются. Главный недостаток метода — трудность правильного выбора модели отражающей системы и интерпретации результатов измерений.

Метод эллипсометрии основан на эффекте изменения формы поляризации света при отражении от поверхности раздела двух сред и заключается в облучении исследуемой поверхности поляризованным светом и измерении изменений эллипса поляризации луча света в результате отражения от поверхности. Суть метода эллипсометрии заключается в анализе изменений характеристик светового пучка в результате взаимодействия с исследуемой поверхностью. По этим изменениям определяют отражательные свойства поверхности, которые однозначно зависят от коэффициента преломления вещества, от наличия отражающих центров в приповерхностном слое или наличия второй плоскости отражения, то есть прозрачной пленки на поверхности. Поляризация света при отражении от внешней и внутренней поверхностей тонкой пленки на подложке зависит от коэффициента преломления и от толщины пленки в пределах от единиц микрон до долей моноатомного слоя.

Данный метод удобен при использовании материалов с известными оптическими постоянными, в частности, к простым веществам. Измерения термоэлектрических пленок, полученных методом PLD возможны с помощью эллипсометрии, но нецелесообразны ввиду необходимости проведения большого количества предварительных измерений оптических параметров из-за варьирования осаждаемой стехиометрии.

**Рентгеноструктурный анализ** (рентгенодифракционный анализ) — один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решётке. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.

Рентгеноструктурный анализ является распространенным методом определения структуры вещества в силу его простоты и относительной дешевизны.

Метод основан на использовании рентгеновского дифрактометра — прибора для одновременной регистрации интенсивности и направления дифрагированных лучей. Рентгеновский дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. Детектором излучения служит счётчик квантов. На счётчик выводится последовательно каждый дифракционный луч, что достигается перемещением счётчика в процессе измерения.

Рентгеновский дифрактометр позволяет измерять интенсивности дифрагированного в заданном направлении рентгеновского излучения и углы дифракции.

Дифрактометр позволяет проводить исследования тонких пленок и многослойных структур. За счет разнообразия методик проведения измерений и методов обработки можно решить сразу несколько задач:

- Толщина
- Шероховатость
- Плотность
- Однородность поверхности

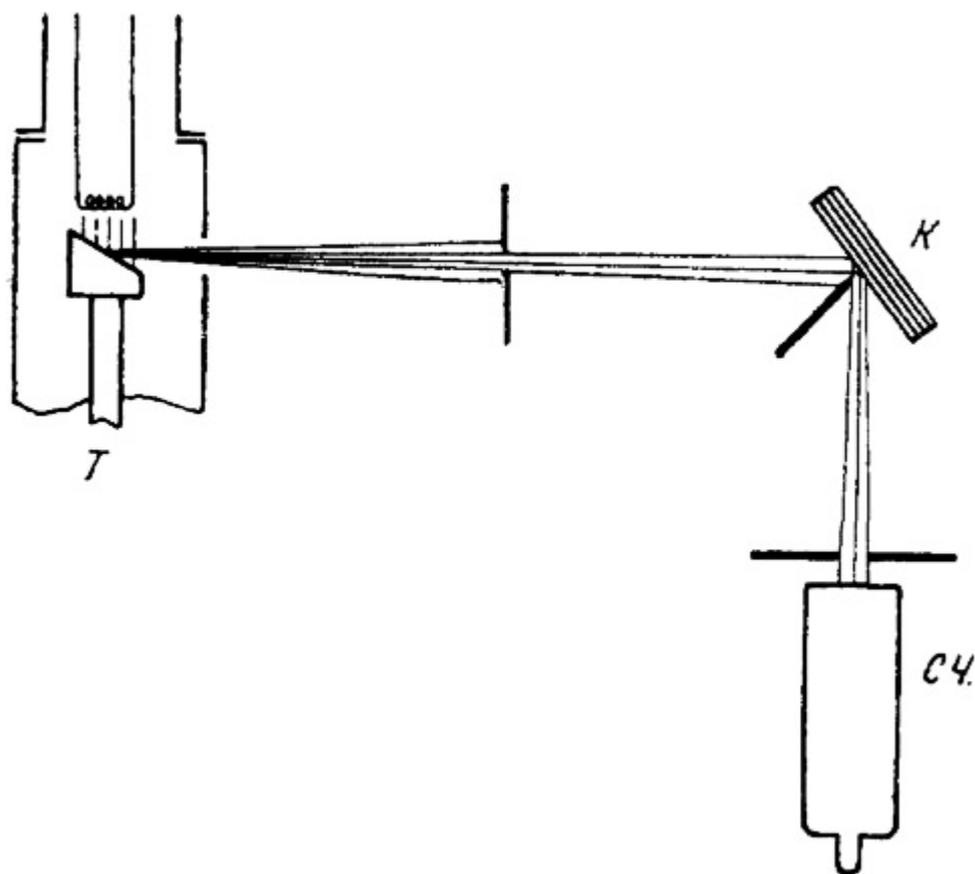


Рис. 2. Схема рентгеновского спектрографа: Т – разборная рентгеновская трубка, К – кристалл, СЧ - счетчик Гейгер-Мюллера.

