

PACS: 68.37.Hk, 68.55.jd, 75.47.Ln, 81.65.Mq, 75.47.Gk

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

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОЦЕНКУ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПО ДАННЫМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА INCA ENERGY 350

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 1 октября 2019 года

На примере двух разнотолщинных серий пленочных структур с составом пленка/подложка ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}/NdGaO_3$ и In_2O_3/Al_2O_3) показано сильное влияние вида материалов на возможность оценки толщины тонких пленок по элементному составу, регистрируемому энергодисперсионным спектрометром. Показано, что метод хорошо работает в наиболее востребованном диапазоне толщин $d = 10-100$ нм в случае эпитаксиальных пленок $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSMO) на монокристаллических подложках $NdGaO_3$. Для пленочных структур In_2O_3 на подложках Al_2O_3 метод применим при толщинах пленок $d > 100$ нм.

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

Известно, что толщина тонких пленок является ключевым параметром для количественной характеристики различных кинетических процессов, обеспечивающих функционирование устройств современной микроэлектроники. Поэтому контролю данного параметра всегда уделялось значительное внимание. В настоящее время известен ряд методов, применяемых для оценки наноразмерной толщины пленок, основанных, в частности, на использовании возможностей электронного микроскопа.

К прямым методам следует отнести оценку толщины пленки и подложки по SEM-изображению поперечного скола пленочной структуры. Метод хорошо работает при достаточном пространственном разрешении микроскопа, но имеет недостатки. Он предполагает частичное разрушение изучаемого объекта и не всегда успешно применим в конкретных условиях, например, из-за необходимости обеспечить четкое контрастное изображение интерфейса пленка-подложка. Как было показано в работе [1], при недостаточном контрасте оценочные значения толщины пленки LSMO на подложке $NdGaO_3$ могут отличаться в разы.

Среди косвенных методов наиболее часто используется оценка толщины пленки по времени ее нанесения, в частности, с помощью магнетронного распыления мишени, хотя при этом все равно необходимо калибровать скорость роста пленки, которая в ряде случаев может изменяться [2]. Усредненную толщину пленок достаточно большой площади можно оценить гравиметрическим методом, однако понятно, что существуют ограничения, обусловленные точностью весов и массой пленки [3].

Дополнительные возможности для оценки толщины тонких пленок появились благодаря созданию энергодисперсионных спектрометров, позволяющих контролировать элементный состав многокомпонентных химических соединений [4]. Вопросы, связанные с разработкой и усовершенствованием таких методик, изучались на протяжении более 50 лет и продолжают изучаться в настоящее время [5–8]. Известны также примеры создания программного обеспечения для универсальной обработки данных энергодисперсионного спектрометра, позволяющего количественно оценивать и элементный состав пленочной структуры, и толщину пленки [9,10].

Расчет элементного состава в структурно однородных объектах опирается на измеряемые спектрометром значения интенсивностей линий от химических элементов, содержащихся в изучаемом образце, и на базу данных по характеристическому излучению возбужденных атомов отдельных химических элементов. В соответствии с наиболее распространенной физической моделью [8], которая используется для расчетов, регистрируемая интенсивность спектральных линий определяется видом химического элемента, его содержанием в материале образца, а также плотностью образца. От структуры и материала объекта зависят объем и форма областей пленки и подложки с возбужденным состоянием атомов. В литературе авторы обычно изображают эту область в форме «груши», а для практических целей некоторые методики используют теоретические расчеты, моделирующие рассеяние электронного пучка в изучаемом веществе [11].

Остается неясным, насколько адекватно расчетные модели могут учесть особенности конкретной пленочной структуры на основе анализа только данных характеристического излучения. Авторы [12] приводят данные по успешной оценке толщины пленок несколькими методами, но не описывают ограничения. Тем не менее для достоверной характеристики толщины пленки или покрытия необходимо использовать несколько методов.

Одна из методик достоверной оценки толщины тонких пленок, которая базируется на соотношениях данных элементного состава эпитаксиальных пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на монокристаллических подложках NdGaO_3 , была продемонстрирована нами в работе [2]. В настоящей работе мы показываем сильное влияние вида материалов на результаты измерений относительного содержания элементов в пленочных структурах, что, в свою очередь, указывает на необходимость построения индивидуальных номограмм для конкретных видов пленочных структур.

Принцип работы энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV фирмы «Jeol» (Япония), заключается в дисперсионном анализе характеристического рентгеновского излучения от участка поверхностного слоя образца, подверженного 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, например 1–5 μm шириной и до 10 μm в глубину от поверхности. 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%, что, как показано в [2], можно использовать для оценки толщины пленки путем построения соответствующей номограммы.

