

ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 53.043 + 538.911 + 006.9

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ

© 2013 г. Д.Е. Николичев,¹ А.В. Боряков,¹ А.Ю. Малышев,² С.Ю. Зубков¹¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского²Нижегородский центр стандартизации и метрологии

nikolitchev@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 10.09.2013

Современные научные подходы к определению характеристик наносистем требуют разработки единых стандартов и методов для унификации выполняемых исследований в области наноиндустрии. Рассмотрены ключевые аспекты метрологического обеспечения современных аналитических методов исследования состава с использованием электронной спектроскопии и геометрической характеристики наноструктур методом атомно-силовой микроскопии. Определены основные проблемы нанометрологии, и предложены пути их решения. Основным результатом работы является аттестация методик измерения геометрических параметров поверхностных наноструктур на основе полупроводников A^3B^5 , A^4 и определение массовой доли элементов в твердых растворах на основе Ge_xSi_{1-x} и в спинтронных наносистемах на основе SiCo и MnAs.

Ключевые слова: наносистемы, нанометрология, аналитика, электронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, методики измерений.

Введение

Интерес к твердотельным системам пониженной размерности вызван в первую очередь возможностью создания на их основе приборов нового поколения со свойствами, недоступными объемным материалам. Это электрические, оптические, магнитные, механические и другие свойства, а также их комбинация. В качестве приборов нового поколения могут выступать, например, транзисторы различных типов, в том числе со спиновым переносом заряда [1–4], светоизлучающие и светодетектирующие устройства [5–8], наномеханические системы [9–11] и пр. Совокупность свойств, проявляющихся в наномасштабе, должна быть исследована для понимания и выбора правильного изменения параметров в сторону улучшения общих характеристик приборов. Таким образом, в идеальном случае возникает устойчивая обратная связь между методами создания наносистем и аналитическими методами, детектирующими параметры структур в целях совершенствования наноструктур нового поколения (рис.).

При уменьшении размеров активных объектов необходимо модернизировать существующие

и развивать новые аналитические методы, улучшая их локальность и чувствительность. Это приводит к тому, что анализируется лишь малый объем материала ($< 10^{-20} \text{ см}^{-3}$), что неизбежно ведет к уменьшению интенсивности аналитического сигнала и увеличению ошибки измерения физической величины. Поэтому актуальной задачей аналитической работы становится развитие метрологии локальных измерительных методов, используемых в диагностике современных микро- и наносистем для получения метрологически выверенных результатов.

Необходимым видится создание современной базы аналитических методов с указанием области применения, без доступа исследователя к которой существует вероятность работы над уже однажды решенной проблемой.

Современное оборудование на сегодняшний день находится в распоряжении научных лабораторий институтов, университетов и центров коллективного пользования, а специалистов в области метрологии в них зачастую нет. Но они есть в центрах стандартизации и метрологии. Даже имея современную экспериментальную базу, научным центрам необходимо наращивать сотрудничество с промышленностью, – это те

