

Применение просвечивающей электронной микроскопии для исследования функционального нанoeлементa

© К.Е. Приходько,^{1,2} М.М. Дементьева¹

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия
e-mail: prihodko_ke@nrcki.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2023 г.

Принято к публикации 6 апреля 2023 г.

С использованием зондового метода сфокусированного ионного пучка был вырезан образец поперечного среза единичного функционального элемента микронных размеров — элемента индуктивности, изготовленного из сверхпроводящего нанопровода, для проведения ПРЭМ (просвечивающая растровая электронная микроскопия) и ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) исследований. Применение аналитических методов ПЭМ позволило получить точные данные о геометрических параметрах сечения нанопровода, фазовом и элементном составе сверхпроводящего материала элемента, а также о концентрации свободных электронов на уровне Ферми.

Ключевые слова: просвечивающая растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, тонкие сверхпроводящие пленки NbN, криогенный элемент индуктивности; спектроскопия энергетических потерь энергии электронов.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55769.67-23

Введение

Развитие современных технологий неразрывно связано с разработкой новых функциональных элементов, многие из которых являются наноразмерными, что определяет их уникальные свойства. Примером могут служить массивы наноразмерных магнитных элементов — паттернированные среды для сверхплотной записи информации [1]; фотонные кристаллы на основе упорядоченных массивов квантовых точек [2]; наноразмерные элементы полупроводниковой электроники и разрабатываемые новые элементы криогенной электроники [3]; оптические однофотонные детекторы на основе сверхпроводящих нанопроводников [4]; элементы с применением джозефсоновских переходов [5]; биологические датчики отдельных молекул и многие другие.

Отличительной особенностью таких структур является диапазон размеров элементов, а также топология расположения элементов, определяющая функциональные характеристики устройств. Важной характеристикой элементов является их атомный состав, геометрические размеры, а также кристаллическая структура. Создание функциональных устройств невозможно без контроля соответствия данных параметров созданных элементов.

Универсальным экспериментальным методом исследования микроструктуры и атомного состава материалов является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), которая может быть использована как в режиме широкого параллельного пучка (ПЭМ) для изучения атомной структуры по картинам прямого атомного раз-

решения, так и в режиме сфокусированного пучка — просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), позволяющей получать информацию от наноразмерных элементов микроструктуры с локальностью, соответствующей диаметру электронного зонда (в нашем случае ~ 0.14 nm) [6].

Для вырезки образца (тонкой ламели) непосредственно из изучаемого наноразмерного элемента микроструктуры необходимо использовать методику сфокусированного ионного пучка (FIB). Классические методики изготовления тонких ламелей для ПЭМ исследований в виде поперечных срезов из массивных образцов были разработаны как для традиционных растровых микроскопов, использующих только ионный пучок (применяются ионы Ga, He, Kr), так и для более современных установок, где одновременно используются ионный и электронный пучки [7]. Последние двухлучевые системы наиболее предпочтительны, поскольку в таких приборах реализовано два основных преимущества, позволяющих получать наилучшее качество ПЭМ образцов: возможность наблюдения степени прозрачности ламели во вторичных электронах в режиме реального времени (путем сканирования ламели электронным пучком в направлении, перпендикулярном направлению утонения) в процессе окончательной ионной полировки, а также возможность проведения осаждения защитных слоев с использованием только электронного пучка, что минимизирует энергию атомов осаждаемого вещества после взаимодействия молекул газового прекурсора с электронами пучка. В последнее время техника изготов-

ления образцов с использованием двухлучевых систем была настолько усовершенствована, что был разработан метод вырезки тонкой ПЭМ ламели не только в традиционном поперечном направлении, но и параллельно поверхности [8,9], в том числе для изучения минералов, например, редких метеоритов с Марса [10]. Активно применяется методика вырезки ламелей для ПЭМ исследований биологических объектов в замороженном состоянии [11].

Нитрид ниобия является привлекательным сверхпроводящим материалом в связи со своей высокой технологичностью, стабильностью и высокой температурой сверхпроводящего перехода (~ 16 К в массивном образце). Аналитические исследования микроструктуры пленок нитрида ниобия проводились путем изготовления поперечных сечений классическим методом, включающим склейку стопки пластин, вклейку стопки в металлическую трубку, вырезку тонкого кольца, механическую полировку с торцов и последующее утонение широким пучком ионов Ag в центре до уровня прозрачности для электронов [12,13]. Такой традиционный метод создания поперечного сечения образца подходит только для исследования сплошных пленок, поскольку невозможно точно указать место, в котором будет сформирована прозрачная для электронов тонкая область изучаемого материала.

