МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут «Фізико-технічний факультет»

кафедра матеріалів реакторобудування та фізичних технологій

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи магістра

на тему «Адаптація комерційного методу визначення теплопровідності тонких плівок з геометрією подовженої підвісної мембрани для in situ досліджень у вакуумі»

Adaptation of the commercial method for determining the thermal conductivity of thin films with the geometry of an elongated hanging membrane for in situ study in a vacuum

Освітня програма «Прикладна фізика»

Виконав: студент 2 курсу навчання за ОПП магістр

Юрко Віталій Вадимович

Керівник: к.ф.-м.н., доц. Богатиренко С.І

Рецензент: к.ф.-м.н., с.н.с Петрушенко С.І.

Харків - 2023

Анотація

Широке використання нанорозмірних плівкових структур у застосунках, починаючи від наноелектроніки та нанофотоніки і закінчуючи біологією та медициною, потребує розвитку нових методів їх дослідження.

TFA – Thin Film Analyzer фірми LINSEIS є комбінованим методом нового покоління для вимірювання фізичних характеристик тонких конденсованих плівок таких як: вимірювання електричного опору методом Ван-дер-Пау, коефіцієнтів Хола та Зеєбека, та теплопровідності методом 3ω. Даний метод дозволяє вимірювати всі ці характеристики одночасно з одного зразка, що є суттєвою перевагою перед індивідуальними методами. Проте, методика TFA методу передбачає формування конденсованих плівок на спеціальному чіпі та дослідження їх в окремих технологічних процесах, що призводить до необхідності транспортування зразка через повітря. Для тонких конденсованих плівок вплив зовнішньої атмосфери може критично змінювати їх властивості. Це факт є значним недоліком для дослідження нанорозмірних плівок.

Тому у даній роботі проведено адаптацію комерційного методу фірми LINSEIS TFA – thin film analyzer, до умов in situ проведення досліджень. Головне завдання роботи полягало у проведенні аналізу визначення теплопровідності тонких плівок методом 3ω та застосуванні його у TFA чіпах даного методу.

Abstract

The widespread use of nanoscale film structures in applications ranging from nanoelectronics and nanophotonics to biology and medicine requires the development of new methods of their research.

TFA – Thin Film Analyzer by LINSEIS is a combined method of a new generation for measuring the physical characteristics of thin condensed films, such as: measurement of electrical resistance by the Van der Pauw method, Hall and Seebeck coefficients, and thermal conductivity by the 3ω method. This method allows you to measure all these characteristics simultaneously from one sample, which is a significant advantage over individual methods. However, the TFA method involves the formation of condensed films on a special chip and their investigation in separate technological processes, which leads to the need to transport the sample through air. For thin condensed films, the influence of the external atmosphere can critically change their properties. This fact is a significant drawback for the study of nanoscale films.

Therefore, in this work, the commercial method of LINSEIS TFA - thin film analyzer was adapted to the conditions of in situ research.

The main task of the work was to analyze the determination of the thermal conductivity of thin films by the 3ω method and to apply this method in TFA chips.

ЗМІСТ

ВСТУП 5
1 МЕТОД 3-Омега 6
1.1 Теоретичні основи методу 3ω 7
2.Комерційний метод фірми Linsens Thin Film Analyzer (TFa) 17
2.1 Метод Ван-дер-Пау 19
2.2. Вимірювання коефіцієнта Зеєбека 22
2.3. Вимірювання теплопровідності тонкої плівки 22
2.4. Отримані висновки комерційного методу 23
Математичний апарат для створення програмного забезпечення 23
3.Комплекс для нанесення багатошарових плівок з заданою товщиною і Програмно-Апаратний комплекс 25
5. Висновок 31
Список джерел інформації 32

ВСТУП

Тонкі плівки, як структурні одиниці, постали як невід’ємні компоненти в рамках сучасних виробничих парадигм. Їх багатогранне застосування охоплює різні галузі завдяки їхнім унікальним і варіативним властивостям. Фундаментальна основа термоелектричних пристроїв ґрунтується на використанні тонких плівок, підкреслюючи їх ключову роль у розвитку технологій і зборі енергії.

