

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР С НАНОРАЗМЕРНЫМ РЕЛЬЕФОМ
ПОВЕРХНОСТИ И СПЕЦИФИКА ИЗМЕРЕНИЙ В НАНОДИАПАЗОНЕ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки магистратуры 2 курса 2292 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Менеджмент высокотехнологичного инновационного производства и
бизнеса»
института физики

Светлицыной Надежды Артуровны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.В. Стецюра

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение. Для решения проблемы повышения уровня точности и достоверности результатов необходимо комплексно применять методы измерения свойств и характеристик структур, используемых в нано- и микроэлектронике, фотонике и сенсорике. Помимо этого, необходимо разрабатывать алгоритмы, позволяющие сравнивать результаты, полученные разными методами, учитывая специфику каждого метода для нанообъектов и погрешности измерений.

Актуальность проблемы измерений в нанодиапазоне также обусловлена тем, что на электрофизические характеристики элементов электроники, созданных на тонкопленочных структурах, влияет микро- и нанорельеф поверхности этих структур.

Важно учитывать, что погрешности измерения зондовыми методами, неправильная коррекция наноизображений, некорректная работа с артефактами зондовой микроскопии может привести к неправильным выводам относительно технологии формирования наноструктуры с заданными электрофизическими характеристиками.

В частности, при формировании ферментативного биосенсора потенциометрического типа важно следить не только за качеством всех элементов его структуры, но и за качеством рельефа поверхности, от которого может зависеть надежность и стабильность электрофизических характеристик биосенсора.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение специфики измерений в нанодиапазоне и исследование структур с наноразмерным рельефом поверхности.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить существующую базу стандартов в области методов наноизмерений.
2. Изучить принципы работы методов измерения в нанодиапазоне и провести их классификацию по определенным критериям.

3. Провести обзор научных исследований на тему «Методы измерений в нанодиапазоне» по материалам научной электронной библиотеке eLibrary и построить их динамику по годам.

3. Проанализировать сканы зондовой микроскопии, полученные в разных режимах (атомно-силовой, магнито-силовой, сканирующей микроскопии Кельвина) и измеренные по двухпроходным методикам из научных публикаций.

4. Исследовать термодрейф АСМ-сканера при сканировании поверхности тестовой решетки TGQ1, рассчитать погрешность, которая может возникнуть из-за термодрейфа при двухпроходных зондовых измерениях.

5. Провести литературный обзор на тему «Влияние наноразмерных слоев на характеристики гибридных структур».

6. Экспериментально исследовать вольт-амперные характеристики и стабильность токов от времени при периодической засветке разной интенсивности структур Al/a-Si/p-Si/Ti.

Дипломная работа занимает 74 страницы, имеет 37 рисунков и 4 таблицы.

Обзор составлен по 70 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой обзор стандартов, регламентирующих методы измерения в области нанотехнологий и проведение классификации методов измерения.

Во втором разделе работы проводится сравнение сканов, полученных методами зондовой микроскопии, из научных публикаций и рассчитывается значение термодрейфа при сканировании тестовой решетки TGQ1 на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) NanoEducator.

В третьем разделе работы исследуется влияние наноразмерных слоев на характеристики гибридных структур и экспериментально исследуются вольт-амперные характеристики и стабильность токов от времени при периодической засветке разной интенсивности структур Al/a-Si/p-Si/Ti.

Основное содержание работы

В главе 1 «Стандартизация в области нанотехнологий» представлен обзор стандартов в области нанотехнологий и дана краткая характеристика методов измерения в нанодиапазоне. По собранным данным о методах измерения была проведена их классификация по следующим критериям: определяемые характеристики; разрушающее/неразрушающее действие; физический эффект, в основе работы метода; характер взаимодействия средств измерения с поверхностью образца; разрешающая способность (высокая, средняя, низкая); область применения (биология, электроника и т.д.).

Одной из самых важных классификаций методов измерений является классификация по определяемым характеристикам, представленная на рисунке 1.