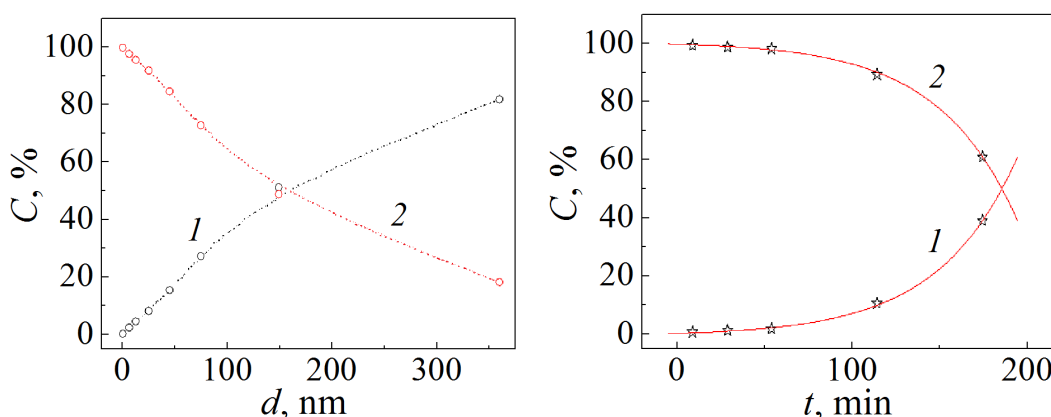


Рис. 1. Изменение относительного катионного состава C пленки (кривая 1) и подложки (кривая 2), регистрируемого энергодисперсионным спектрометром, в зависимости от толщины d эпитаксиальных пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на монокристаллических подложках NdGaO_3

Рис. 2. Изменение относительного катионного состава C пленок In_2O_3 (кривая 1) и монокристаллических подложек Al_2O_3 (кривая 2), регистрируемого энергодисперсионным спектрометром, в зависимости от времени роста пленок t

На рис. 1 [1] приведена зависимость относительной концентрации катионного состава пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ C_f и монокристаллических подложек NdGaO_3 C_s от толщины d пленок. Толщину пленок определяли, исходя из времени их нанесения, при этом скорость роста пленок устанавливали гравиметрическим методом. Как видно, при относительно небольших (< 100 nm) толщинах пленки наблюдается область с зависимостью $C_f(d)$, близкой к линейной, и коэффициентом пропорциональности $S = 0.35$ %/nm. С практической точки зрения это очень полезный результат, позволяющий просто оценивать толщину пленок в наиболее востребованном диапазоне $d \sim 10$ – 100 nm. При тол-

щинах $d > 100$ nm проявляется отклонение от линейной зависимости $C_f(d)$, а при $d \approx 150$ nm суммарные концентрации катионов пленки и подложки практически сравниваются. При построении более подробной номограммы нелинейность зависимости не препятствует оценке толщин большей величины.

Теперь обратимся к пленочным структурам на основе других оксидных материалов. На рис. 2 приведена зависимость относительного катионного состава серии пленок In_2O_3 на подложках Al_2O_3 от времени нанесения пленок. Если скорость роста пленок в процессе их нанесения считать постоянной, то, учитывая оценку толщины пленки с наиболее длительным временем нанесения 180 min, зависимость $C_f(t)$ на рис. 2 можно перестроить в зависимость $C_f(d)$. Толщина наиболее толстой пленки была оценена по SEM-изображению поперечного скола этой пленочной структуры (рис. 3).

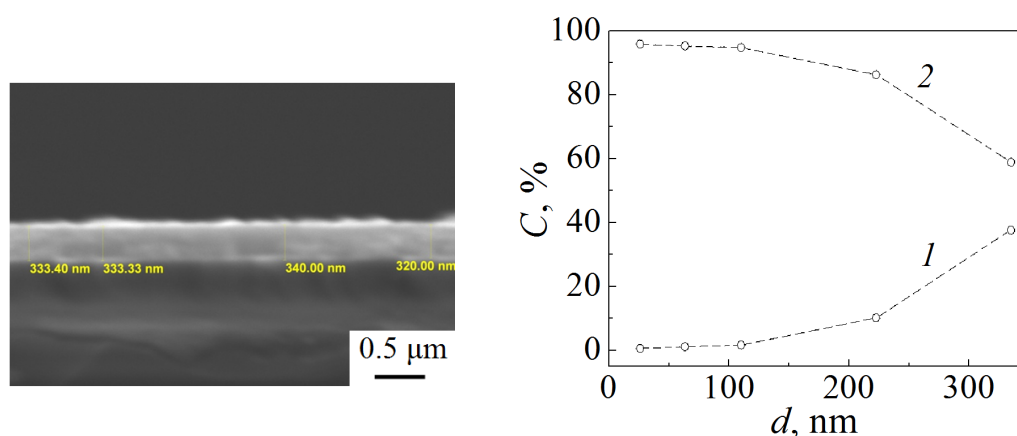


Рис. 3. SEM-изображение поперечного скола пленочной структуры In_2O_3 на монокристаллической подложке Al_2O_3 , время роста пленки 180 min