В настоящей работе рассмотрены особенности подготовки образцов поперечных срезов для изучения единичного микрообъекта методом FIB. Продемонстрировано изучение микроструктуры и состава материала нанозлемента методами ПРЭМ и ПЭМ наиболее эффективной методикой анализа спектров энергетических потерь электронов (СХПЭЭ) и анализа картин прямого атомного разрешения на примере изучения наноразмерного сверхпроводящего индуктивного элемента криогенных устройств.

1. Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран наноразмерный индуктивный элемент на основе сверхпроводящего нанопровода, использующийся в криогенных электронных схемах [3]. Для создания такого функционального элемента применяется длинный сверхпроводящий провод и присущая ему кинетическая индуктивность, которая зависит от ширины нанопровода и прямо пропорциональна его длине. Длинный сверхпроводящий нанопровод создавался методом электронной литографии и последующего плазмохимического травления из сплошной пленки NbN толщиной 8 nm на подложке из окисленного кремния.

Образцы поперечных срезов для проведения микроструктурных исследований изготавливались методом FIB на установке „Helios Nanolab 650“ при энергии ионов Ga на этапе предварительной вырезки 30 keV, на этапе окончательной полировки 2 keV.

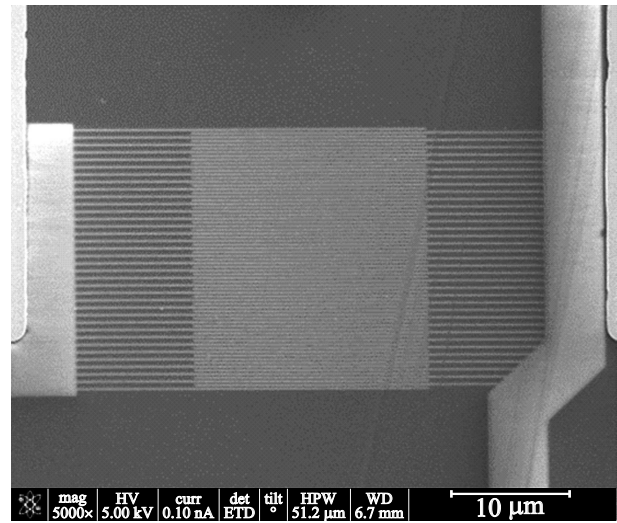


Рис. 1. Исследуемый индуктивный элемент из NbN — длинный нанопровод, уложенный в структуру меандра для минимизации занимаемой площади. Хорошие диэлектрические свойства подложки после формирования нанопровода путем травления промежутков позволяют визуализировать сверхтонкий проводящий нанопровод в растровом микроскопе за счет большой разницы в коэффициенте эмиссии вторичных электронов.

Микроструктура функционального индуктивного элемента, размер которого составлял $\sim 20 \times 20 \mu\text{m}$, изучалась на образце поперечного среза, изготовленного методом FIB — ламель вырезалась по центру структуры перпендикулярно нанопроводам на рис. 1.

При создании функциональных элементов малого размера обычно используются различные литографические методики (электронная, ионная, рентгеновская литография, а также нанопечать литография и т.п.), которые позволяют создавать заданную геометрию элемента в требуемом месте подложки. Однако единичный характер и малые размеры такого элемента не позволяют применение стандартных методик изготовления поперечных срезов, предназначенных для массивных образцов (пленок большой площади), поскольку они не позволяют локализовать образование прозрачного для электронов участка образца точно в пределах изучаемого объекта. Поэтому возникает необходимость использования методов изготовления поперечных срезов, позволяющих прецизионно позиционировать место вырезки тонких ламелей непосредственно из исследуемого элемента малых размеров.

Для этой цели требуется использование установки FIB, которая позволяет одновременно визуализировать структуру поверхности во вторичных электронах путем ее сканирования сфокусированным электронным лучом, а также производить прецизионное травление поверхности с помощью сфокусированного пучка ионов галлия.

Важным этапом вырезки ламели для проведения исследований наноструктурированного образца, изготов-

ленного из тонкопленочного материала, является предварительная защита поверхности перед началом вырезки. Обычно такая защита производится путем осаждения на поверхность слоя платины с использованием специального органо-металлического газа, разложение которого инициировано воздействием электронного пучка. Важным аспектом осаждения защитного слоя является обязательное использование электронного пучка для осаждения первых защитных слоев непосредственно на поверхность образца, несмотря на низкую скорость осаждения. Только после создания такого первого защитного слоя, возможно применение осаждения под действием ионного пучка, обеспечивающего большую скорость осаждения. Неоднократно наблюдались эффекты искажения микроструктуры и состава тонких поверхностных функциональных слоев при использовании методики создания защитного слоя сразу под действием ионного пучка. Это обусловлено значительными передаваемыми энергиями атомам осаждаемого металла со стороны пучка ионов галлия с энергией 30 keV.