Рисунок 1 – Классификация методов измерений по определяемым характеристикам

Также, был проведен обзор научных статей по теме «Методы измерений в нанодиапазоне» в научной электронной библиотеке eLibrary. Для этого использовался поиск по ключевым словосочетаниям, задающим название метода. Всего за 2016 – 2021 года было найдено 6863 статьи. Во многих статьях использовался комплекс методов.

По полученным результатам составили динамику публикаций по годам в целом по теме (рисунок 2).

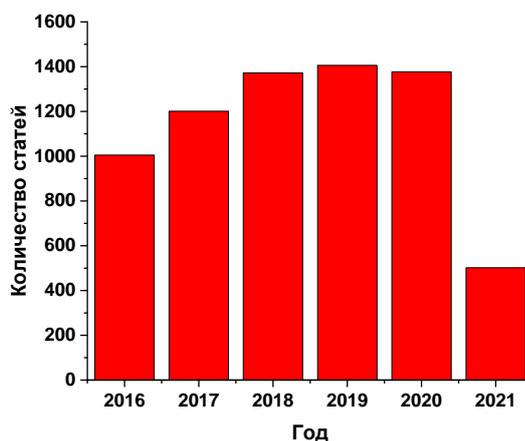


Рисунок 2 – Динамика научных статей по годам по теме «Методы измерений в нанодиапазоне»

Как видно из рисунка 2 научный интерес к данной теме увеличивался до 2019 года и находился на том же высоком уровне. Снижение количества работ в 2020 и 2021 годах, связано с тем, что у ученых появились некоторые сложности в связи с эпидемиологической ситуацией в мире и невозможностью проводить исследования из-за режима самоизоляции.

В главе 2 «Оценка погрешностей средств измерений на примере зондовой микроскопии» было проведено сравнение сканов, полученных методами зондовой микроскопии, из научных публикаций. Анализ данных работ позволяет говорить о том, что комплексное использование различных методов качественно увеличивает исследование характеристик и свойств нанообъектов и наноструктур. А сравнение последовательно снятых сканов позволяет говорить о том, что в большинстве случаев происходит смещение области сканирования, которое связано с температурным дрейфом. Поэтому при сравнении сканов одного и того же участка образца, снятые в идентичных условиях с промежутком во времени важно учитывать термодрейф, который является одним из причин возникновения погрешностей при снятии сканов зондовой микроскопии.

Благодаря последовательному сканированию тестовой решетки TGQ1 была рассчитана средняя скорость температурного дрейфа для сканирующего зондового микроскопа NanoEducator которая составила вдоль оси OX 0,18 нм/сек, а вдоль оси OY 0,20 нм/сек.

В главе 3 «Влияние наноразмерных слоев на характеристики гибридных структур» был проведён литературный обзор о влиянии наноразмерных слоев на характеристики гибридных структур. Также были получены слоистых гибридных структуры и исследованы их электрофизические характеристики.

Для экспериментов были выбраны монокристаллические кремниевые пластины p-Si, имеющие электронную проводимость и высокое удельное сопротивление. Толщина подложек составляла около 400 мкм.

Пластины нарезались на квадратные части площадью порядка 1–1,21 см². Далее кремниевые подложки обрабатывались в перекисно-аммиачном растворе. После этого следовала промывка в течение 20 минут в деионизованной воде с удельным сопротивлением 18 МОм и сушка в потоке сухого азота.

Особенностью этих образцов от ранее изучаемых в научной группе кафедры материаловедения, технологии и управления качеством СГУ (научный руководитель С.В. Стецюра) является наличие на поверхности пластины монокристаллического Si наноразмерного слоя аморфного кремния (a-Si). Аморфный кремний получали на установке магнетронного распыления. Толщина слоя аморфного кремния для первой партии образцов составляла 50 нм, для второй – 100 нм.

На тыльную сторону кремниевой пластины методом магнетронного распыления наносился через квадратную маску сплошной нижний контакт из титана.

Для нанесения органических покрытий был выбран метод полиионной сборки. В качестве полиэлектролита был выбран полиэтиленимин (ПЭИ).

