

# Измерение толщины блочных пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии с применением избирательного химического травления

© Е.В. Демидов, В.А. Комаров, А.Н. Крушельницкий, А.В. Суслов

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: demidov\_evg@mail.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

С использованием атомно-силовой микроскопии и избирательного химического травления предложен способ измерения толщины блочных пленок. Предложенный способ апробирован для тонких пленок висмута на слюде, полученных методом термического испарения в вакууме.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44631.17

## 1. Введение

В настоящее время в связи с бурным развитием нанотехнологий активно ведутся исследования тонких и ультратонких пленок различных веществ. В связи с этим актуальной является задача измерения толщины подобных пленок. На современном этапе развития физики полуметаллов и узкозонных полупроводников эта задача является особо актуальной для тонких пленок висмута и твердого раствора висмут–сурьма. Эта актуальность обусловлена размерной зависимостью эффектов, исследования которых активно ведутся в настоящее время на низкоразмерных структурах системы висмут–сурьма: квантовый размерный эффект, переход полуметалл–полупроводник, увеличение термоэлектрической эффективности в тонкой пленке, состояние топологического изолятора и др. [1–9].

В настоящее время существует большое количество методов определения толщины пленок: эллипсометрические и интерференционные методы, рентгеновский дифракционный метод, метод, основанный на резерфордском обратном рассеянии ионов, методы определения толщины на основе энергетических спектров отраженных электронов, кварцевые измерители толщины тонких пленок и т.д. Все эти методы имеют свои ограничения, поэтому, несмотря на широкий спектр существующих методик, поиск новых способов определения толщины ультратонких и тонких пленок продолжается [10].

Наиболее универсальным методом измерения размеров в наномасштабе является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Однако для измерения толщины тонкой пленки данным методом требуется наличие резкой ступеньки на границе пленка–подложка. При этом очень часто в процессе создания тонкой пленки резкая ступенька не формируется, а формируется переходная область размером десятки или сотни микрометров, что существенно ограничивает применение АСМ для измерения толщины таких пленок.

В рамках данной работы предложен и апробирован способ измерения толщины пленок висмута, совмещаю-

щий в себе атомно-силовую микроскопию и избирательное химическое травление.

## 2. Методика эксперимента

Пленки висмута получались методом термического испарения в вакууме ( $10^{-8}$  мм рт.ст.). В качестве подложки использовались монокристаллические пластины из слюды (мусковит). Температура подложки составляла  $140^{\circ}\text{C}$ , скорость напыления  $1\text{--}5 \text{ \AA}/\text{с}$ . Сразу после напыления пленки непосредственно в камере получения проводится ее отжиг при температуре  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 60 мин. Толщина пленок составляла  $15\text{--}400$  нм. Для задания скорости напыления и толщины пленок в процессе получения в вакуумной камере использовался кварцевый измеритель толщины SQM-160 INFICON.

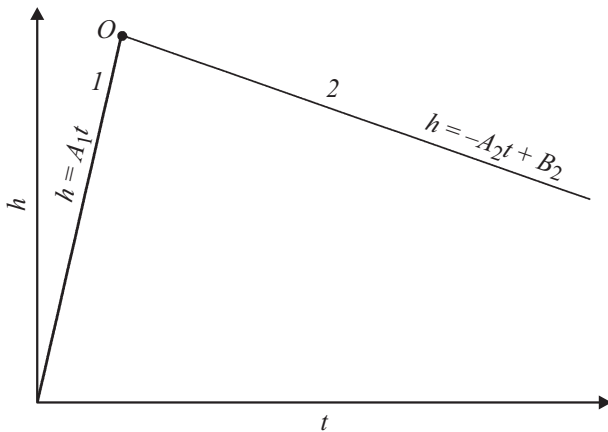
В качестве травителя использовалась смесь азотной и уксусной кислот в соотношении  $1:200$  (по объему).

Для исследования рельефа травления использовался атомно-силовой микроскоп Solver P47–Pro производства NT-MDT. Исследование проводилось в контактном режиме. С целью контроля получаемых результатов независимым методом определение толщины пленок толщиной больше  $100$  нм проводилось на интерферометре Линника.

## 3. Результаты работы

### 3.1. Описание предлагаемого метода

Отличительной особенностью структуры большинства тонких пленок кристаллических веществ, в том числе пленок висмута, является наличие границ кристаллитов. При этом для многих веществ известны избирательные травители, скорость травления которыми дефектных участков образца существенно выше, чем совершенного кристалла. В качестве примера такого травителя для висмута можно привести смесь азотной и уксусной кислот [11,12]. Используя метод АСМ, можно выявить



**Рис. 1.** Расчетная зависимость глубины протравленной границы кристаллита ( $h$ ) относительно поверхности пленки от времени травления  $t$ .

