

13.1;15.2

Оценка толщины тонких пленок на основе данных элементного состава пленочных структур

© Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина
E-mail: nik@donfti.ru

Поступило в Редакцию 21 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 8 апреля 2019 г.

Принято к публикации 11 апреля 2019 г.

Показана возможность количественной оценки толщины тонких пленок по данным измерений катионного состава пленочных структур с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy-350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV (Япония). Применение данного метода особенно актуально при невозможности обеспечить достаточный контраст между полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа изображениями участков пленки и подложки на поперечном сколе пленочной структуры.

Ключевые слова: сканирующий электронный микроскоп, энергодисперсионный рентгеновский спектрометр, нанотолщинные пленки, магнетронный метод распыления мишени.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47958.17743

Толщина пленок является ключевым параметром для количественной характеристики многих физических процессов, обеспечивающих функционирование современных технических устройств. Это относится к электронному и диффузионному транспорту, оптическим, тепловым и магнитным явлениям. Кроме того, в рамках определенных технологий соблюдение оптимальной толщины является необходимым условием для обеспечения функционального качества тонких металлических покрытий [1]. Для контроля толщины тонких пленок часто используются электронные микроскопы, причем в зависимости от конкретной задачи методы измерений различаются. Наиболее распространенным методом является оценка толщины по полученному с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображению поперечного скола пленочной структуры [1–5]. В то же время не все существующие методы могут быть успешно применены в конкретных условиях. В ряде случаев для получения достоверной информации авторы вынуждены использовать несколько альтернативных методов [6] и осуществлять поиск новых возможностей. Известны примеры разработки оригинальных методов для контроля толщины ультратонких пленок [7] и пленочных слоев биологических объектов [8]. В настоящей работе предложен новый косвенный метод оценки толщины пленок на основе штатных возможностей электронного микроскопа.

Энергодисперсионный спектрометр INCA Energy-350, входящий в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV фирмы „Jeol“ (Япония) [9], широко используется для исследования элементного состава в различных образцах многокомпонентных химических соединений. Принцип работы спектрометра заключается в дисперсионном анализе характеристического рентгеновского излучения

от участка поверхностного слоя образца, подвергнутого воздействию электронного пучка. По результатам измерений формируется цифровой отчет об элементном составе химического соединения в исследуемой области. Область с возбужденным состоянием вещества характеризуется микроскопическим размером (1–5 μm шириной и до 10 μm в глубину от поверхности). Это, в частности, позволяет получить информацию об однородности состава химического соединения в различных локальных областях приповерхностного слоя образца.

В случае пленочных структур, представляющих собой нанотолщинную пленку на относительно толстой подложке, спектрометр дает информацию об элементном составе и пленки, и подложки. В цифровом отчете спектрометра суммарное содержание атомов нормируется на 100%. В результате при измерении состава в пленочных структурах с пленками разной толщины соотношение концентраций атомов пленки и подложки изменяется. Этот факт отмечался нами ранее [10]. В настоящей работе мы исследовали возможность косвенного контроля толщины пленки исходя из данных энергодисперсионного анализа.

С этой целью была изготовлена серия пленочных структур с различным временем экспозиции (процесса нанесения пленок). Пленки изготовлены методом магнетронного распыления керамической мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) на монокристаллические подложки NdGaO_3 . Материал подложки выбран с таким расчетом, чтобы катионный состав материалов пленки и подложки различался, но кристаллические параметры характеризовались малым рассогласованием [11]. Последнее необходимо для обеспечения условий эпитаксиального роста пленок [12–14].