Окрім їхньої основоположної ролі в термоелектричних пристроях, тонкі плівки привернули значну увагу завдяки своїй універсальності як покриттів. Ця універсальність поширюється на надання об’єктам індивідуальних хімічних, електричних, магнітних і теплових властивостей, тим самим революціонізуючи функціональність матеріалів у різних секторах.

Крім того, стратегічна інтеграція тонких плівок служить інструментальною стратегією для зменшення трибологічного стресу, тим самим подовжуючи термін служби інструментів і машин. Це прагматичне застосування підкреслює величезний потенціал тонких плівок для оптимізації продуктивності, ефективності та довговічності в промислових умовах.

У цій роботі зроблено спробу глибше розглянути багатогранну роль тонких плівок, з’ясовуючи їх різноманітне застосування, методології виробництва та відповідний вплив на матеріалознавство та промислову практику. Завдяки всебічному дослідженню та аналізу це дослідження має на меті зробити внесок у розвиток дискурсу про трансформаційний потенціал тонкоплівкових технологій у сучасному промисловому контексті.

1 МЕТОД 3-Омега

Спочатку метод 3-омега (3ω) був розроблений для вимірювання коефіцієнта теплопровідності металевих ниток, що використовуються в лампах розжарювання (Corbino 1912). Мета полягала в тому, щоб зрозуміти короткий спостережуваний термін служби ламп з металевою ниткою в порівнянні з лампами з вугільною ниткою через перегорання (Ebeling 1908). Пізніше цей метод був застосований для вимірювання коефіцієнта теплопровідності рідин (Birge and Nagel 1987) і діелектричних твердих тіл (Moon et al. 1996) шляхом непрямого нагрівання зразка за допомогою тонкої плоскої металевої нитки як нагрівача та термометра в тепловому контакті з твердою речовиною, що цікавить.

Перше повідомлення про використання методу 3ω для вимірювання теплопровідності твердих тіл опублікував Кехілл (Cahill and Pohl 1987). Техніка 3ω Кехілла — відтепер її називають просто технікою 3ω — використовує мікрофабриковану металеву лінію, нанесену на зразок, яка діє як нагрівач/термометр. Коли сигнал напруги змінного струму (AC) використовується для збудження нагрівача з частотою ω, періодичне нагрівання створює коливання в електричному опорі металевої лінії з частотою 2ω. У свою чергу, це призводить до третьої гармоніки (3ω) у сигналі напруги, який використовується для визначення величини температурних коливань (Corbino 1911). Частотну залежність амплітуди та фази коливань можна проаналізувати, щоб отримати теплопровідність зразка. Техніка 3ω значно зменшує зону впливу тепла, оскільки величина температурних коливань експоненціально спадає від резистивного лінійного нагрівача (Cahill and Pohl 1987). Крім того, час рівноваги різко зменшується, оскільки величина температурних коливань досягає динамічної рівноваги протягом кількох циклів коливань.

Цей метод раніше використовувався для вимірювання теплопровідності широкого спектру матеріалів, включаючи різні діелектрики (Cahill 1990; Lee

and Cahill 1997), пористі зразки (Gesele et al. 1997) і наноструктуровані матеріали, такі як вуглецеві нанотрубки (Hu et al. 2006), і добре підходить для характеристики матеріалів з низьким k, що використовуються в MEMS.

1.1 Теоретичні основи методу 3ω

Техніка вимірювання 3ω використовує металеву нитку, нанесену на зразок (рис. 1.1), яка одночасно діє як резистивний нагрівач і термометр резистивного детектора (RTD), пропускаючи через нього сигнал змінного струму (AC) (Cahill 1990).