Исследования микроструктуры проводились на просвечивающем электронном микроскопе „Titan 80-300ST“ при энергии электронов 200 keV с использованием спектрометра энергетических потерь электронов „GIF-2003“.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны темнопольные изображения микроструктуры, полученные в режиме трансмиссионного сканирования (ПРЭМ). Сверху виден слой защитной платины, нанесенной в процессе вырезки ламели методом FIB. Отчетливо проявляется z-контраст, яркие области обогащены тяжелыми элементами, которые в данном случае соответствуют атомам ниобия. По анало-

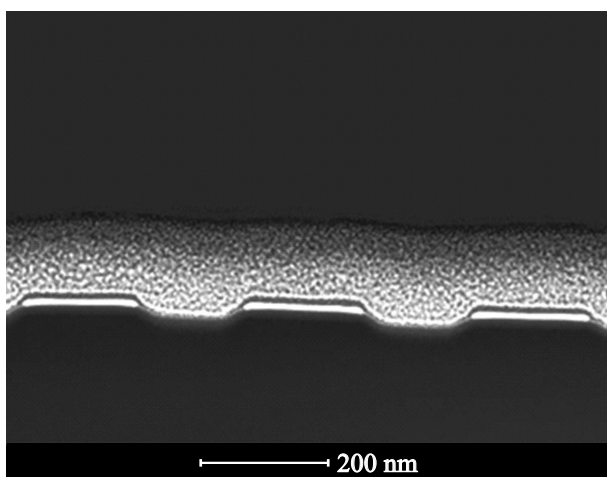


Рис. 2. Темнопольное изображение в просвечивающем растровом режиме, снятого в детекторе электронов, рассеянных на большие углы, поперечного среза исследуемого индуктивного элемента. Зависимость контраста от атомного номера элемента выявляет присутствие тяжелых атомов (Nb) в материале сверхпроводящего нанопровода.

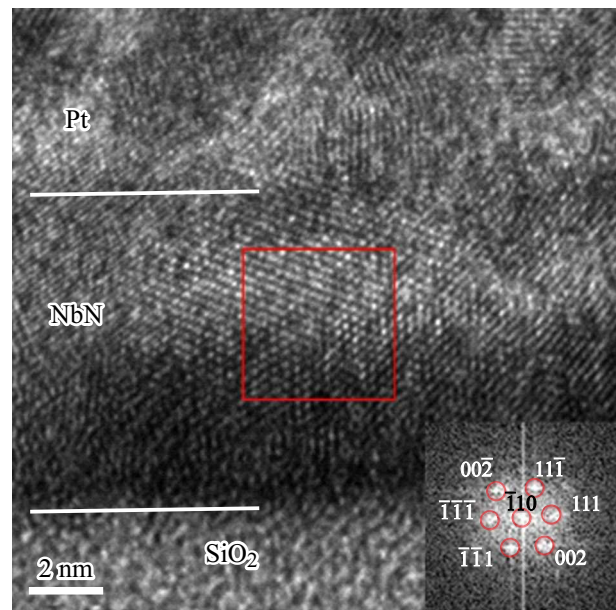


Рис. 3. Изображение атомной структуры исследуемого элемента индуктивности (кубический нитрид ниобия NbN) в просвечивающем режиме. Картина преобразования Фурье (вставка).

гичному изображению при большем увеличении была определена средняя ширина нанопровода (142 ± 6 nm), а также период структуры (212 ± 8 nm) и характерный разброс этих параметров по большому числу сечений нанопроводов, поскольку ламель содержит сечения всех нанопроводов, входящих в элемент индуктивности. Таким образом, ПРЭМ изображения позволяют точно измерить геометрические параметры элемента индуктивности, определяющие его характеристики.

Изображения материала нанопровода с прямым атомным разрешением (рис. 3) позволили определить фазовый состав зерен материала нанопровода. Использование преобразования Фурье от выбранной области, показанной на рис. 3, выявили элементы симметрии структуры материала нанопровода, идентифицированные к кубической сингонии Fm-3m с параметром кристаллической решетки 0.439 nm, что соответствует кристаллической фазе NbN, характерной [14] для использованного метода нанесения тонкого слоя нитрида ниобия методом катодного распыления [15].