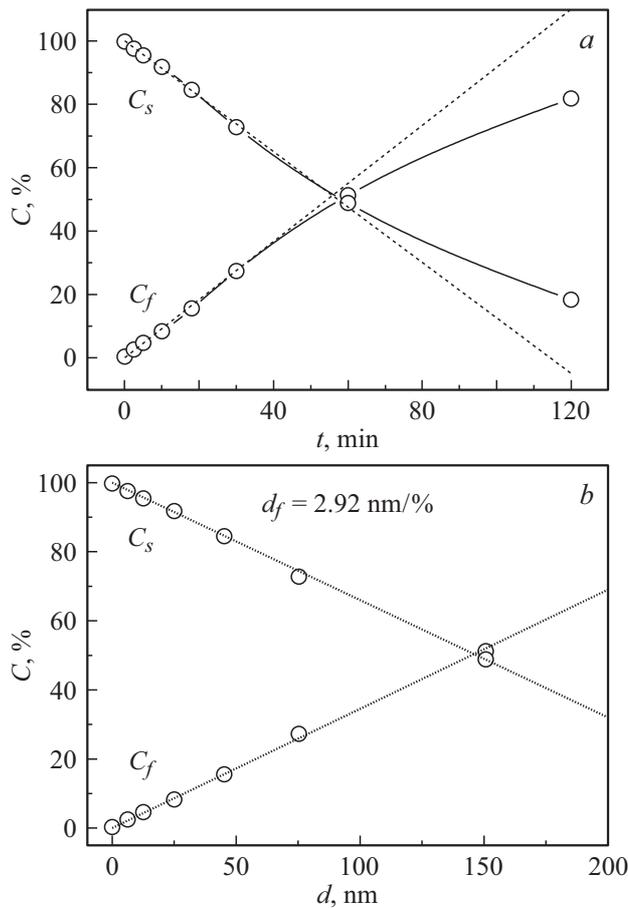


Рис. 1. Изменение относительного катионного состава пленки и подложки в зависимости от продолжительности эпитаксиального роста пленок LSMO (a) и толщины пленок (b).

На рис. 1, a приведен результат измерения суммарного катионного состава материалов пленки C_f и подложки C_s с помощью энергодисперсионного спектрометра. Поскольку пленки LSMO, получаемые в соответствии с нашей технологией, являются кислороддефицитными [15,16], кислородное содержание было исключено из расчетов, т.е. на 100% нормирована суммарная концентрация катионов: $C_f + C_s = 100\%$, где $C_f = C(\text{La}) + C(\text{Sr}) + C(\text{Mn})$ и $C_s = C(\text{Nd}) + C(\text{Ga})$. Как видно из рис. 1, a, по мере увеличения времени роста пленок концентрация катионов пленки монотонно растет, а концентрация катионов подложки соответственно уменьшается, причем значительная часть зависимости $C_f(t)$ хорошо аппроксимируется линейной функцией.

На рис. 2 представлена толщина части пленок с относительно большим временем роста, оцененная с помощью гравиметрического метода. Гравиметрические измерения пленочных структур проводились с помощью весов с цифровым дисплеем „Ohaus Analytical Plus“ (Швейцария), которые позволяют контролировать пять знаков при минимальном значении 10^{-5} g. Площадь

пленок составляла около 0.4 cm^2 . Чтобы избежать осаждения материала пленки на боковые поверхности подложки, выращивание пленок осуществлялось с использованием металлической маски с прямоугольным окном. В противном случае возможна заметная ошибка, приводящая к понижению значения оцененной толщины [10].

Следует отметить, что оценка толщины по данным гравиметрического метода дает некоторое среднее значение (без учета ее изменения от центральной к периферийной части пленки). В то же время равнотолщинность пленок размером $1 \times 1 \text{ cm}$ в соответствии с ранее проведенной оценкой соблюдается с точностью не хуже 5–10% [15]. С учетом того, что результат измерения толщины пленок гравиметрическим методом характеризуется невысокой точностью (рис. 2), следует принять тот факт, что толщина пленок в процессе их нанесения увеличивается линейно по времени их экспозиции, по крайней мере уточнить эту зависимость с помощью наших данных не удастся. Таким образом, данные по изменению относительного катионного состава пленки и подложки в зависимости от продолжительности их роста, приведенные на рис. 1, a, можно перестроить в зависимость $C(d)$ (рис. 1, b).

Зависимость $C_f(d)$ на рис. 1, b построена в той части, где ее можно аппроксимировать линейной функцией, без учета значений, соответствующих максимальному времени нанесения пленок 120 min. Уже при толщинах пленки 150 nm концентрации катионов пленки и подложки становятся примерно равными. При больших толщинах пленки проявляется нелинейность, которая может быть вызвана влиянием пленки на измерение катионного состава подложки. В линейной области зависимости взаимосвязь относительной концентрации катионов пленки с ее толщиной характеризуется коэффициентом примерно $2.9 \text{ nm}/\%$.

