PACS: 06.30.Bp, 68.37.Hk,78.66.–w

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

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ LSMO-ПЛЕНОК

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

Статья поступила в редакцию 21 августа 2017 года

Экспериментально изучены особенности контроля наноразмерной толщины пленок $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ *(LSMO) с помощью гравиметрического метода и SEM-изображений бокового скола пленки. Предложен косвенный метод контроля толщины пленок, основанный на анализе данных по относительному содержанию атомов в пленочных структурах, которое регистрируется энергодисперсионным спектрометром со стороны пленки. Для оценки малых толщин* $d < 100$ *nm теоретически рассмотрена возможность контроля толщины пленок по величине коэффициента пропускания оптического излучения с длиной волны 633 nm.*

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, легированные манганиты, сканирующий электронный микроскоп, гравиметрический метод, энергодисперсионный спектрометр, наноразмерная толщина

Тонкие эпитаксиальные пленки и многослойные пленочные структуры широко используются в промышленном производстве целого ряда устройств электронной техники. В частности, пленочные технологии применяются для изготовления элементов СВЧ- и ИК-техники, полупроводниковых микросхем, элементов устройств энергонезависимой цифровой памяти, а также дисков магнитной памяти, работающих в персональных компьютерах [1–3]. Кроме того, в настоящее время технология выращивания эпитаксиальных пленочных структур магнетронным методом является важным инструментом научных исследований новых перспективных материалов, в том числе многослойных и на основе многокомпонентных химических соединений [4–7]. Технология изготовления тонких пленок постоянно совершенствуется благодаря развитию методов контроля наиболее важных характеристик, определяющих полезные свойства с точки зрения практических применений.

Структура материала пленки обычно характеризуется рентгеновскими методами и методами электронной микроскопии высокого разрешения. Элементный состав контролируют методами энергетического дисперсионного анализа, которыми снабжены некоторые электронные микроскопы, например JSM-6490LV фирмы Jeol, Япония. Контроль количественных ха-

© Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, И.Ю. Решидова, А.А. Тихий, И.В. Жихарев, В.В. Фарапонов, 2017

рактеристик в отношении магнитных, электропроводящих и оптических свойств зависит от точности определения толщины пленок. Тем не менее надежный контроль толщины тонких пленок, как свидетельствует наш опыт, не является простым, поскольку существующие возможности каждого метода ограничены.

Во многих научных публикациях отмечается, что толщина тонких пленок, изготовленных магнетронным методом, оценивается исходя из длительности процесса ее нанесения. Действительно, если поток нейтральных частиц от мишени к подложке остается во времени неизменным, то и следует ожидать, что толщина пленки будет расти линейно в зависимости от времени экспозиции. При этом подразумевается, что скорость роста пленки постоянна, и она калибрована по результатам прямых измерений хотя бы для одного значения толщины.

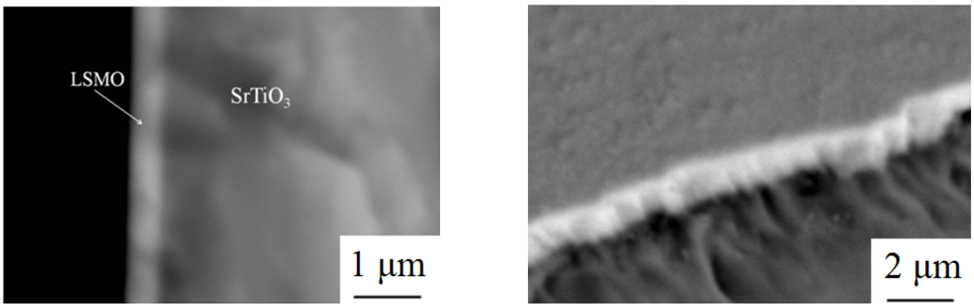
При неизменной геометрии расположения подложки в рабочей камере скорость роста пленки зависит от давления газовой среды, мощности питания магнетрона и качества керамической мишени. Твердые, хорошо спеченные керамические мишени LSMO выходят на режим стабильного массопереноса в течение 4–6 h, т.е. изначально мишень распыляется слабее. В дальнейшем в масштабе десятков часов работы установки скорость роста пленок периодически следует уточнять. Как это реализовать практически? Отметим, что в данной работе мы не рассматриваем оптические методы контроля на основе эллипсометрии [8,9] и интерференционной микроскопии [10,11], которые требуют специализированного оборудования.