### Спектроскопия обратного Резерфордского рассеяния (РОР)

Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния, как и спектроскопия ионного рассеяния, позволяет получать информацию о химическом составе и кристалличности образца как функции расстояния от поверхности образца (глубины), а также о структуре поверхности монокристаллического образца. Основной особенностью метода является использование высокоэнергетических ионов, проникающих глубоко внутрь твердого тела и рассеивающихся обратно от глубоко лежащего атома. Энергия, потерянная ионом в этом процессе, представляет собой сумму двух вкладов. Во-первых, это непрерывные потери энергии при движении иона вперед и назад в объеме твердого тела (так называемые потери на торможение). Скорость потери энергии на торможение (stopping power,  $dE/dx$  для большинства материалов хорошо известна, что позволяет перейти от шкалы энергий к шкале глубин. Во-вторых, это разовая потеря энергии в акте рассеяния, величина которой определяется массой рассеивающего атома. В качестве примера на рис.3 приведена схема формирования спектра от образца, представляющего

собой тонкую пленку на подложке. Пленка толщиной  $d$  проявляет себя на спектре в виде плато шириной  $\Delta E$ . Правый край плато соответствует ионам, упруго рассеянными от поверхности, левый край — ионам, рассеянными от атомов пленки на границе раздела пленка–подложка. Рассеяние от атомов подложки на границе раздела соответствует правому краю сигнала подложки.

Для исследования структуры монокристаллических образцов с помощью спектроскопии Резерфордского обратного рассеяния используется эффект каналирования. Эффект заключается в том, что при ориентации пучка ионов вдоль основных направлений симметрии монокристаллов те ионы, которые избежали прямого столкновения с атомами поверхности, могут проникать глубоко в кристалл на глубину до сотен нм, двигаясь по каналам, образованным рядами атомов. Сравнивая спектры, полученные при ориентации пучка ионов вдоль направлений каналирования и вдоль направлений, отличных от них, можно получить информацию о кристаллическом совершенстве исследуемого образца. Из анализа величины так называемого поверхностного пика, являющегося следствием прямого столкновения ионов с атомами поверхности, можно получить информацию о структуре поверхности, например, о наличии на ней реконструкций, релаксаций и адсорбатов.

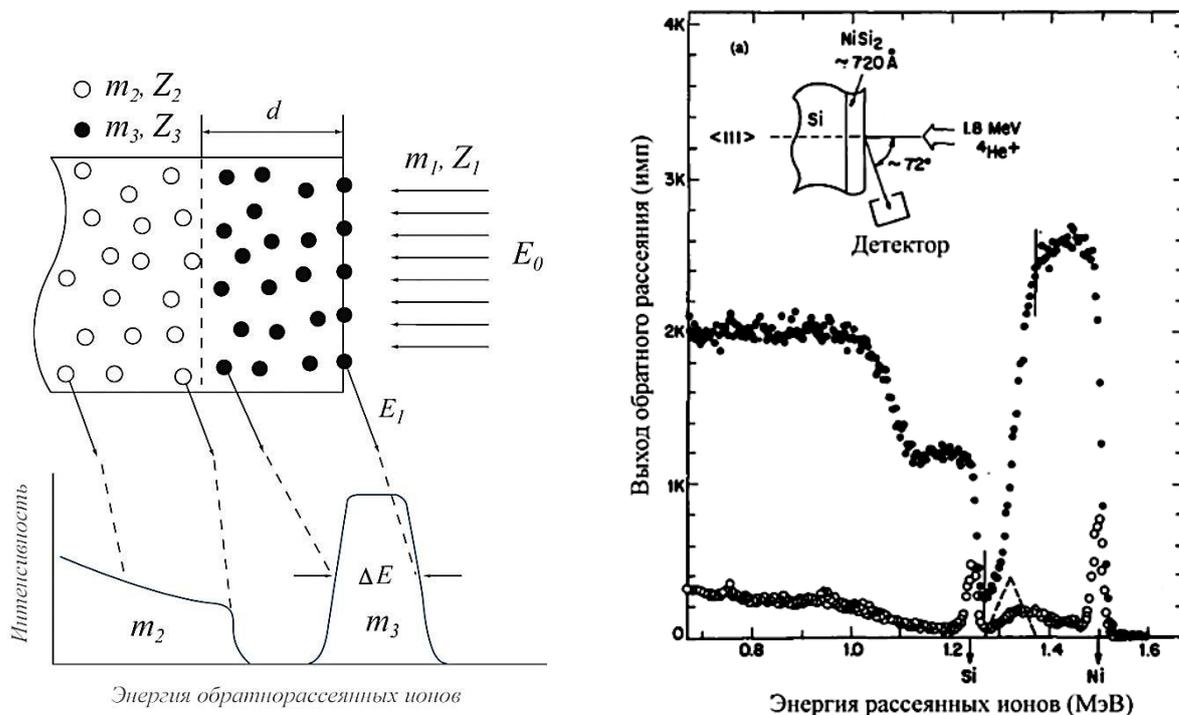


Рис. 3. Схематическая диаграмма спектра ионов с массой  $m_1$  и первичной энергией  $E_0$ , рассеянных от образца, состоящего из подложки из атомов с массой  $m_2$  и пленки из атомов с массой  $m_3$  толщиной  $d$ .