Далее, имея в распоряжении такой инструмент контроля толщины пленок, мы исследовали изменение скорости распыления мишени после ее реставрации. Дело

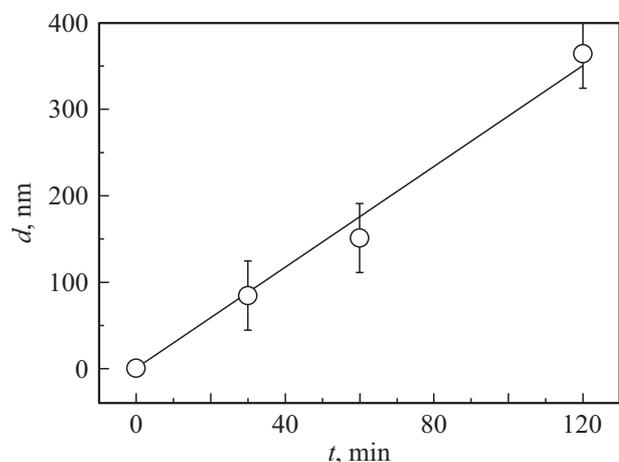


Рис. 2. Оценка толщины пленок LSMO на основе данных гравиметрического метода.

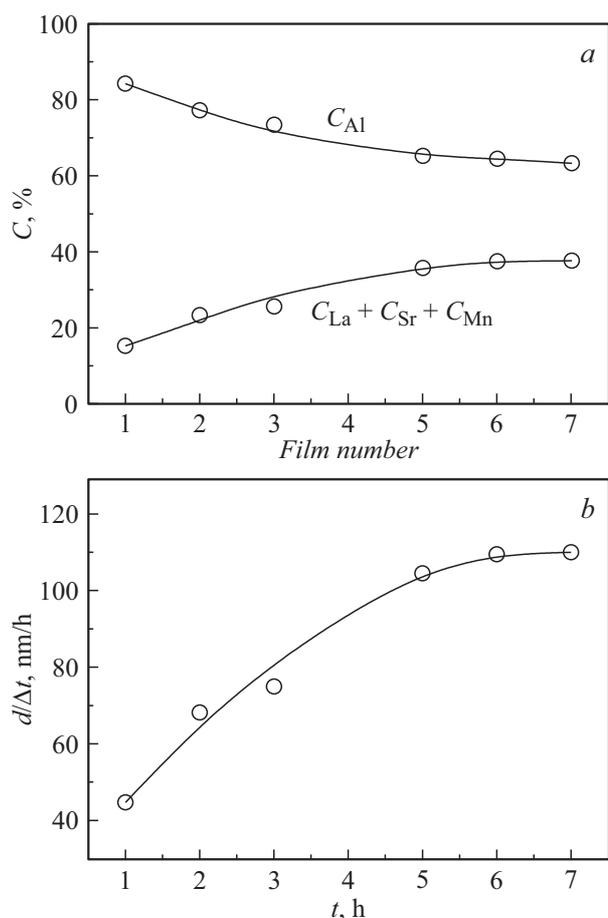


Рис. 3. *a* — изменение относительного катионного состава материалов пленки и подложки в зависимости от последовательности нанесения пленок (время экспозиции 1 h); *b* — изменение скорости роста пленок в зависимости времени распыления мишени после механической шлифовки.

в том, что после длительного использования мишень приобретает рельеф в виде значительной выработки материала в кольцеобразной области диаметром от 16 до 32 mm. В центральной части мишени диаметром меньше 16 mm образуется дополнительный слой, представляющий собой набор оксидных продуктов распыления материала. Для устранения рельефа мишени мы используем механическую шлифовку ее поверхности.

Известно, что новые, хорошо спеченные керамические мишени в начале эксплуатации демонстрируют пониженную скорость распыления материала. Скорость распыления, как мы выяснили ранее, в процессе эксплуатации мишени последовательно растет и стабилизируется в течение нескольких часов, что, по-видимому, связано с процессом дефектообразования в кристаллитах, находящихся в приповерхностном слое мишени. Если этот эффект действительно связан только с тонким поверхностным слоем, то и после устранения рельефа в реставрированной мишени скорость распыления должна изменяться подобным образом. Для получения

количественных характеристик после устранения рельефа мишени мы изготовили серию пленочных структур LSMO/Al₂O₃ с одинаковым временем экспозиции (1 h). Материал подложки выбран из экономических соображений. Катионный состав набора пленок и подложек не совпадает, что позволяет отдельно регистрировать их катионный состав, но кристаллическая структура не согласуется. По этой причине пленки характеризуются поликристаллической микроструктурой. Результаты измерений представлены на рис. 3, *a*.