Для контроля толщины тонких эпитаксиальных LSMO-пленок нами рассмотрены четыре возможности, связанные с измерением прямых и косвенных характеристик. К прямым методам контроля следует отнести оценку толщины пленки по SEM-изображению торца пленочной структуры и вычисление усредненной толщины на основе измерений массы пленки. В качестве косвенных методов мы рассматриваем возможность оценки толщины исходя из атомного состава, который формально регистрирует SEM на поверхности пленки, а также оценку по величине коэффициента пропускания оптического излучения через пленочную структуру.

Для тестирования этих возможностей была изготовлена серия пленочных структур магнетронным методом. Технология выращивания эпитаксиальных пленок подробно описана в работах [4,5]. Каждая пленка получена путем распыления керамической мишени $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ на нагретую до $T \approx 600°C$ монокристаллическую подложку $SrTiO_3$. Давление газовой смеси в рабочей камере магнетрона поддерживалось на уровне 10^{-2}–$5\cdot10^{-3}$ Torr.

Наиболее надежным способом оценки представляется измерение толщины пленки по SEM-изображению торца пленочной структуры. Поскольку диаметр сфокусированного электронного пучка в SEM JSM-6490LV составляет примерно 10 nm, толщину пленки в ~ 100 nm и более можно надежно контролировать. Это, в свою очередь, должно гарантировать отсутствие грубой ошибки. Для получения надежного результата пленочную структуру необходимо разделить в поперечном направлении. Для этого на подложке с тыльной стороны предварительно делается пропил примерно на половину толщины подложки, а после выращивания пленки пленочная структура в этом месте механически разламывается. Эта процедура дает лучший результат при охлаждении пленочной структуры до температуры жидкого азота, хотя нет гарантии того, что скол пленки по всей толщине будет плоским в масштабе нескольких нанометров.

На рис. 1,*а* приведено изображение поперечного скола пленочной структуры с относительно толстой (~ 600 nm) пленкой, которое является недостаточно четким. Причиной размытости изображения могут быть неудачный пространственный рельеф поперечного скола пленочной структуры, а также низкая электропроводность материала подложки. Тем не менее изображение пленки и подложки характеризуется достаточным контрастом. В случае пленок меньшей толщины получение контрастного изображения является отдельной задачей.



а *б*

Рис. 1. SEM-изображение поперечного скола пленочной структуры (*а*) и поврежденного участка пленки на поверхности пленочной структуры (*б*)

Альтернативную возможность демонстрирует рис. 1,*б*, на котором приведено SEM-изображение механически поврежденного участка пленки. Повреждение в виде царапины сделано острым металлическим щупом, при этом часть пленки сколота и удалена. Изображение актуального края пленки на рис. 1,*б* получено путем наклона плоскости пленки на угол 30°. Наличие нескольких изображений пленки гарантирует отсутствие грубой ошибки, тем не менее нечеткое изображение на рис. 1,*а* не может претендовать на получение высокой точности.

Рассмотрим возможность практической оценки толщины пленки исходя из ее массы. Процедура измерения предполагает взвешивание подложки без пленки, а затем – с пленкой. Далее, используя массу пленки Δm, можно вычислить среднюю толщину d пленки в соответствии с выражением

$$d = \Delta m / \rho S\,,$$

Теперь рассмотрим возможность контроля толщины пленок доступными косвенными методами. На рис. 3 приведены результаты измерений атомного содержания в исследуемых пленочных структурах с помощью энергодисперсионного спектрометра (model INCA Energy-350), входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490LV. Принцип контроля заключается в дисперсионном анализе рентгеновского излучения от участка поверхностного слоя образца, подвергнутого воздействию электронного пучка.

Область с возбужденным состоянием вещества характеризуется микроскопическим размером – до 5 μm по глубине. Поэтому при наличии пленки детектор регистрирует наличие атомов, содержащихся и в пленке, и в подложке. По мере роста толщины пленки регистрируемое анализатором содержание атомов изменяется: в подложке – убывает, а в пленке – увеличивается. В принципе этот факт можно использовать для оценки толщины. Достоинство такой оценки – удобство измерений, поскольку они являются штатными, количественными и не требуют какой-либо доработки прибора и программного обеспечения.

В то же время зависимость относительной концентрации Mn (см. рис. 3) нелинейна. Поэтому калибровочная кривая должна быть достаточно подробной. Отметим также, что при толщинах в десятки нанометров контроль становится практически невозможным, что, по-видимому, связано с шумовым порогом чувствительности детектора. Отметим, что в обычной экспериментальной работе описанный метод является полезным, поскольку при наличии архивных данных по относительному содержанию атомов в пленочных структурах можно уточнить толщину исследованных ранее пленок.