Верхние электроды наносились через маску методом термического испарения в вакууме, таким образом, чтобы контактные площадки располагались и на ПЭИ, и на «чистом Si». Материалом для верхнего контакта был выбран алюминий.

Электрофизические характеристики полученных многослойных гибридных структур на основе кремния исследовались на зондовой станции

Cascade Microtech. Источником света служил встроенный оптоволоконный осветитель MLC-150.

Исследования стабильности электрических характеристик полученных структур проводились путем измерения вольт-амперных характеристик в темноте и при длительном освещении, а также измерялась зависимость токов от времени при периодической засветке разной интенсивности. Зонд помещался на одну из контактных площадок, нижний электрод заземлялся. Измерения проводились в темноте и при освещенности 21000 люкс.

Изменения ВАХ структур p-Si/a-Si в темноте и при освещении, возникшие за счет нанесения ПЭИ, показаны на рисунке 3. Первичная оценка ВАХ исследуемых образцов проводилась с помощью расчета кратности фототока (частного от деления значений светового тока на темновые значения) и коэффициента выпрямления K , который определялся как отношение значения тока на прямой ветви ВАХ к величине тока на обратной ветви, взятых при напряжениях равных по модулю.

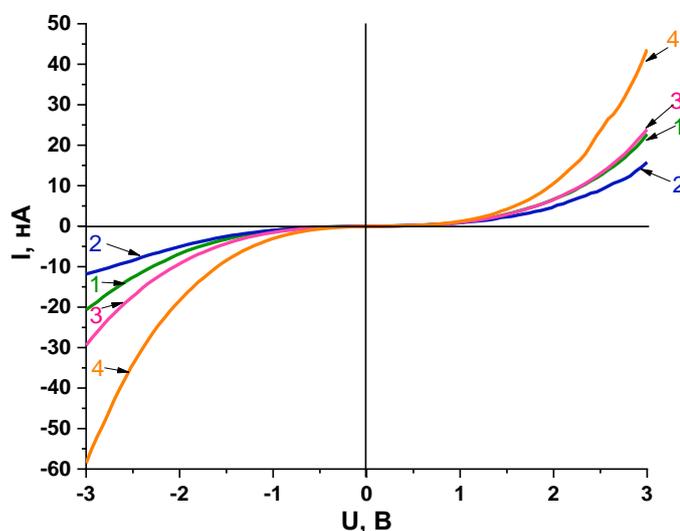


Рисунок 3 – ВАХ структуры p-Si/a-Si с толщиной a-Si 50 нм, измеренные в темноте (1, 2) и при освещенности 21000 лк (3, 4); 1, 3 – до нанесения ПЭИ, 2, 4 – после нанесения ПЭИ

Анализируя зависимости на рисунке 3, можно сказать, что нанесение слоя ПЭИ увеличивает темновое сопротивление структуры, что свидетельствует о хорошем качестве полиэлектролитного слоя, отсутствии в нем утечек. При

освещении значения токов прямой и обратной ветви ВАХ структуры Si/a-Si/ПЭИ значительно больше, чем у «световой» ВАХ структуры без ПЭИ, что приводит к росту кратности фототока с 1,4 до 4,0. При этом коэффициент выпрямления возрастает после нанесения ПЭИ с 1,1 до 1,33 для «темновой» ВАХ, а при дополнительном освещении полученной структуры коэффициент выпрямления структуры со слоем ПЭИ становится равен 1,34.

При увеличении толщины слоя аморфного кремния в 2 раза (с 50 до 100 нм) и неизменности других параметров гибридной структуры, происходят изменения ВАХ, показанные на рисунке 4.