Как видно, зависимость относительной концентрации катионов пленки на рис. 3, *a* представляет собой насыщающуюся кривую. Соответственно зависимость усредненной по времени 1 h скорости распыления мишени (рис. 3, *b*) также демонстрирует постепенный рост и стабилизируется в течение 6–7 h. Таким образом, получен ожидаемый результат. После удаления тонкого поверхностного слоя с поверхности мишени по скорости распыления ее характеристики сходны с характеристикой новой мишени. Это в свою очередь подтверждает наше предположение о том, что механизм изменения скорости распыления мишени связан с дефектообразованием в микроскопических кристаллитах, находящихся в приповерхностном слое мишени.

Отметим, что наиболее доступный косвенный метод оценки толщины пленки исходя из времени экспозиции не всегда бывает успешным. Для некоторых функциональных материалов изготовление мишеней с достаточно прочной механической связью кристаллитов представляет технологическую проблему. Примером может служить окись индия. Мишени, изготовленные на основе как чистой, так и легированной стронцием окиси индия, по причине недостаточной механической прочности демонстрируют нестабильную скорость распыления.

В заключение отметим практическую ценность предложенной методики оценки толщины пленок. Во-первых, она не является затратной, поскольку контроль катионного состава с помощью СЭМ-измерения представляет собой штатную операцию и позволяет за относительно короткое время исследовать серию пленочных структур. Во-вторых, предложенный метод является неразрушающим. Альтернативная возможность контроля толщины пленки с помощью СЭМ-изображения торца пленочной структуры предполагает дополнительную механическую обработку, например изготовление ее поперечного скола. Кроме того, получение достаточного контраста между изображениями пленки и подложки часто представляет проблему. В случае пленочных структур LSMO/SrTiO₃, когда материал пленки содержит значительно более тяжелые атомы, чем материал подложки, эта проблема менее выражена. Но на изображении поперечного скола пленочной структуры LSMO/NdGaO₃ контраст изображения характеризует в основном рельеф поверхности скола. В результате определение положения интерфейса пленка–подложка на СЭМ-изображении становится крайне затруднительным [17].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Селоков Р.В., Наумов В.В., Васильев С.В. // ЖТФ. 2018. Т. 88. В. 6. С. 926–933.
- [2] Пресняков М.Ю., Сладкопевцев Б.В., Белоногов Е.К. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 23. С. 58–65.
- [3] Шугуров А.Р., Акуликин А.А., Кастеров А.М., Калашиников М.П. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 8. С. 51–54.
- [4] Валеев Р.Г., Петухов Д.И., Чукавин А.И., Бельтюков А.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 3. С. 23–28.
- [5] Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 4. С. 34–37.
- [6] Котов Г.И., Кузубов С.В., Агапов Б.Л., Панин Г.А., Безрядин Н.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 429–432.
- [7] Куприенко С.Ю., Орликовский Н.А., Рау Э.И., Тагаченков А.М., Тагаченков А.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 10. С. 101–104.
- [8] Адамов А.А., Храмов В.Н. // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2017. Т. 20. № 4. С. 83–94.
- [9] <https://www.jeol.co.jp/en>
- [10] Николаенко Ю.М., Бурховецкий В.В., Корнеевец А.С., Эфрос Н.Б., Решидова И.Ю., Тихий А.А., Жихарев И.В., Фарапонов В.В. // ФТВД. 2017. Т. 27. В. 4. С. 116–122.
- [11] Овсянников Г.А., Петржик А.М., Борисенко И.В., Климов А.А., Игнатов Ю.А., Демин В.В., Никитов С.А. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. В. 1. С. 56–64.
- [12] Белявский В.И. // Сорос. образоват. журн. 1998. № 10. С. 92–98.
- [13] Николаенко Ю.М., Мухин А.Б., Чайка В.А., Бурховецкий В.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 8. С. 115–119.
- [14] Борисенко И.В., Демидов В.В., Климов А.А., Овсянников Г.А., Константилян К.И., Никитов С.А., Преображенский В.Л., Tiercelin N., Pernod P. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 3. С. 1–10.
- [15] Варюхин В.Н., Николаенко Ю.М., Медведев Ю.В., Мухин А.Б., Беляев Б.В., Грицких В.А., Жихарев И.В., Карамурза С.В., Корчикова Н.В., Тихий А.А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 20. С. 19–27.
- [16] Nikolaenko Yu.M., Artemov A.N., Medvedev Yu.V., Efros N.B., Zhikharev I.V., Reshidova I.Yu., Tikhii A.A., Karamurza S.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 375302.
- [17] Николаенко Ю.М., Бурховецкий В.В., Корнеевец А.С., Эфрос Н.Б., Решидова И.Ю. // ФТВД. 2018. Т. 28. В. 4. С. 78–81.