Рис. 4. Изменение относительного катионного состава C пленок In_2O_3 (кривая 1) и монокристаллических подложек Al_2O_3 (кривая 2), регистрируемого энергодисперсионным спектрометром, в зависимости от толщины пленок d

Полученная зависимость $C_f(d)$ для пленочных структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 4. Здесь вид этой зависимости радикально отличается от приведенной на рис. 1 для структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$. Тем не менее на начальном участке зависимости наблюдается линейный участок с меньшим на порядок коэффициентом пропорциональности: $S \approx 0.035 \%$ /nm, что фактически делает невозможным оценивать толщину пленок в десятки нанометров с приемлемой точностью. Отметим, что в цифровом отчете спектрометра данные приводятся с разрешением 0.01%. С ростом толщины пленок ($d > 100$ nm) проявляется нелинейность, коэффициент S в этой области толщин заметно растет, но остается меньше, чем для структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$.

Причину столь существенного различия данных для этих двух пленочных структур мы связываем с атомным составом, влияющим на взаимодействие

материалов с электронным пучком. Благодаря наличию тяжелых атомов Nd в составе подложки в первой структуре область с возбужденным состоянием, по-видимому, имеет значительно меньший размер, чем во второй, состоящей из относительно легких атомов Al и характеризующейся почти в два раза меньшей плотностью. В результате на практике рассматриваемый метод может обеспечить контроль толщины с приемлемой точностью в диапазоне $d \sim 100\text{--}300$ nm, но зависимость $C_f(d)$ при этом нелинейная.

Таким образом, описанный метод оценки толщины пленок на основе данных элементного состава пленочных структур имеет особенности, вызванные конкретным видом материалов пленки и подложки.

1. Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, И.Ю. Решидова, ФТВД **28**, № 4, 78 (2018).
2. Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова, Письма в ЖТФ **45**, вып. 13, 44 (2019).
3. Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, И.Ю. Решидова, А.А. Тухий, И.В. Жихарев, В.В. Фаранонов, ФТВД **27**, № 4, 116 (2017).
4. R. Castaing (1951), Application des sondes electronique a une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. PhD Thesis, University of Paris, 1952, Publication ONERA No. 55
5. F. Christien, E. Ferchaud, P. Nowakowski, M. Allart, in: X-Ray Spectroscopy, S.K. Sharma (ed.), InTech (2012).
6. L. Zhuang, S. Bao, R. Wang, S. Li, L. Ma, D. Lv, Proceedings of the International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices (ASEMD 2009), Chengdu, China, 25–27 September 2009, pp. 142–144; DOI:10.1109/asemd.2009.5306671.
7. R. Pascual, L.R. Cruz, C.L. Ferreira, D.T. Gomes, Thin Solid Films **185**, 279 (1990).
8. J.L. Pouchou, F. Pichoir, Scanning **12**, 212 (1990).
9. <https://nano.oxinst.com/products/aztec/layerprobe>.
10. http://www.samx.com/microanalysis/products/stratagem_us.html.
11. D.F. Kyser, K. Murata, IBM Journal of Research and Development **18**, 352 (1974); DOI: 10.1147/rd.184.0352.
12. L. Lin, C. Feng, R. Lopez, O. Coronell, Journal of Membrane Science **498**, 167 (2016).

Yu.M. Nikolaenko, A.S. Korneevets, N.B. Efros, V.V. Burkhovetskii, I.Yu. Reshidova

EFFECT OF THE ELEMENT COMPOSITION OF THE FILM STRUCTURE ON THE ESTIMATION OF THE FILM THICKNESS BY THE DATA OF ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER INCA ENERGY 350

A strong effect of material type on possible estimation of thin film thickness with using the data about the elemental composition registered by an energy dispersive spectrometer has been shown by the example of two series of film structures of varied thickness. The film/substrate composition is $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$ and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. It is demonstrated that the method can be successfully applied in the highest-demand band of 10–100 nm in the case of epitaxial films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) on the single-crystal NdGaO_3 substrates. In the case of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, the method is applicable at the film thickness $d > 100$ nm.

Keywords: scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectrometer, nano-sized films, magnetron sputtering of target

Fig. 1. Variation of the relative cation composition C of the film (curve 1) and the substrate (curve 2) registered by the energy dispersive spectrometer with respect to thickness d of epitaxial films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ on the single crystal substrates of NdGaO_3

Fig. 2. Variation of relative cation composition C of the In_2O_3 films (curve 1) and the single crystal Al_2O_3 substrates (curve 2) registered by the energy dispersive spectrometer with respect to film deposition time t

Fig. 3. SEM image of cross-section of the In_2O_3 film structure on the single crystal substrate of Al_2O_3 , the deposition time is 180 min

Fig. 4. Variation of the relative cation composition C of the In_2O_3 films (curve 1) and the single crystal Al_2O_3 substrates registered by the energy dispersive spectrometer with respect to film thickness d