временную зависимость глубины протравливания границы кристаллита относительно поверхности пленки и уменьшения ступеньки пленка–подложка, образовавшейся в месте границы кристаллита при протравливании ее на всю толщину пленки. В случае линейности процесса травления границы кристаллита и основного кристалла АСМ исследование процесса травления позволит определить скорость травления границы кристаллита ( $v_1$ ) и совершенного кристалла ( $v_2$ ), что в свою очередь позволит на основе полученных временных зависимостей рассчитать толщину пленки.

Поясним выше сказанное с помощью рис. 1. На рисунке представлена расчетная зависимость глубины границы кристаллита ( $h$ ), измеренной АСМ после избирательного химического травления пленки, от времени  $t$ . Зависимость будет иметь такой характер в случае  $v_1 = \text{const}$ ,  $v_2 = \text{const}$  и  $v_1 > v_2$ . Точка  $O$  соответствует времени  $t'$ , когда граница кристаллита протравила на всю толщину пленки до подложки. Прямая 1 представляет собой уравнение вида  $h = A_1 t$  (для  $t \leq t'$ ), а прямая 2 — уравнение вида  $h = -A_2 t + B_2$  (для  $t \geq t'$ ), где  $A_1 = v_1 - v_2$ ,  $A_2 = v_2$ ,  $B_2$  — толщина пленки.

Наиболее простой и предпочтительной с точки зрения реализации является ситуация, когда  $v_1 \gg v_2$ . В этом случае достаточно протравить границу кристаллита до точки  $O$  и измерить толщину пленки методом АСМ. В случае, если значения скоростей  $v_1$  и  $v_2$  не сильно отличаются, можно внести корректировку в измерение высоты в точке  $O$  на основе известной скорости  $v_2$  и проконтролировать полученный результат, определив толщину пленки, исходя из коэффициента  $B_2$  прямой 2.

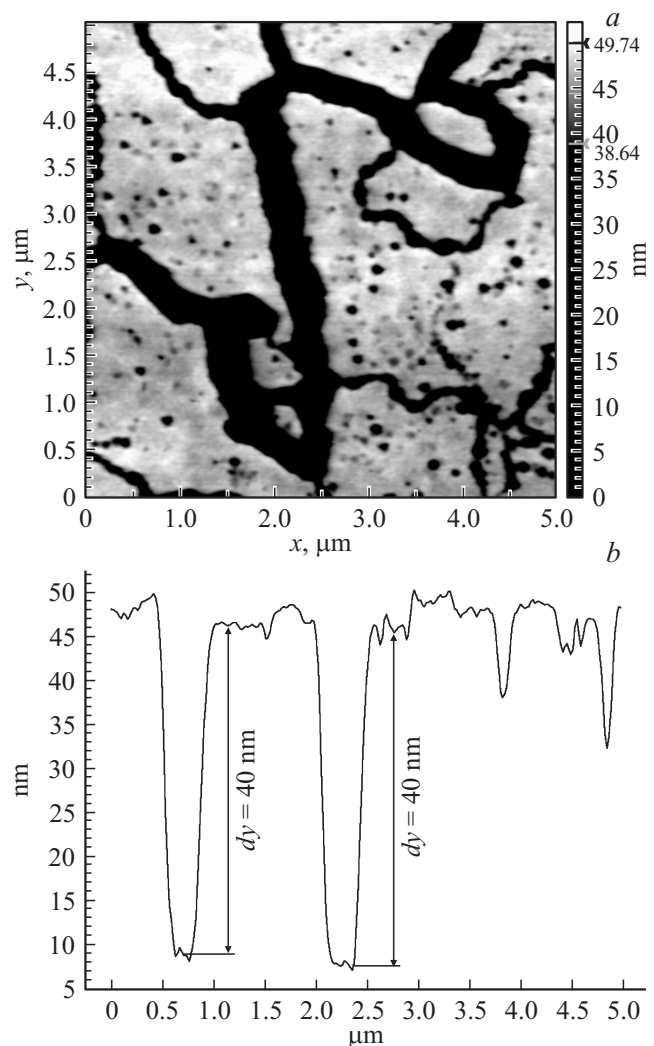
### 3.2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2, *a* представлено АСМ изображение протравленной пленки висмута на слюдяной подложке. Травление производилось в течение 10 с. На рисунке отчетливо

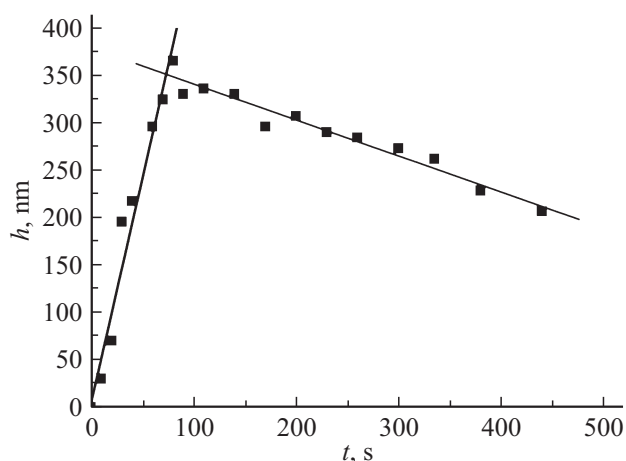
просматриваются границы блоков, что указывает на большую скорость травления границ кристаллитов, по сравнению с самой пленкой. Из  $z$ -профиля строчки АСМ изображения, представленного на рис. 2, *b*, видно, что травление границы кристаллита произведено на всю толщину пленки.