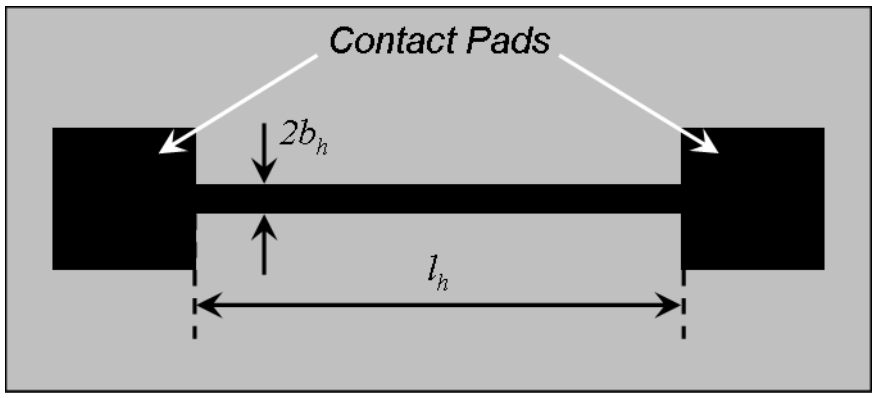

Рисунок 1 - Схема нитки металевої лінії, нанесеної на зразок (сіра область), що використовується для вимірювань 3ω. l_h і b_h позначають довжину нагрівача і напівширину відповідно. Контактні майданчики використовуються для встановлення електричного контакту з мікронагрівачем.

RTD визначає рівноважну температуру зразка, вимірюючи зміну опору металевої нитки в тепловому контакті зі зразком (Michalski та ін. 2001). При невеликих змінах температури опір нитки змінюється залежно від температури:

$$R = R_0(1 + \beta\Delta T), \tag{1.1}$$

де β – температурний коефіцієнт опору (TCR), а R_0 і R – опори при

температурах T_0 і $T_0 + \Delta T$ відповідно.

Через смугу пропускається змінний ток, що змінюється за гармонічним законом:

$$I = I_0 \cos(\omega t), \tag{1.2}$$

де I – пікова амплітуда номінального струму нагрівача на частоті.

Оскільки TCR для більшості металів становить близько 10^{-3} K^{-1}, міст Уітстона використовується для виміру найменших змін опору шляхом пропускання сигналу постійного струму (DC) через RTD. Амплітуда сигналу постійного струму зберігається невеликим, щоб звести до мінімуму будь-яке помилкове нагрівання від самого RTD. Крім того, RTD можна використовувати і як резистивний нагрівач, і як датчик температури, якщо використовується сигнал великої амплітуди — ця ідея є важливим фактором в цій роботі.

З огляду на те, що вимірювання температури в стаціонарному режимі зразків із низькою теплопровідністю супроводжуються тривалим часом урівноваження та великими втратами випромінювання, бажано проводити вимірювання перехідних процесів за допомогою сигналу збудження змінного струму (AC). Таким чином, сигнал змінного струму пропускається через RTD, який діє як нагрівач і термометр. За законом Джоуля - Ленца тепло, що виділяється на смужці:

$$dQ = I(t)^2 R(t) dt \tag{1.3}$$

де I і R – струм і опір нагрівача відповідно. Потужність, що виділяється на смужці, можна обчислити за такою формулою:

$$P = \frac{dQ}{dt} \tag{1.4}$$

Поєднуючи рівняння (1.1), (1.2) та (1.3),отримуємо:

$$P(t) = I_0^2 R(T) \cos^2(\omega t) = \left(\frac{I_0^2 R(T)}{2} \right)_{DC} + \left(\frac{I_0^2 R(T) \cos(2\omega t)}{2} \right)_{2\omega}. \tag{1.5}$$

Теплова потужність, що виділилася, породжує зміну температури в нагрівачі

і є суперпозицією компоненти, що відповідає постійному нагріванню, і компоненти, що відповідає зміні температури з подвоєною відносно змінного струму частотою (перший і другий доданок у виразі (2.4), відповідно). Можна записати:

$$\Delta T = \Delta T_{DC} + \Delta T_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi), \tag{1.6}$$