Дополнительным подтверждением правильности проведенной идентификации фазового состава сверхпроводящего поликристаллического материала элемента индуктивности послужил проведенный элементный анализ наноразмерных зерен, выполненный методом относительных атомных концентраций [6] по анализу спектров характеристических энергетических потерь электронов (СХЭПЭ), показанных на рис. 4. На рис. 4 (кривая 1) показан типичный спектр потерь энергии электронов после вычитания фона для $M_{4,5}$ линии ниобия, а также после вычитания фона для K линии азота (кривая 2).

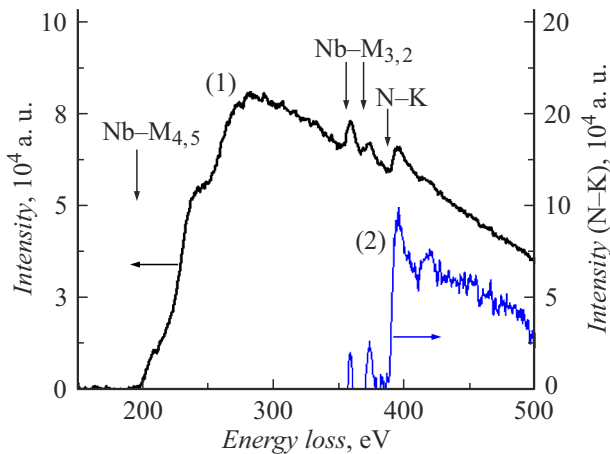


Рис. 4. Спектры характеристических энергетических потерь электронов (СХЭПЭ) от материала нанопровода после вычитания фона: 1 — для $M_{4,5}$ линии ниобия; 2 — для K линии азота.

В результате подсчета площадей для линий Nb и N на участках спектра после краев поглощения с учетом соответствующих сечений процессов неупругого рассеяния [6], были получены атомные концентрации элементов Nb (50 at.%) и N (50 at.%) в составе сверхпроводящего элемента индуктивности, что полностью соответствует выполненному фазовому анализу картин преобразований Фурье от изображений с прямым атомным разрешением. Экспериментальное измерение атомных концентраций элементов имеет важное значение в качестве дополнительного подтверждения правильности результатов фазового анализа, поскольку последний показывает лишь наличие определенных элементов симметрии изучаемого кристалла и не может служить единственным аргументом, обосновывающим выбор конкретной известной кристаллической фазы, даже если наблюдается хорошее соответствие расчетной дифракционной картины от этой кристаллической фазы и экспериментальной картины преобразования Фурье от выбранного участка изображения с атомным разрешением.

Аналитические методики растровой электронной микроскопии с применением анализа спектров энергетических потерь электронов [16] позволили определить концентрацию свободных электронов на уровне Ферми в материале нанопровода на основании анализа спектров потерь энергии в области возбуждения плазменных колебаний.

В рамках модели Друде концентрация свободных электронов n_e на уровне Ферми связана с энергией коллективных плазменных колебаний E_p электронов соотношением

$$n_e = \varepsilon_0 m_e \left(\frac{E_p}{\hbar e} \right)^2, \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка, e — заряд электрона, m_e — масса электрона.

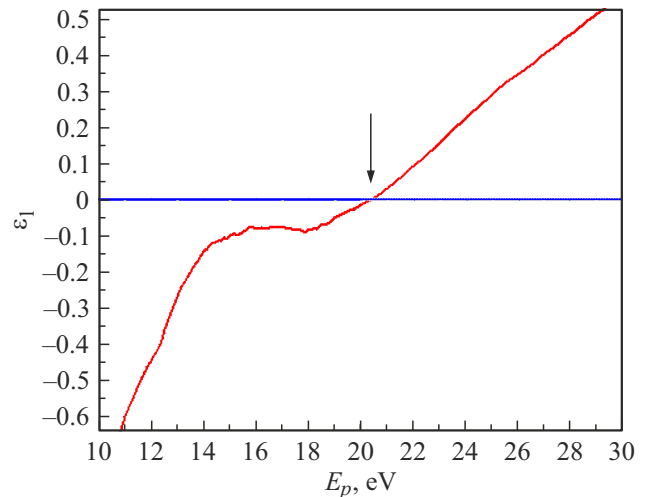


Рис. 5. Зависимость поляризуемости материала нанопровода ε_1 от энергии.