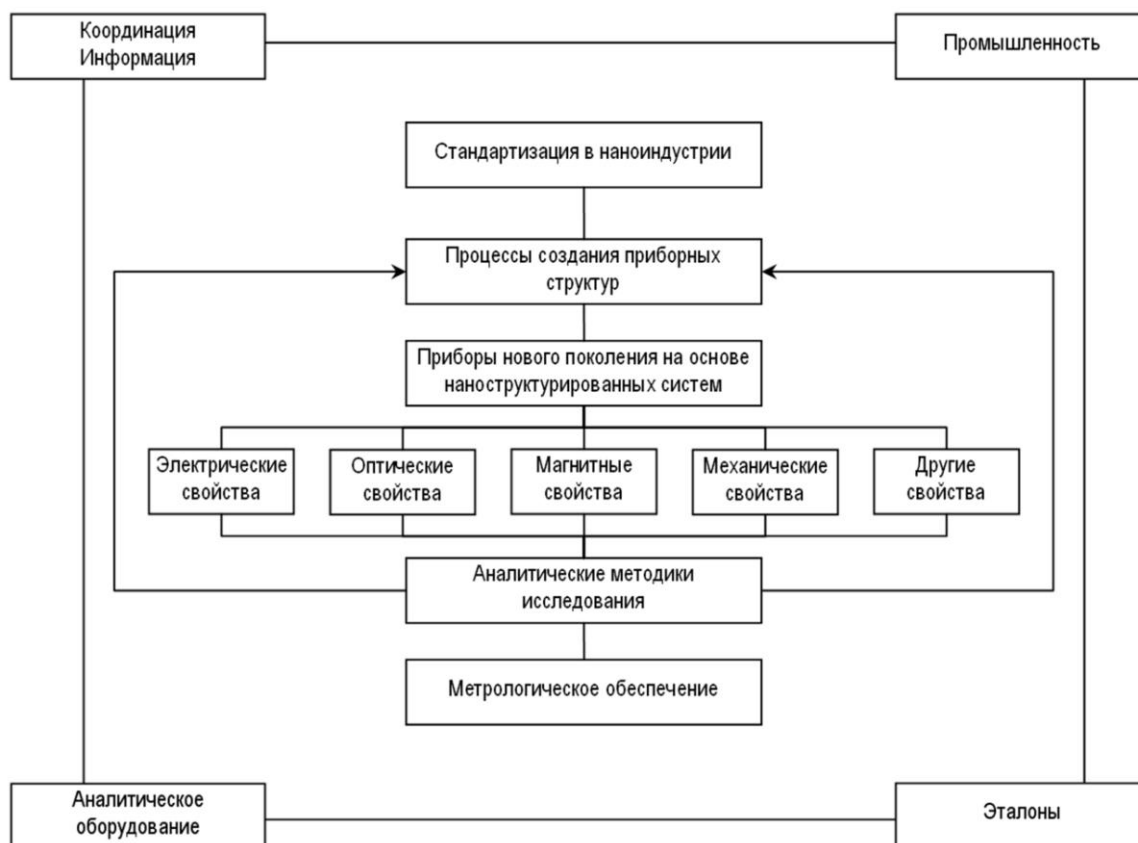


Рис. Схема связей между методами создания, контроля наносистем и метрологическим обеспечением нанотехнологий

связи, которые могут, во-первых, приносить доход и, во-вторых, обеспечивать создание новых приборов на основе проведенных научных исследований. Также необходимо сотрудничество с другими центрами и лабораториями, что, в частности, может позволить проводить межлабораторные сличения. Таким образом, необходима координированная совместная работа научных лабораторий, промышленных предприятий и метрологических центров при обеспечении информацией.

Нельзя не упомянуть еще об одной из серьезных проблем современной нанометрологии и аналитики: зачастую отсутствуют эталоны физических величин, и эта задача также нуждается в комплексном решении. Подходы, которые могут применяться для создания новых эталонов, будут описаны ниже.

Выбор направления

Направление метрологического обеспечения технологий наносистем изначально выбиралось исходя из приоритетных исследований НОЦ «Физика твердотельных наноструктур» (ФТНС) и Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ (НИФТИ) совместно с ФБУ «Нижегородский центр стандартизации и

метрологии». В Физико-техническом институте давно и успешно создаются наносистемы на основе наноструктурированных кристаллов с уникальными свойствами, к которым проявляется большой интерес ввиду возможности создания на их основе устройств нового поколения (светоизлучающих диодов, лазеров и пр.). Материалами являются полупроводники на основе элементов 3-й и 5-й групп (Ga, As, In, P, Sb), а также кремний-германиевые системы на различных типах подложек. Таким образом, было выбрано направление «Метрологическое обеспечение методик исследования наноструктурированных полупроводниковых систем». В рамках его были усовершенствованы технология создания таких наносистем и методы их диагностики, созданы и аттестованы методики измерения их характеристик.