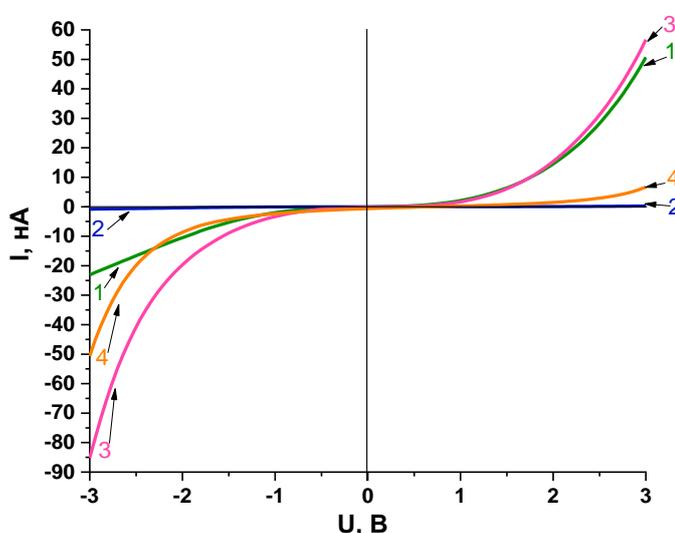


Рисунок 4 – ВАХ структуры p-Si/a-Si с толщиной a-Si 100 нм, измеренные в темноте (1, 2) и при освещенности 21000 лк (3, 4); 1, 3 – до нанесения ПЭИ, 2, 4 – после нанесения ПЭИ

Коэффициенты выпрямления для ВАХ, изображенных на рисунках 3-4, рассчитывались для значения напряжения $U_{пр} = 3$ В (по модулю) и представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты выпрямления ВАХ для структур с толщиной a-Si 100 нм в темноте и при освещенности 21000 лк

Структура	Режим измерения	К
p-Si/a-Si	В темноте	2,19
p-Si/a-Si/ПЭИ	В темноте	3,13
p-Si/a-Si	При освещении	1,51
p-Si/a-Si/ПЭИ	При освещении	7,55

Из рисунков 3-4 видно, что увеличение толщины слоя аморфного кремния структуры, не содержащей слой ПЭИ, приводит к увеличению значений токов во всем диапазоне напряжений, а структуры со слоем ПЭИ – к уменьшению. Также можно заметить, что слой ПЭИ значительно влияет на структуру с толщиной слоя a-Si 100 нм. Уменьшения значения максимального тока обратной ветви ВАХ для структуры с толщиной a-Si 100 нм произошло в 28,6 раза, а для структуры с толщиной a-Si 50 нм – в 1,75 раза, а прямой ветви – в 196,3 и 1,44 раза, соответственно. Значения коэффициентов выпрямления представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты выпрямления ВАХ для структур с толщиной a-Si 100 нм в темноте и при освещенности 21000 лк

Толщина a-Si, нм	Наличие ПЭИ	К
50	Отсутствует	1,1
50	Присутствует	1,33
100	Отсутствует	2,19
100	Присутствует	3,13

Для структуры p-Si/a-Si с толщиной a-Si 50 нм также исследовались зависимости токов I от времени t при периодическом включении и выключении (через каждые 5 минут) света с разной интенсивностью, которая увеличивалась во времени с 3 лк до 21000 лк (рисунок 5).

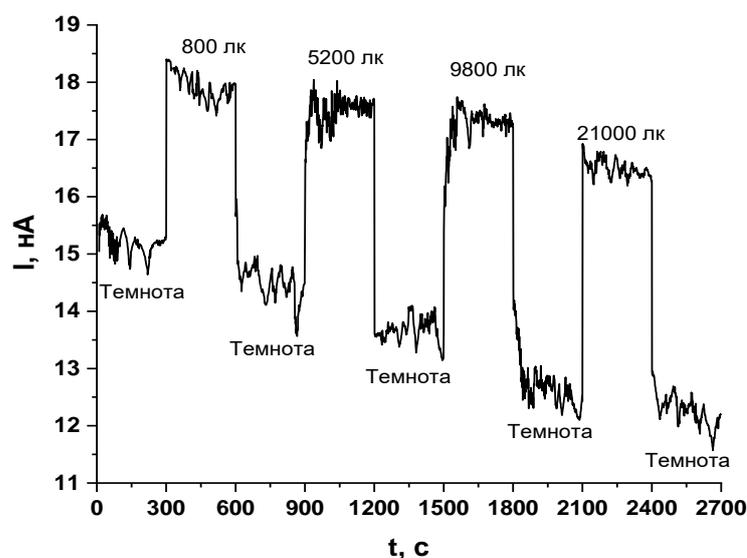


Рисунок 5 – Зависимость $I(t)$ при периодическом включении света для структуры p-Si/a-Si с толщиной слоя a-Si 50 нм