де ΔT_{DC} – зміна температури постійної складової, $\Delta T_{2\omega}$ – зміна температури змінної складової, φ – зсув фаз, індукований нагріванням маси зразка. Залежність опору дроту від температури у першому наближенні має вигляд:

$$R(T) = R_0 * (1 + C\Delta T), \tag{1.7}$$

де R_0 - опір зразка при температурі, при якій проводяться вимірювання, C - температурний коефіцієнт опору (ТКС), що визначається виразом:

$$C = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT}, \tag{1..7a}$$

Підставляючи (1.6) (1.7), отримуємо:

$$R(T) = R_0(1 + C\Delta T_{DC})_{DC} + (R_0 C\Delta T_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi))_{2\omega}, \tag{1.8}$$

Для того, щоб висловити напругу, яка падає на зразку, скористаємося інтегральним законом Ома, що має вигляд:

$$U = IR \tag{1.9}$$

Підставимо (1.2) і (1.8) у (1.9):

$$U = (I_0 R_0 (1 + C\Delta T_{DC}) \cos(\omega t))_{power} + (\frac{I_0 R_0 C\Delta T_{2\omega}}{2} \cos(3\omega t + \varphi))_{3\omega} + \\ + (\frac{I_0 R_0}{2} \cos(\omega t + \varphi))_{1\omega}. \tag{1.10}$$

До рівняння (1.10) входить доданок, пропорційний підвищенню температури у дроті на частоті 3ω:

$$U = (\frac{I_0 R_0 C\Delta T_{2\omega}}{2} \cos(3\omega t + \varphi))_{3\omega} \tag{1.11}$$

Таким чином, нагрівання дроту можна оцінити так:

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{2U_{3\omega}}{I_0 R_0 C} \tag{1.12}$$

Фізичний зміст виразів (1.3-1.12) полягає в наступному: у процесі протікання струму через металеву смужку остання гріється і внаслідок наявності у металу позитивного температурного коефіцієнта опору опір смужки росте. Однак, оскільки напилена смужка та поверхня зразка мають тепловий контакт, частина тепла переходить від дроту до зразка за допомогою теплообміну. Кількість тепла, відданого дротом зразка, згідно з формулою (1.11), пропорційно падінню напруги на третій гармоніці. З іншого боку, кількісна характеристика розігріву зразка визначається за величиною його коефіцієнта теплопровідності. Розв'язавши рівняння теплопровідності даної системи, можна розрахувати значення коефіцієнта теплопровідності.

Розподіл тепла у нескінченному середовищі

Для вирішення задачі про розповсюдження тепла у зразку спочатку розглянемо випадок розповсюдження тепла в нескінченному середовищі, що оточує металеву смужку (див. рис. 1.2)

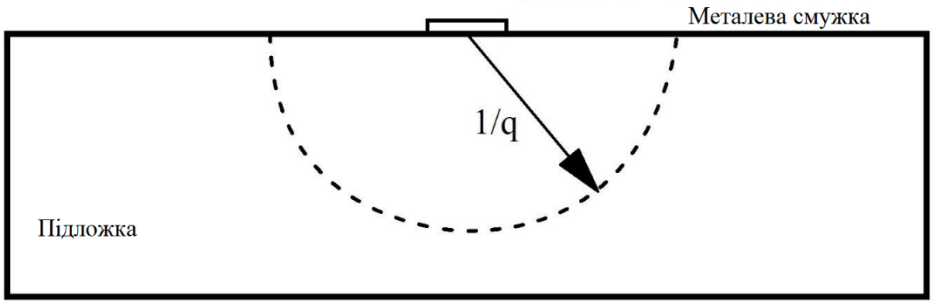

Рисунок 2 - Поширення тепла від нескінченно - тонкого довгого джерела в напівнескінченний плоскопаралельний зразок