Исходный спектр энергетических потерь сначала подвергается процедуре деконволюции для исключения влияния многократного рассеяния, затем преобразованию Крамерса–Кронига, в результате которого выявляется зависимость действительной части комплексной диэлектрической функции отклика электронной подсистемы материала нанопровода ε_1 (поляризуемости) на внешнее возбуждение в зависимости от энергии (рис. 5). Резонансному пику функции энергетических потерь E_p соответствует значение ε_1 близкое к нулю. Для материала NbN резонансное значение энергии E_p (обозначено стрелкой на рис. 5) соответствует 20.4 eV соответственно полученное значение плотности свободных электронов на уровне Ферми, вычисленное по формуле (1), составляет $3 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$.

Выводы

С помощью сканирующей методики сфокусированного ионного пучка и аналитических методов ПЭМ продемонстрирована возможность экспериментальной характеристики различных параметров единичного микроразмерного nano-структурированного устройства — криогенного элемента индуктивности в виде длинного нанопровода, созданного из тонкой пленки нитрида ниобия стандартными методами электронной литографии и плазмохимического травления. На образцах поперечных срезов измерены геометрические параметры сечения тонкого сверхпроводящего нанопровода, фазовый и элементный состав материала нанопровода, а также измерена концентрация свободных электронов на уровне Ферми с использованием анализа спектров энергетических потерь энергии электронов в области возбуждения плазменных колебаний.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Л. Столярову, Е.Д. Ольшанскому, В.Н. Мисько, Д.А. Гончаровой, Е.М. Малиевой за изготовление тонких пленок нитрида ниобия и наноструктур, а также Л.В. Кутузову за изготовление образцов поперечных срезов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B.A. Gurovich, K.E. Prikhodko, E.A. Kuleshova, A.Yu Yakubovsky, E.Z. Meilikhov, M.G. Mosthenko. *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 3060 (2010). DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.05.029
- [2] W.H. Chang, W.Y. Chen, H.S. Chang, Tung-Po Hsieh, Jen-Inn Chyi, Tzu-Min Hsu. *Phys. Rev. Lett.*, **96** (11), 3 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.117401
- [3] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько, Л.В. Кутузов, Б.В. Гончаров, Д.А. Комаров, Е.М. Малиева. *ФТТ*, **64** (10), 1390 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55769.67-23
[B.A. Gurovich, K.E. Prikhodko, L.V. Kutuzov, B.V. Goncharov, D.A. Komarov, E.M. Malieva. *Physics of the Solid State*, **64** (10), 1373 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54221.47HH]
- [4] G. Goltsman, A. Korneev, V. Izbenko, K. Smirnov, P. Kouminov, B. Voronov, N. Kaurova, A. Verevkin, J. Zhang, A. Pearlman, W. Slysz, R. Sobolewski. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, **520** (1–3), 527 (2004). DOI: 10.1016/j.nima.2003.11.305
- [5] K.K. Likharev. *Phys. C Supercond. Its Appl.*, **482**, 6 (2012). DOI: 10.1016/j.physc.2012.05.016
- [6] D.B. Williams, C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer, 2009), DOI: 10.1007/978-1-61779-415-5_23
- [7] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie. *Micron.*, **30** (3), 197 (1999). DOI: 10.1016/S0968-4328(99)00005-0
- [8] C. Li, G. Habler, L.C. Baldwin, R. Abart. *Ultramicroscopy*, **184**, 310 (2018). DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.09.011
- [9] M.B. Ward, N.A. Porter, P. Sinha, R. Brydson, C.H. Marrows. *J. Phys. Conf. Ser.* **522**, 012044 (2014). DOI: 10.1088/1742-6596/522/1/012044
- [10] A. Abud, E. Coletto, S. Oliveira. et al. *Microscopy Microanalysis*, **16**, 6 (2010). DOI: 10.1017/S14319276100
- [11] D.A.M. de Winter, C. Hsieh, M. Marko M.F. Hayles. *J. Microsc.*, **281**, (2), 125 (2021). DOI: 10.1111/jmi.12943
- [12] H. Ho, K. Gray, R. Kampwirth, et al. *J. Mater. Sci.*, **21**, 4097 (1986).
- [13] R. Schneider, B. Freitag, D. Gerthsen, K.S. Ilin, M. Siegel. *Cryst. Res. Technol.*, **44** (10) 1115 (2009). DOI: 10.1002/crat.200900462
- [14] K.E. Prikhodko, B.A. Gurovich, M.M. Dement'eva. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **130**, 012046 (2016). DOI: 10.1088/1757-899X/130/1/012046
- [15] Д.И. Долгий, Е.Д. Ольшанский, Е.П. Рязанцев. *Конверсия в машиностроении*, **3–4**, 119 (1999).
- [16] К.Е. Приходько, М.М. Дементьева, Б.А. Гурович. *Кристаллография*, **63** (2), 261 (2018). DOI: 10.7868/S0023476118020169