В заключение рассмотрим принципиальную возможность оценки толщины пленок исходя из коэффициента пропускания t_{opt} оптического излучения через пленочную структуру. Такой метод может быть эффективным для оценки толщин $d < 100$ nm. На рис. 4 представлены расчетные значения коэффициента t_{opt} для излучения длиной волны 633 nm в зависимости от толщины пленки. Расчеты выполнены с учетом интерференции в пленке для двух характерных случаев: 1) показатель преломления пленки $n = 2.3–2.5$, коэффициент экстинкции $\alpha = 0.15$; 2) $n = 1.8–2$, $\alpha = 0.5$. Такие величины параметров, исходя из нашего опыта, соответствуют LSMO-пленкам до и после термообработки в кислородсодержащей атмосфере при $T = 900°C$.

Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания оптического излучения с длиной волны 633 nm от толщины пленок до (кривые *1*) и после (*2*) термообработки

Как видно на рис. 4, для пленок, подвергнутых термообработке (кривые *2*), коэффициент пропускания монотонно изменяется по мере изменения толщины пленки в интервале $10 < d < 150$ nm, что демонстрирует принципиальную возможность косвенного контроля толщины. Тем не менее такая же зависимость коэффициента пропускания для пленок без термообработки (кривые *1*) является немонотонной. Следовательно, метод перспективен для оценки малых (< 100 nm) толщин, однако при работе со слабопоглощающими пленочными слоями его возможности ограничены.

Авторы благодарят доктора физ.-мат. наук В.Д. Окунева за полезные обсуждения результатов.

1. *В.В. Груздов, Ю.В. Колковский, Ю.А. Концевой*, Контроль новых технологий в твердотельной СВЧ электронике, ТЕХНОСФЕРА, Москва (2016).
2. *Jagan Singh Meena, Simon Min Sze, Umesh Chand, Tseung-Yue Tseng*, Nanoscale Research Letters **9**:526 (2014); DOI: 10.1186/1556-276X-9-526.
3. *J.H. Kim, A.M. Grishin*, Appl. Phys. Lett. **87**, 033502 (2005).
4. *Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий*, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).
5. *Патент* України на корисну модель № 49697, Вакуумна установка для магнетронного розпилення мішеней, Ю.М. Ніколаєнко, О.Б. Мухін, Опубл. 11.05.2010, Бюл. № 9.
6. *Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza*, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 375302 (2016).
7. *Патент* України на корисну модель № 100008, Конструкційний тепловий матеріал з низькою теплопровідністю, Ю.М. Ніколаєнко, О.Б. Мухін, Н.Ю. Старостюк, Н.Б. Ефрос, Н.В. Шишкова, Опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.
8. *А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко, Ю.Ф. Ревенко, И.Ю. Решидова, И.В. Жихарев*, ФНТ **40**, 968 (2014).
9. *А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Ю.М. Николаенко, И.В. Жихарев*, Оптика и спектроскопия **112**, 329 (2012).
10. *https*://filmetrics.com.
11. *Г.Н. Вишняков, Г.Г. Левин, В.Л. Минаев, И.Ю. Цельмина*, Оптика и спектроскопия **115**, 1039 (2013).

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

THE FEATURES OF METHODS FOR THE THICKNESS CONTROL OF THIN EPITAXIAL LSMO FILMS

The features of measurement of nanoscale thickness of the $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) films by the gravimetric method as well as with the help of the SEM images of film cross-section were investigated experimentally. We proposed a new indirect method of the film thickness control using analysis of the relative content of atoms in the film structure, which is registered by the energy dispersive spectrometer from the film side. For the es-

timation of small thickness $d < 100$ nm, we considered theoretically the possibility of the film thickness control the using values of transmission coefficient of optic radiation with the wavelength of 633 nm.

Keywords: epitaxial films, doped manganites, scanning electron microscope, gravimetric method, energy dispersive spectrometer, nanoscale thickness

Fig. 1. SEM image of the cross-section of the film structure (*a*) and a damaged region of film at the surface of film structure (*б*)

Fig. 2. The result of estimation of the film thickness on the basis of the film mass (+) and with using SEM image of the film cross-section (★) with respect to the deposition time

Fig. 3. Variation of the relative atom content of the LSMO film structure on the $SrTiO_3$ substrate measured by the energy dispersive spectrometer with respect to the time of deposition by magnetron method

Fig. 4. Film thickness dependence of the transmission coefficient of optic radiation of 633 nm in wavelength before (curve *1*) and after heat treatment (*2*)