Как следует из рисунка 5, при длительном освещении наблюдается уменьшение темновых токов, и чувствительность к свету при длительном освещении также уменьшается. Эти изменения коррелируют с изменениями, зафиксированными на ВАХ этих структур. Наблюдаемые изменения можно охарактеризовать, как одновременное проявление остаточной фотопроводимости и фотоутомляемости, которые, в свою очередь, могут объясняться протеканием фотохимических реакций (ФХР) в полупроводниковой структуре. Скорость ФХР зависит от плотности ловушек в а-Si и от наличия слоя катионного полиэлектролита на поверхности, который с одной стороны, пассивирует часть ловушек на поверхности а-Si, а, с другой стороны, способствует дрейфу неравновесных электронов в а-Si и на границы раздела Si/a-Si и а-Si/ПЭИ, что приводит к перезарядке «медленных» и «быстрых» электронных состояний.

Заключение. В ходе выполнения магистерской работы были изучены существующие стандарты в области методов наноизмерений. Анализ данных стандартов показал, что наибольшее количество ГОСТов посвящены методу БЭТ, просвечивающей электронной микроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов. Остальные методы недостаточно охвачены стандартизацией (методы упомянуты в ГОСТ, но не описаны подробно), а для метода Кельвина и зондовых контактных методов определения ВАХ, ВФХ и частотных зависимостей ГОСТы в нанодиапазоне отсутствуют. В связи с чем возникает необходимость выпуска новых ГОСТов для неохваченных методов измерения в нанодиапазоне.

Были изучены принципы работы методов измерения в нанодиапазоне и проведена классификацию методов по следующим критериям: определяемые характеристики; разрушающее/неразрушающее действие; физический эффект, в основе работы метода; характер взаимодействия средств измерения с поверхностью образца; разрешающая способность (высокая, средняя, низкая); область применения (биология, электроника и т.д.).

Анализ научных исследований на тему «Методы измерений в нанодиапазоне» показал, что на данный момент актуальным являются комплексное использование методов измерения характеристик и свойств структур. А анализ построенных динамик данных исследований по годам позволяет говорить о том, что исследование объектов в нанодиапазоне является достаточно актуальной темой в настоящее время.

Проведенный литературный обзор на тему «Влияние наноразмерных слоев на характеристики гибридных структур» позволяет говорить о том, что наличие наноразмерных слоёв и нанорельеф поверхности влияют на электрофизические характеристики гибридных структур. В связи с этим важно изучать свойства таких слоёв как по отдельности, так и в составе структуры.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

– Средняя скорость температурного дрейфа для сканирующего зондового микроскопа NanoEducator составляет вдоль оси OX или 0,18 нм/сек, а вдоль оси OY 0,20 нм/сек, что необходимо учитывать при анализе поверхности структур с нанорельефом поверхности.

– Нанесение слоя ПЭИ увеличивает темновое сопротивление структуры, что свидетельствует о хорошем качестве полиэлектrolитного слоя, отсутствии в нем утечек.

– При освещении значения токов прямой и обратной ветви ВАХ структуры Si/a-Si/ПЭИ значительно больше, чем у «световой» ВАХ структуры без ПЭИ, что приводит к росту кратности фототока с 1,4 до 4,0. При этом коэффициент выпрямления возрастает после нанесения ПЭИ с 1,1 до 1,33 для «темновой» ВАХ, а при дополнительном освещении полученной структуры коэффициент выпрямления структуры со слоем ПЭИ становится равен 1,34.

– Также можно заметить, что слой ПЭИ значительно влияет на структуру с толщиной слоя a-Si 100 нм. Уменьшения значения максимального тока обратной ветви ВАХ для структуры с толщиной a-Si 100 нм произошло в 28,6 раза, а для структуры с толщиной a-Si 50 нм – в 1,75 раза, а прямой ветви – в 196,3 и 1,44 раза, соответственно.