Рис. 4. Спектры РОР. На врезке показана геометрия рассеяния. Вертикальные линии показывают энергетическую ширину интерфейса. На спектре каналирования отчетливо видны два пика поверхностного рассеяния.

В целом, характеризуя метод обратного Резерфордского рассеяния, можно указать, что он наиболее эффективен при изучении пленок, содержащих тяжелые атомы, которые нанесены на подложки, состоящие из атомов с малым атомным номером. Таким образом, РОР измерения могут быть крайне информативными при изучении пленочных покрытий на таких подложках как MgO, LiBO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si, C и т.д. При исследовании распределения легких элементов, нанесенных или внедренных в подложку с большим атомным номером (Ge, GaAs и др.), необходимо использовать

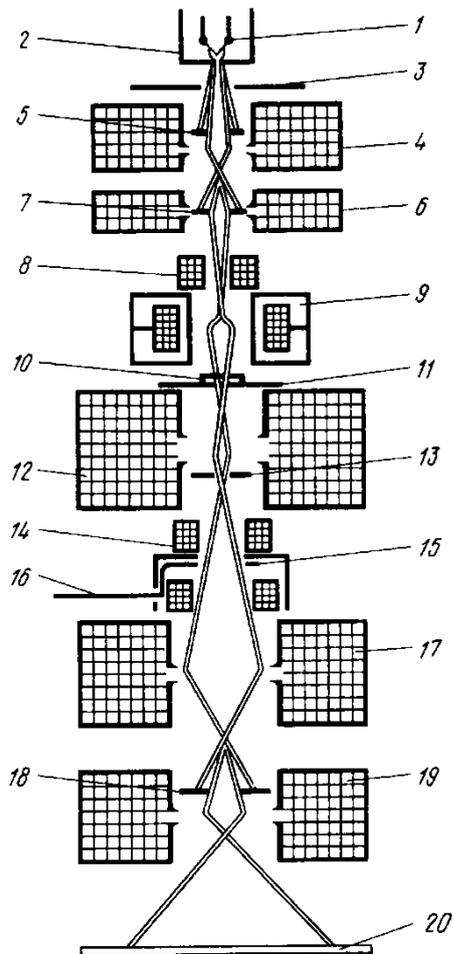
нерезерфордовское рассеяние в специально подобранных условиях или ориентироваться на применение ядерных реакций.

### **Растровая электронная микроскопия**

Использование растровой развертки электронного луча по поверхности образца является одним из способов автоматизации измерений. По своим возможностям РЭМ является продолжением оптической микроскопии, расширяющей ее возможности в исследовании топологии поверхностей кристаллических материалов. Разрешение наиболее распространенных РЭМ достигает 5-10 нм при недостижимой для других видов микроскопов глубине резкости 0,6-0,8 мм, причем при изучении топологии поверхности вполне достаточно использование низковольтных РЭМ с диаметром пучка электронов 10 мкм. Обычно используют пучок электронов с энергией 10-30 кэВ, хотя в отдельных случаях могут использоваться электроны с энергией в несколько сотен эВ. В РЭМ изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах. При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора. Для формирования изображения не используется электронно-оптическая система, изменение масштабов изображения осуществляется радиотехническими средствами. Поэтому растровые электронные микроскопы принципиально отличаются от микроскопов, как дифракционных приборов, в обычном понимании этого термина. По существу РЭМ — это телевизионный микроскоп.

Одним из существенных достоинств РЭМ является возможность в целом ряде случаев проводить исследования образцов практически без предварительной подготовки поверхности. Толщина образцов для РЭМ не имеет определяющего значения. Образцы могут иметь размеры порядка нескольких десятков мм, и ограничиваются только конструктивными возможностями держателя. Область применения методов РЭМ чрезвычайно широка — исследование топографии поверхности, приповерхностных структурных дефектов, электрически активных дефектов, электрических и магнитных доменов, определение атомного состава поверхности.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, частный случай РЭМ) является наиболее универсальным классическим методом исследования структурных дефектов кристаллов, используется непосредственно для анализа морфологических особенностей, ориентации дефектов относительно решетки матрицы, определения их размеров. Для работы на просвечивающих электронных микроскопах требуются специально приготовленные тонкие препараты — реплики или фольги, прозрачные для электронов. Наиболее распространены электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 100 и 200, 300 и 400 кВ, при этом исследуемые образцы должны иметь различную толщину в зависимости от величины ускоряющего напряжения ( для 100 кВ в случае кремния оптимальная толщина 0,3-0,4 мкм, для 200 кВ - от 0,6-0,8 мкм до 1 мкм). Реплики используются для наблюдения микрорельефа, фактуры поверхности исследуемого образца. Сама реплика — это тонкая пленка какого-то вещества, на которой получают отпечаток микрорельефа поверхности. Это осуществляется, например, путем напыления угольной пленки или нанесения пленки лака или желатина. Метод реплик позволяет получать информацию о структуре поверхности образцов. Фольги — тонкие пленки, которые получают из массивных образцов, причем утонение образца необходимо вести таким образом, чтобы не внести в исследуемую область дополнительных нарушений. Утоненный образец, как и снятую реплику, помещают на специальную сетку с крупными



отверстиями и размещают в колонне микроскопа. Именно на фольгах ведутся исследования дефектообразования в кристаллах.