Для изучения морфологии наноструктурированных материалов успешно применяется сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), а для получения информации о составе – методы электронной спектроскопии и микроскопии. При этом устанавливается, на какой длине волны будет эффективно светоизлучающее или детектирующее устройство, т.к. энергия излучения напрямую зависит от размера, состава и структуры активных нанообъектов. В соответ-

ствии с этим были выбраны атомно-силовая микроскопия как основной режим СЗМ, используемый для получения информации о геометрии наноструктур, и метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС) как метод, прошедший наибольшее количество стадий усовершенствований и уменьшения погрешности при выполнении НИР по метрологическому обеспечению НОЦ ФТНС и НИФТИ ННГУ.

Разработка методик измерений

Геометрические параметры нанообъектов. Метод АСМ

Разработка методики измерений геометрических параметров (диаметр/ширина основания и высота) самоорганизованных поверхностных наноструктур на основе полупроводников A^4 и A^3B^5 методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволила выработать единый методологический подход к получению экспериментальных данных с заданной точностью измерений.

Для исследования топографии применялись атомно-силовой микроскоп производства компании NT-MDT Solver Pro-M (сертификат утверждения типа средств измерения №RU.C.37.036.A №19927, номер в государственном реестре средств измерения № 28666-05), со сканером SC110 и универсальной сканирующей головкой Smena-A. Для калибровки АСМ по осям X, Y и Z применялся набор сертифицированных линейных мер TGS_Cert, приобретенных у НТ-МДТ и поверенных во ФГУП «ВНИИМС».

В процессе исследований производился контроль систематической погрешности, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости и повторяемости. Была решена задача совмещения одной и той же области сканирования размером в несколько микрон при смене прибора. Уменьшение воздействия зонда на исследуемую поверхность при многократном сканировании производилось путем использования минимально возможной силы прижатия зонда к образцу, таким образом, отсутствовал дрейф измеряемых геометрических параметров с увеличением числа сканов. Размер сканов выбирался с учетом уменьшения «пиксельной ошибки», среднее значение которой составило 2.5%. Полученные данные позволили определить различные параметры статистической погрешности измерения размеров наноструктур.

Были разработаны и аттестованы следующие методики: «Параметры геометрические поверхностных самоорганизованных наноструктур SiGe. Методика измерения методом атомно-силовой микроскопии» (свидетельство об аттестации №732/01.00269/2011) и «Параметры

геометрические поверхностных самоорганизованных наноструктур на основе полупроводников A^3B^5 . Методика измерения методом атомно-силовой микроскопии» (свидетельство об аттестации №733/01.00269/2011).

Несмотря на то, что в наличии НОЦ находится весь спектр стандартных линейных мер, высоты, латеральных размеров и углов, предлагаемых сейчас производителями, проблема в области измерений геометрических размеров в наномасштабе, связанная с эталонами, остается открытой, т.к. диапазон линейных размеров изучаемых объектов перекрыт существующими мерами не в полном объеме. Например, для калибровки АСМ-микроскопа по высоте имеются меры со значениями высот 20 нм, 100 нм и 500 нм, таким образом, при работе в диапазоне высот, например, 2–10 нм возникают проблемы с калибровкой АСМ-микроскопа.

На сегодняшний день стала очевидной необходимость расширения спектра материалов, для которых существовали бы аттестованные методики СЗМ-измерений. При этом переход к общей для нескольких типов материалов методике, очевидно, будет сопровождаться увеличением количества требований к проведению экспериментов. Помимо ожидаемых проблем с влиянием радиуса закругления зонда на получаемую топографию, ошибок, связанных с работой пьезодвигателей, и других параметров сканирования при проведении предварительных исследований мы столкнулись с проблемами взаимодействия зонда и поверхности, которые в значительной степени проявлялись при многократном сканировании отдельного наноструктура на поверхности, в зависимости от соотношения их твердости.