С целью экспериментальной проверки предложенного подхода для тонких пленок висмута и определения скоростей  $v_1$  и  $v_2$  проведено исследование рельефа травления пленки висмута толщиной 400 нм в зависимости от времени травления. На рис. 3 приведена полученная экспериментальная зависимость высоты ступеньки пленка–подложка, измеренная на АСМ, от времени травления.

Видно хорошее совпадение экспериментальной зависимости с расчетной, представленной на рис. 1. Определена скорость травления границы кристаллита  $v_1 = 5.1$  нм/с и скорость стравливания поверхности пленки  $v_2 = 0.38$  нм/с. Скорость травления границы кристаллита примерно на порядок больше скорости трав-



**Рис. 2.** АСМ исследование протравленной пленки висмута на слюдяной подложке: *a* — АСМ изображение, *b* —  $z$ -рельеф строчки для  $y \approx 2$  мкм.



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость глубины протравленной границы кристаллита ( $h$ ) относительно поверхности пленки висмута от времени травления  $t$ .

ления поверхности пленки. Решая уравнения  $h = A_1 t$  и  $h = -A_2 t + B_2$  для точки  $O$  (рис. 1) и вводя коэффициент  $k = v_2/v_1$  легко найти выражение для расчета толщины пленки  $B_2$ :

$$B_2 = h_0 \frac{1}{1 - k},$$

где  $h_0$  — высота ступеньки в точке  $O$ , измеренная АСМ.

Для пленки висмута  $k = 0.07 \ll 1$ , поэтому для ультратонких пленок висмута можно считать  $B_2 \approx h_0$ .

#### 4. Заключение

Разработан новый способ измерения толщины тонких и ультратонких пленок, совмещающий в себе атомно-силовую микроскопию и избирательное химическое травление. Метод успешно апробирован для пленок висмута на слюде.

Недостатком предлагаемого метода является его разрушающий характер. Этот недостаток легко компенсируется изготовлением в одном технологическом процессе нескольких эквивалентных тонких пленок для их исследования, что в случае вакуумного напыления не представляет большого труда. Несомненным же преимуществом предлагаемого способа является высокая точность определения  $z$ -компоненты нанорельефа методом атомно-силовой микроскопии и соответственно высокая точность определения толщины ультратонких пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-32-00313, и Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.

#### Список литературы

- [1] S. Tang, M.S. Dresselhaus. *J. Mater. Chem. C*, **24**, 4710 (2014).
- [2] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Nature*, **452**, 970 (2008).
- [3] M.Z. Hasan, C.L. Kane. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 3045 (2010).
- [4] P. Wei, J. Yang, L. Guo, S. Wang, L. Wu, X. Xu, W. Zhao, Q. Zhang, W. Zhang, M.S. Dresselhaus, J. Yang. *Adv. Functional Mater.*, **26** (29), 5360 (2016).
- [5] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, M.S. Dresselhaus. *Microelectronics J.*, **40**, 728 (2009).
- [6] Y.M. Lin, S.B. Cronin, J.Y. Ying, M.S. Dresselhaus, J.P. Heremans. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3944 (2000).
- [7] Y.M. Lin, O. Rabin, S.B. Cronin, J.Y. Ying, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2403 (2002).
- [8] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **2011** (2), 81 (2011).
- [9] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова. *ФТТ*, **58**, 605 (2016).
- [10] С.Ю. Купреенко, Н.А. Орликовский, Э.И. Рау, А.М. Тагаченков, А.А. Татарищев. *ЖТФ*, **85** (10), 101 (2015).
- [11] Ю.П. Пшеничников. *Выявление тонкой структуры кристаллов*. Справочник (М., Металлургия, 1974) с. 126.
- [12] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *ФТТ*, **50**, 1312 (2008).

Редактор Г.А. Оганесян

#### The thickness measurement of the bismuth films with block structure by atomic force microscopy with the help of selective chemical etching

*E.V. Demidov, V.A. Komarov, A.N. Krushelnitskii, A.V. Suslov*

Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg, Russia

**Abstract** We proposed method of measuring thickness of the films with block structure using atomic force microscopy and selective chemical etching. This method was tested for thin bismuth films on mica obtained with the help of thermal evaporation in vacuum.