Рис. 5. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа:  
 1-катод, 2- фокусирующий электрод, 3- анод, 4- первый конденсор, 5- диафрагма первого конденсора, 6- второй конденсор, 7- диафрагма второго конденсора, 8- стигматор второго конденсора, 9- корректор юстировки, 10- объект исследования, 11- столик для объектов, 12- объективная линза, 13- апертурная диафрагма, 14- стигматор объективной линзы, 15- секторная диафрагма, 16- стигматор промежуточной линзы, 17- промежуточная линза, 18- диафрагма поля зрения, 19 проекционная линза, 20- экран для наблюдения.

**Атомно-силовая микроскопия (АСМ)** — один из методов зондовой сканирующей микроскопии, применяемый для исследования локальных свойств поверхности, в котором анализируют силу взаимодействия иглы кантилевера (зонда) с поверхностью исследуемого образца в процессе сканирования.

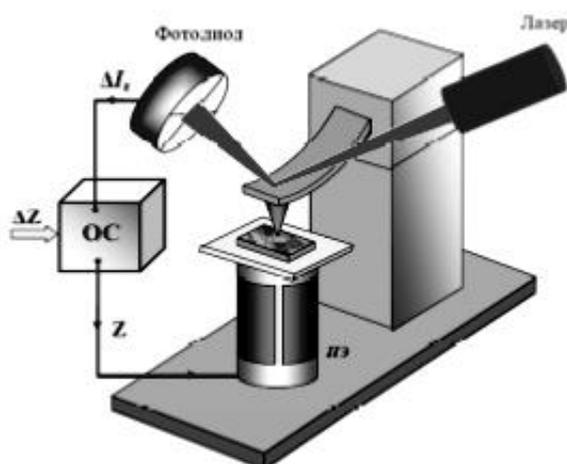


Рис. 6. Схематичное изображение процесса атомно-силовой микроскопии

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа:

1. Контактный (англ. *contact mode*)
2. «Полуконтактный» (англ. *semi-contact mode* или *tapping mode*)
3. Бесконтактный (англ. *non-contact mode*)

Полуконтактный режим работы атомно-силового микроскопа:

При работе в полуконтактном режиме возбуждаются колебания кантилевера. В нижнем полупериоде колебаний кантилевер касается поверхности образца. Такой метод является промежуточным между полным контактом и полным бесконтактом.

Достоинства метода:

- Наиболее универсальный из методов АСМ, позволяющий на большинстве исследуемых образцов получать разрешение до 0,1 нм
- Латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, устранены - упрощает интерпретацию получаемых изображений.

С помощью АСМ определяются:

- толщина пленки
- шероховатость
- дефекты поверхности

Требования к поверхности: ограничений по материалу практически нет, главное - чтобы поверхность была сухая и не осыпалась, иначе будет налипание на кантилевер, что сильно исказит результаты. Геометрические размеры не должны превышать 40\*40мм(ш\*д) и 15 мм в высоту, вес образца - не более 100 г, рельеф поверхности - менее 9 мкм.

### Сравнение методов.

Проанализировав каждый из методов, можно сравнить их по основным критериям - скорость измерений, стоимость оборудования, требуемая подготовка персонала и др.

Заметим, что все приведенные в статье методы - неразрушающие.

Результаты сравнения приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Название метода	Достоинства	Недостатки
Эллипсометрия	- простота и быстрота измерений - возможность проведения измерений в различных условиях	- сложность интерпретации результатов измерений для сложных веществ
Рентгенодифракционный анализ	- относительно дешевое оборудование - высокая скорость измерений	- ограничения по оптическим параметрам поверхности - сложная расшифровка результатов
Спектроскопия РОР	- высокая точность измерений	- ограничения по материалам подложки и покрытия - требуется высококвалифицированный персонал - долгий процесс измерений
Растровая электронная микроскопия	- высокая точность измерений	- натекание заряда на диэлектрические поверхности / дорогое оборудование для снятия заряда - дополнительная подготовка образца
Атомно-силовая микроскопия	- высокая точность измерений - высокая скорость измерений	- ограничение по размеру образца

## Проведение измерений.

Краткое описание методики определения толщины пленки:  
“Метод ступеньки” заключается в получении изображения на границе нанесения пленки и последующем измерении разницы высот подложки и пленки.

Измерения проводились на зондовом микроскопе Ntegra Spectra, для обработки изображений использовалась программа Gwyddion.