Проблема влияния конечного радиуса закругления зонда может решаться напрямую выбором зондов с радиусом закругления при вершине много меньше латеральных размеров объекта. Или может быть использован непрямой метод математической обработки полученной топограммы с использованием алгоритма обратной свертки топограммы с моделированной или найденной экспериментально поверхностью зонда. Для уменьшения истирания поверхности и зонда, как показал опыт, нужно было изменять режимы обратной связи СЗМ, которые изначально были выбраны правильно, исходя из инструкции и опыта исследователей.

Выводом является то, что нужно учитывать гораздо больше факторов, определяющих конечный результат. Это означает детальное описание всех процессов, которые влияют на функцию передачи прибора $y = f(x)$, существенно усложняющуюся при многообразии исследуе-

мых материалов со своими собственными свойствами, но при этом будут решаться следующие первостепенные задачи:

– Получение топографии наноструктурированной поверхности твердотельных структур, созданных различными методами, с заданной точностью;

– Тестирование и поверка новых линейных мер нанометрового диапазона;

– Стандартизация в области методов исследования топологии поверхности.

Определение содержания компонентов

Методы электронной спектроскопии для анализа поверхности крайне эффективны при изучении структур с тонкими слоями и квантовыми ямами, выращенными в чистых условиях при использовании различных ростовых технологий. Это подтверждается количеством исследований, проводимых для научных лабораторий и промышленных предприятий Нижегородской области.

Были проведены работы по созданию и аттестации методики определения состава тонких пленок твердых растворов SiGe методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Проблемы аналитических методов анализа состава твердотельных наноструктур и их применения во многом сходны. Основная из них – это отсутствие эталонных образцов. Причем эталонов не чистых веществ, а твердотельных бинарных, тройных соединений с известной концентрацией компонентов в широком диапазоне (от 1 до 99 ат. %). Конечно, проблема вызвана невозможностью изготовить эталонные пробы для всех существующих материалов. Выход из этой ситуации видится в применении независимых методов диагностики для специально созданных эталонов с определенным составом и специальных методов получения эталонов, дающих заведомо известную концентрацию. Поэтому целью работы являлась, в первую очередь, разработка метрологического обеспечения метода ЭОС для понимания дальнейших путей уменьшения погрешности определения концентрации компонентов твердотельных материалов.

Проблема отсутствия эталонов с варьируемой известной концентрацией в широком диапазоне концентраций при разработке методики решалась использованием эталонов чистых веществ – кремния и германия. При этом погрешность определения массовой доли с помощью внешних эталонов составила около 2%, что значительно меньше погрешности ЭОС при экспресс-определении концентрации методом учета эмпирических коэффициентов (факторов относительной чувствительности – ФОЧ), кото-

рый чаще всего встречается в методиках диагностики состава, и ошибка при этом достигает 15–20%.

В качестве объекта были выбраны тонкие (50–100 нм) слои $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ на подложках Si или Ge с массовой долей кремния x , варьирующейся от 0.05 до 0.95 в серии из 5 образцов. Пленки были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на уникальной установке НИФТИ ННГУ. Метод ЭОС был реализован на сверхвысоковакуумном комплексе Omicron Multiprobe RM с использованием двух различных источников электронов и полусферического энергоанализатора. Применение двух источников предполагало снижение погрешности измерений. Для независимого контроля значений концентрации Si и Ge в плёнках применялся метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и результаты ЭОС согласовались с ним.

Как и в случае с аттестацией метода АСМ, в процессе измерений концентрации проводился контроль воспроизводимости, повторяемости, систематической погрешности и внутрिलाбораторной прецизионности результатов измерений. Концентрация кремния и германия находилась с использованием метода внешних эталонов, где в качестве эталонов выступали образцы кремния и германия с содержанием примесей на уровне 10^{12} см^{-3} . Такая степень чистоты достаточна для эталонов в методе ЭОС, т.к. минимальная обнаруживаемая концентрация метода не лучше 10^{19} см^{-3} .