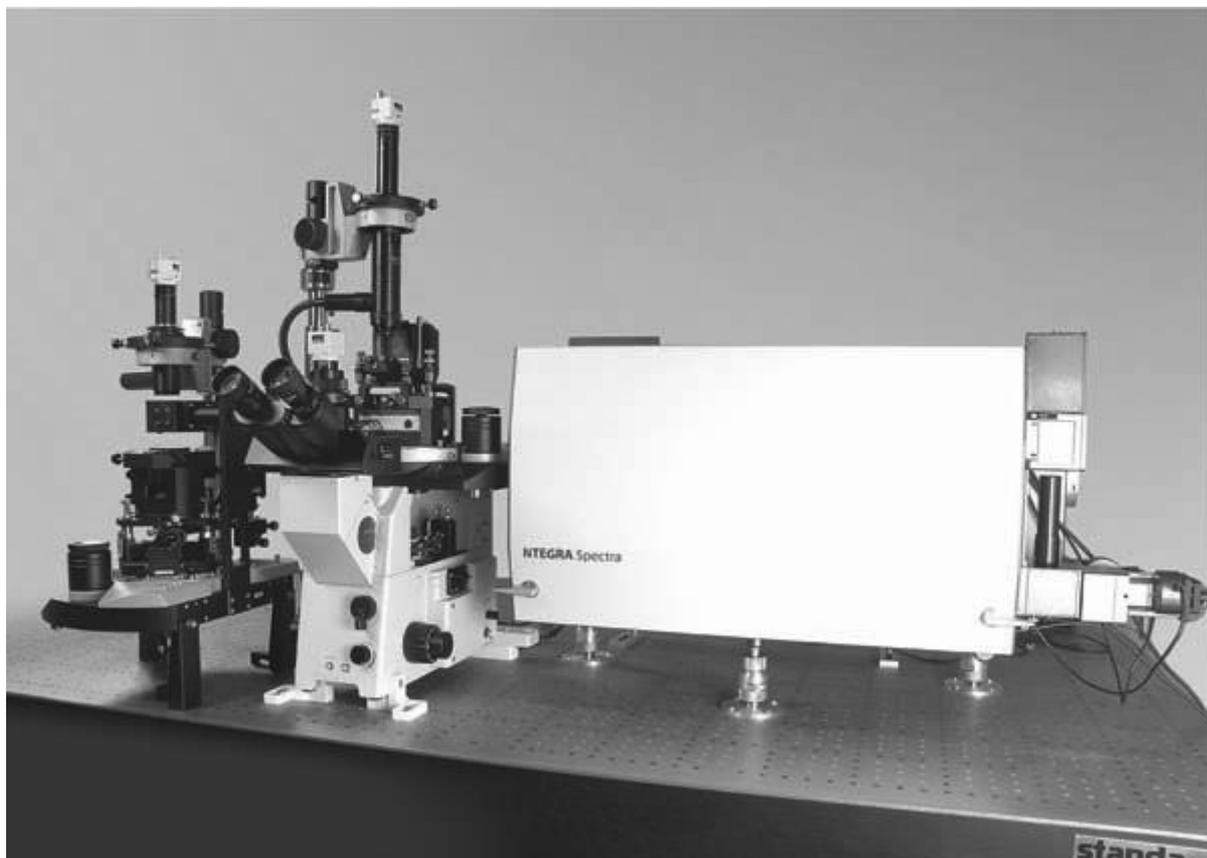


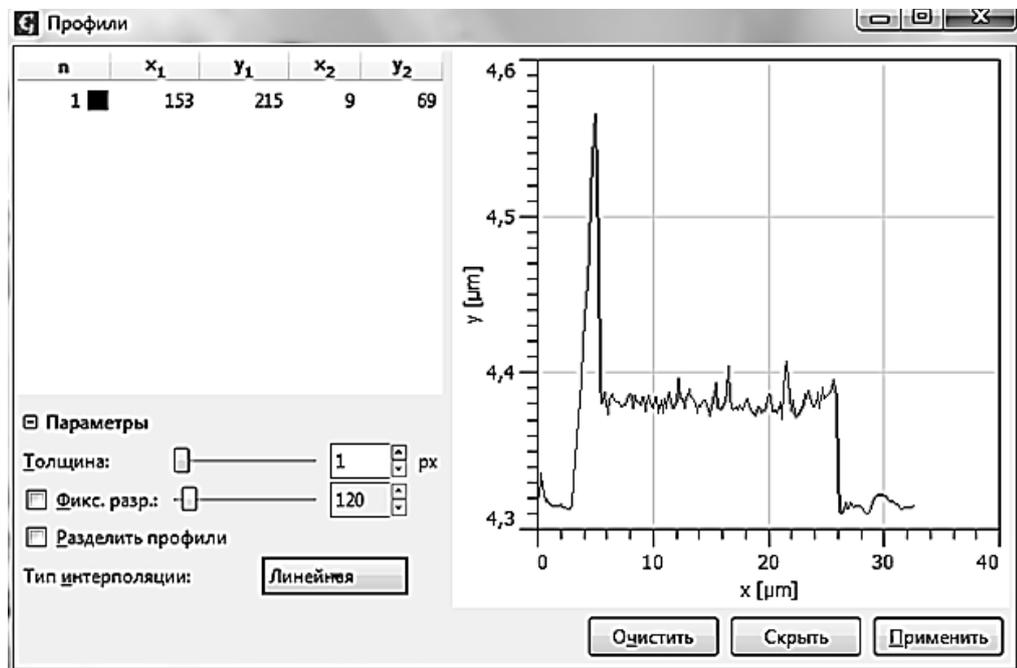
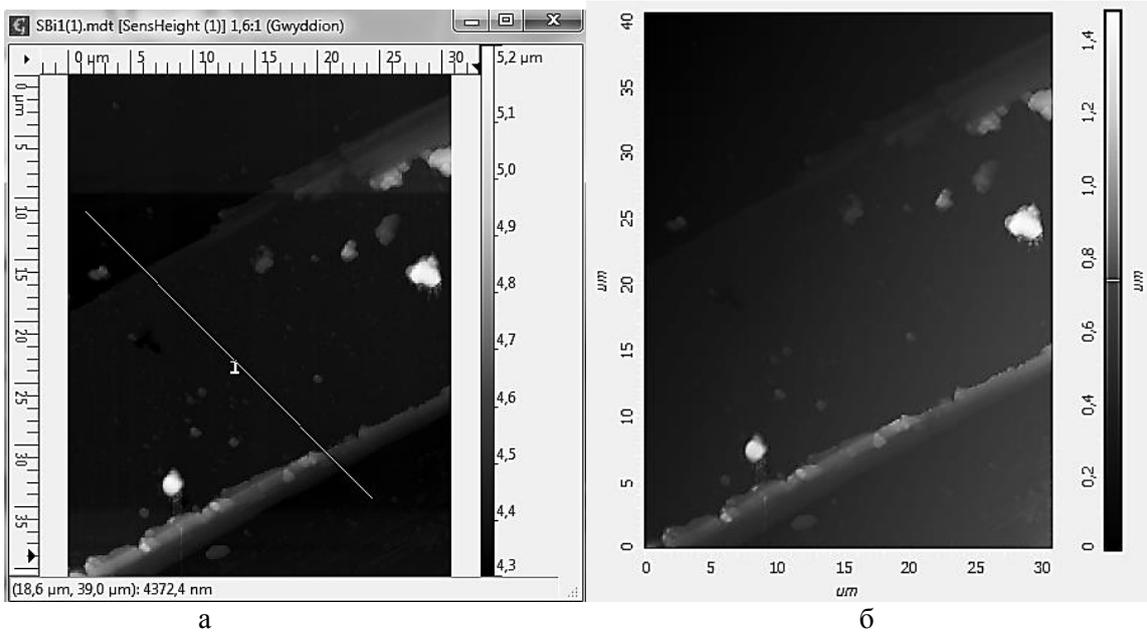
Рис. 7. Внешний вид зондовой нанолaborатории Ntegra Spectra

Для измерений были выбраны:

образец 1. пленка Sb<sub>i</sub> на Si подложке (толщина 74 нм)

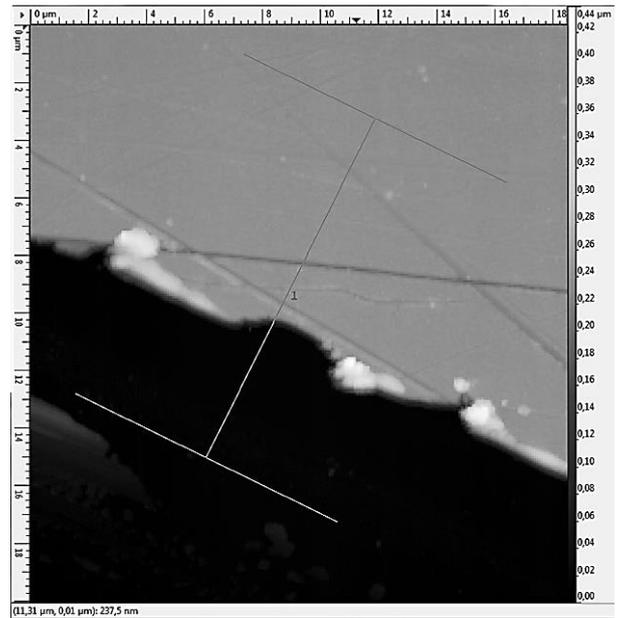
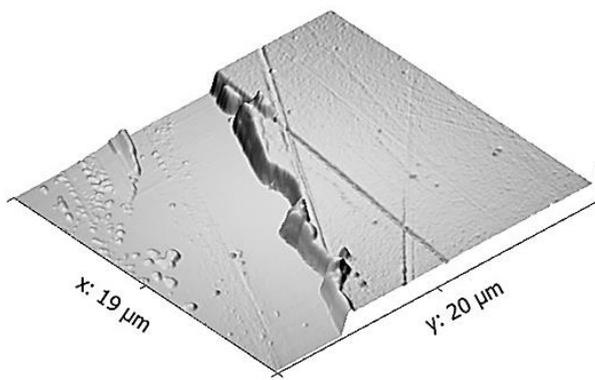
образец 2. пленка p-Ni-Bi-Te-Sb на Si подложке (толщина 230 нм)

образец 3. пленка SSb на Si подложке (толщина 85 нм)