Анализ результатов с использованием метода ФОЧ для дифференцированных оже-спектров дал неточные значения массовых долей, отличающиеся на 15–20%. Однако известно, что использование табличных данных эмпирически полученных ФОЧ зачастую приводит к расхождению в расчетах концентраций, т.к. условия определения ФОЧ и условия конкретного измерения могут различаться.

В результате проделанной работы были разработаны подходы к уменьшению погрешности измерения содержания кремния и германия и определены статистические параметры эксперимента. Была аттестована методика «Слои твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ наноразмерные. Методика измерений массовой доли германия и кремния методом электронной оже-спектрометрии» (свидетельство об аттестации №734/01.00269/2011).

Одновременно с проведением экспериментальных работ для аттестации данной методики проводились эксперименты для создания градуировочной характеристики, которая впоследствии будет использоваться при выращивании структур методом молекулярно-лучевой эпи-

таксии с точно заданной концентрацией кремния и германия. Для этого использовались независимо методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Такой комплексный подход к исследованию содержания кремния и германия в твердых растворах позволяет дополнительно уменьшить погрешность определения концентрации и стандартизировать методы диагностики состава. Все это приводит к решению трех основных задач анализа содержания компонентов в твердотельных наноструктурах:

- Определение концентраций для чистых эпитаксиальных методов;
- Создание стандартных образцов для построения градуировочной характеристики методов поверхностного и объемного анализа состава;
- Стандартизация в области аналитических методов исследования состава.

Направление развитие нанометрологии

Развитие метрологического обеспечения НОЦ планируется вести также в направлении создания эталонных образцов. Причем крайне желательно, чтобы их «эталонность» была заключена в неизменяемых с точки зрения физики характеристиках. Например, эталонными для калибровки состава могут считаться различные чистые кристаллы с совершенной стехиометрией. На данный момент выполняются НИР по исследованию состава структур спинтроники на основе арсенида галлия, в которых присутствуют слои, легированные индием или марганцем. Эталонными образцами служат стехиометрический арсенид галлия, кристаллы галлий-марганца и арсенида марганца. Концентрацию индия в тонких слоях можно независимо рассчитывать из положения линии от квантовой ямы InGaAs на спектрах фотолюминесценции. В планах также разработка тестовых структур с использованием методов ионной имплантации, которые, как известно, позволяют точно дозировать количество ионов, и, измеряя концентрацию в ионно-имплантированном слое, становится возможно получать полные градуировочные характеристики.

Приведем пример разработки специализированных методик совместно с созданием эталонных образцов. Для определения разрешения методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей оже-микроскопии (СОМ) был специально спроектирован ряд тестовых образцов. Методом фотолитографии с плазменным травлением были сформированы ромбические тестовые объекты с размерами, изменяющимися от 10 нм вблизи вершины ром-

ба до нескольких микрон в широкой его части. Главной особенностью такой структуры является то, что материал ромба отличен от материала подложки. При этом оказывается возможно получать карту распределения элемента, из которого состоит ромб, по поверхности структуры. Было определено, что разрешение методов РЭМ и СОМ существенно зависит от материала тестового образца: в случае металлических тестов оно составило 20–30 нм, а в случае полупроводниковых объектов разрешение ухудшалось до 50–80 нм вследствие наличия нестационарной электростатической зарядки поверхности. На реальных структурах полученные данные были подтверждены. В качестве «металлической» реальной структуры выступала система с частицами хрома на границах зерен меди, а «полупроводниковой» – поверхностные самоорганизованные nanoостровки германия на кремнии.

Понимая важность работ в сфере обеспечения метрологического контроля испытательных лабораторий, центр ФТНС как центр, аккредитованный (РОСС RU.0001.518849) на техническую компетентность для проведения аналитических работ в области измерений геометрических параметров гетеронаносистем в нанометровом масштабе и определения состава и свойств твердотельных структур, продолжает работу по разработке и аттестации новых методик в рамках различных научных проектов. На данный момент завершена разработка двух методик – «Методика измерений массовой доли марганца и мышьяка в наноразмерных слоях MnAs методом электронной оже-спектрометрии» и «Методика измерений массовой доли кремния и кобальта в наноразмерных слоях SiCo методом электронной оже-спектрометрии». Важность этого направления подтверждается уникальными результатами, которые были достигнуты научными группами НИФТИ ННГУ в области создания наноразмерных систем спинтроники на основе разбавленных магнитных полупроводников SiCo и GaMnAs. Комплект документов отправлен в ФБУ «Нижегородский ЦСМ» для проведения метрологической экспертизы и аттестации методик с внесением их в государственный реестр.

Заключение

Результатом работы стала аттестация трех методик: измерения геометрических параметров поверхностных nanoостровок на основе полупроводников A^3B^5 , A^4 и определения массовой доли элементов в твердых растворах на основе Ge_xSi_{1-x} . Также разработаны и направлены на аттестацию две методики измерения массовой

доли в спинтронных наносистемах на основе SiCo и MnAs. Это в дальнейшем позволит расширить область аккредитации НОЦ «Физика твердотельных наноструктур», ведущего работы в качестве испытательного центра в рамках создания и изучения свойств наносистем, повысить уровень проводимых исследований и обеспечить точность получаемых результатов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0818.

Список литературы

1. Spin electronics – a review / Gregg J.F., Petej I., Jouguelet E., Dennis C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 18. P. R121–R155.
2. Holub M., Bhattacharya P. Spin-polarized light-emitting diodes and lasers // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 11. P. R179–R203.
3. Concepts in spin electronics / Ed. S. Maekawa. N.Y.: Oxford University Press, 2006. 93 p.
4. Schmidt G. Concepts for spin injection into semiconductors – a review // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 7. P. R107–R122.
5. Pavesi L. Will silicon be the photonic material of the third millenium? // J. Phys. Cond. Mat. 2003. V. 15. P. R1169–R1196.
6. Masini G., Colace L., Assanto G. Si based optoelectronics for communications // Mat. Sci. Eng. B. 2002. V. 89. P. 2–9.
7. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Обзор // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.
8. Белов А.И., Михайлов А.Н., Николичев Д.Е. и др. Формирование и «белая» фотолуминесценция нанокластеров в пленках SiO₂, имплантированных ионами углерода // ФТП. 2010. Т. 44. № 11. С. 1498–1503.
9. MEMS: The maturing of a new technology / Pottenger M., Eyre B., Kruglick E., Lin G. // Solid State Technology. 1997. P. 89–96.
10. Sontheimer A. Digital Micromirror Device (DMD) Hinge Memory Lifetime Reliability Modeling // Proceedings of International Reliability Physics Symposium. 2002. P. 118–121.
11. Яновский Ю.Г., Григорьев Ф.В., Никитина Е.А. и др. Наномеханические свойства нанокластеров полимерных композитов // Физическая мезомеханика. 2008. Т. 13. № 3. С. 61.

METROLOGICAL ASSURANCE OF ANALYTICAL RESEARCH METHODS TO STUDY SOLID-STATE NANOSYSTEMS

D.E. Nikolichev, A.V. Boryakov, A.Yu. Malyshev, S.Yu. Zubkov

Modern scientific approaches to determine nanosystem parameters require the development of common standards and methods for unifying research in the field of nanoindustry. The article considers key aspects of metrological assurance of modern analytical techniques to study chemical composition by electron spectroscopy and perform geometric characterization of nanostructures by atomic force microscopy. The main problems of nanometrology are defined and their solutions are proposed. The basic result of the work is the attestation of geometrical parameters measurement techniques of surface nanoislands on the basis of A³B⁵, A⁴ semiconductors and the determination of element mass fractions in Ge_xSi_{1-x} solid solutions and in SiCo and MnAs spintron nanosystems.

Keywords: nanosystems, nanometrology, analytics, electron spectroscopy, atomic force microscopy, measurement techniques.