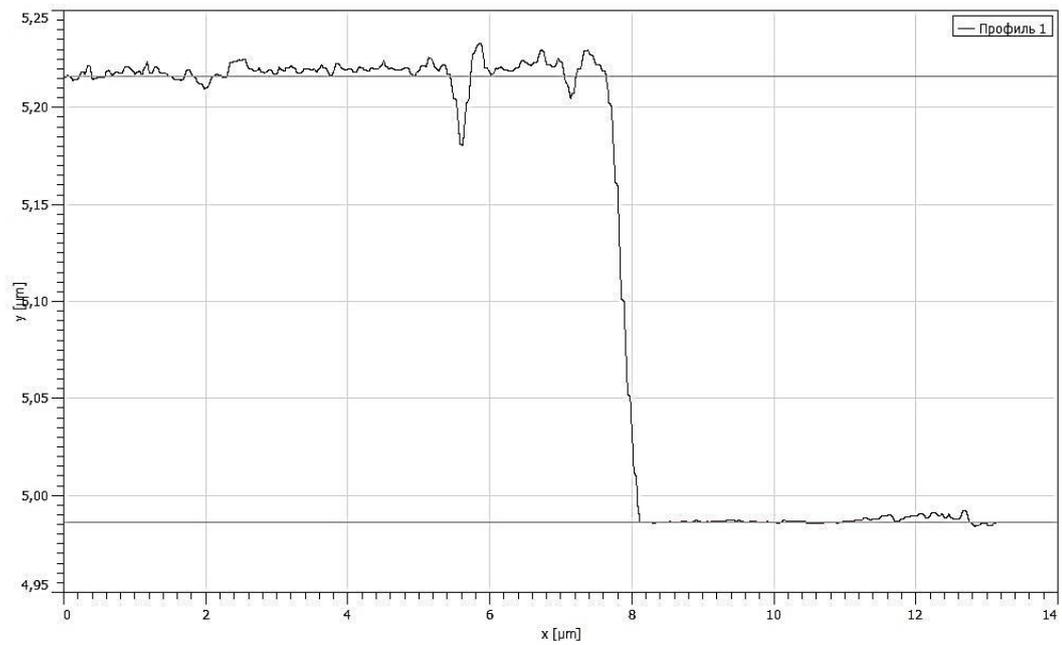
в

Рис. 8.Образец 1: а) 3D-изображение поверхности образца, б) обработка изображения, в) измерение толщины пленки на выбранном профиле.



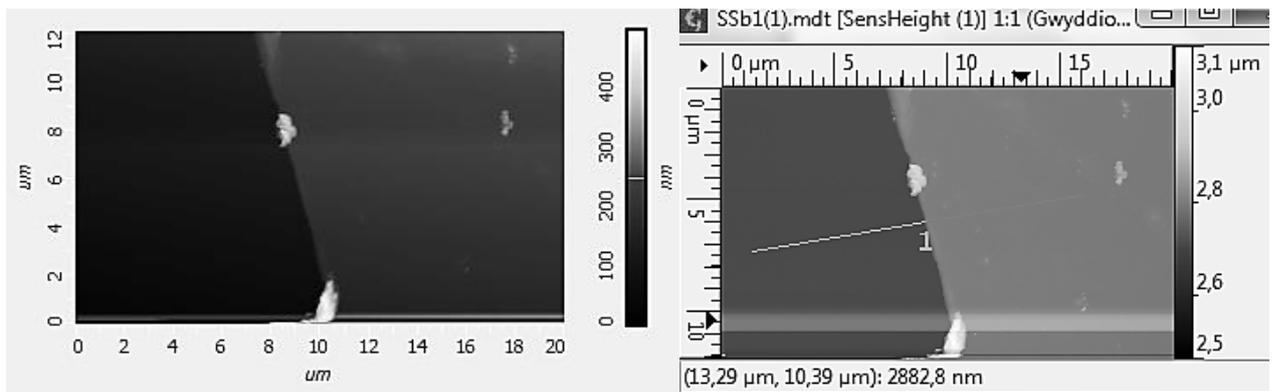
а

б



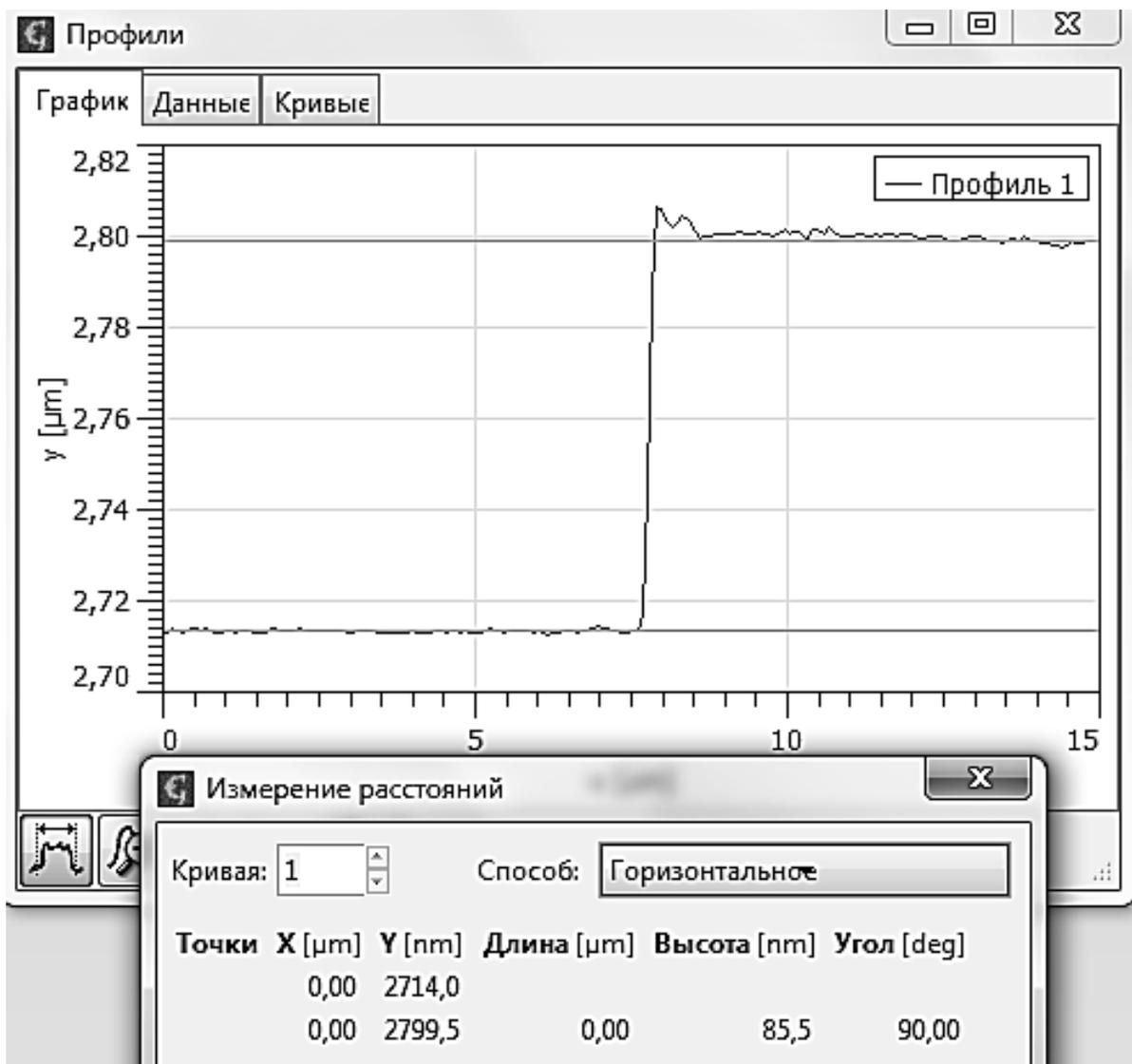
в

Рис. 9. Образец 2: а) 3D-изображение поверхности образца, б) обработка изображения, в) измерение толщины пленки на выбранном профиле.



а

б



в

Рис. 10. Образец 3: а) 3D-изображение поверхности образца, б) обработка изображения, в) измерение толщины пленки на выбранном профиле.

## **Заключение.**

При нарастающей в последнее время популярности нанотехнологий, в частности создания нанопокровов, в литературе встречается достаточно много информации на тему исследований стехиометрии, топологии, морфологии и др., но мало кто освещает измерения толщин пленок.

Данный обзор - лишь начало исследований в данном направлении, и затронул только пять наиболее распространенных методов измерения толщин тонких пленок, не упомянув другие методы, подходящие для данной цели, такие как оже-спектроскопия, профилометрия, ионная микроскопия и др. Цель статьи - ознакомление с возможными решениями задачи такого рода измерений.

Каждый из рассмотренных методов имеет свои достоинства. Эллипсометрия хороша при работе с простыми веществами, но для сложных – практически не пригодна. Для рентгеноструктурного анализа применяется относительно дешевое оборудование, но при измерениях придется столкнуться со сложной обработкой результатов. РОР и РЭМ чрезвычайно точны, но для РОР необходим хорошо подготовленный персонал, а у РЭМ возникает проблема с затеканием заряда.

На фоне остальных методов стоит выделить АСМ. Этот метод имеет высокую точность измерения, прост и удобен в обработке результатов, а размеры образца ограничены лишь конструкцией микроскопа.

В статье приведены примеры измерений на атомно-силовом микроскопе с обработкой результатов.

В дальнейшем планируется более глубокое исследование рассмотренных методов и сравнение экспериментальных результатов.

## **Литература.**

1. А.Е. Шупенев «Развитие тонкопленочных технологий: от мыльных пузырей к современным нанотехнологиям» Молодежный научно-технический вестник # 05, май 2013
2. А.Г. Григорьянц, А.И. Мисюров, А.Е. Шупенев «Особенности формирования субмикронных пленок теллурида висмута методом импульсного лазерного осаждения» Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2012 (<http://engjournal.ru/articles/234/html/index.html#/2-3/>)
3. Григорьянц А. Г., Макаров В. В., Мисюров А. И., Башков В. М., Шупенев А. Е., Миронов Ю. М. «Анализ поверхности тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  осажденных методом импульсной лазерной абляции» Наука и образование: Электронное научное издание. (<http://technomag.bmstu.ru/doc/239713.html>)
4. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов <http://thesaurus.rusnano.com/wiki>
5. В.К. Егоров, Е.В. Егоров «Ионопучковые методы неразрушающего количественного контроля наноструктур» Материалы 10 Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России», Москва: Техномаш, 2004. стр. 82-103