Для вирішення цього завдання необхідно скласти рівняння теплопровідності, яке має вигляд:

$$\Delta\Phi(\vec{r},t)=\frac{1}{a}\frac{\partial\Phi(\vec{r},t)}{\partial t} \tag{1.13}$$

де Ф - тепловий потік (кількість тепла, що проходить через майданчик одиничної площі в одиницю часу), а - коефіцієнт температуропровідності. Завдання має циліндричну симетрію, тому рівняння теплопровідності набуде вигляду:

$$\frac{\partial^2\Phi(r,t)}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial\Phi(r,t)}{\partial r}-\frac{1}{a}\frac{\partial\Phi(r,t)}{\partial r}=0 \tag{1.14}$$

Відповідно до формули (1.6) нагрівання має постійну та змінну складову, як наслідок, потік можна представити у вигляді:

$$\Delta\Phi_{AC}(r,t)=\Phi(r,t)-(\Phi_0+\Delta\Phi_{DC}(r,t)) \tag{1.15}$$

З урахуванням (1.15) рівняння (1.14) набуде вигляду:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2\Delta\Phi_{AC}(r,t)}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial\Delta\Phi_{AC}(r,t)}{\partial r}-\frac{1}{a}\frac{\partial\Delta\Phi_{AC}(r,t)}{\partial r}=\\ =\frac{\partial}{\partial r}(r\frac{d\Delta\Phi_{DC}(r)}{dr})=0\end{aligned} \tag{1.16}$$

Рішення рівняння для постійної складової нагріву буде мати вигляд експоненти, що спадає:

$$\begin{cases}\Delta\Phi_{AC}(r,t)=\Delta T_{AC}(r)\theta(t)\\ \theta(t)=\cos(2\omega t)=\mathrm{Re}\{e^{-i2\omega t}\}\end{cases} \tag{1.17}$$

З урахуванням (1.16) рівняння (1.15) перетворюється на вид:

$$\begin{cases}\mathrm{Re}\left\{\frac{d^2\Delta T_{AC}(r)}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d\Delta T_{AC}(r)}{dr}-q^2\Delta T_{AC}(r)\right\}=0\\ q=\sqrt{\frac{i2\omega}{a}}\end{cases} \tag{1.18}$$

де 1/|q| – характерна глибина проникнення тепла на зразок.

Рішення рівняння (1.18) має вигляд:

$$\Delta\Phi_{AC}(r,t)=\mathrm{Re}\left\{\left[C_1M_0(qr)+C_2K_0(qr)\right]\exp(2i\omega t)\right\} \tag{1.19}$$

де $M_0(qr)$ та $K_0(qr)$ – циліндричні функції Бесселя.

Застосуємо граничні умови: при $r \to \infty \; \Delta\Phi \to 0 - C_1 = 0$,

при $r = \gamma \to 0 \; \mathrm{Re}\left\{\frac{I_0^2 R_0}{2}\exp(2i\omega t)\right\} = \lim_{\gamma\to 0}\left[-\lambda * S * \frac{\partial \Delta\Phi_{AC}(r,t)}{\partial r}/_{r=\gamma}\right]$,

де $S = 2\pi r l$ - площа поперечного перерізу, через яке поширюється тепло, l – довжина смужки.

З урахуванням граничних умов рішення (1.19) набуде вигляду:

$$\Delta T_{AC} = \frac{U_0}{2lR_0 2\pi\lambda}\left|K_0(qr)\right| \qquad (1.20)$$

Поширення тепла в напівнескінчене середовище

Розглянемо ситуацію, в якій тепло поширюється у напівнескінченне середовище.

Така ситуація реалізується найчастіше, оскільки теплопровідність повітряного середовища, як правило, набагато менша від теплопровідності зразка. Як далі буде більш детальніше розглянуто, ми проводимо дослідження у вакуумі, тому таке припущення є справедливим.

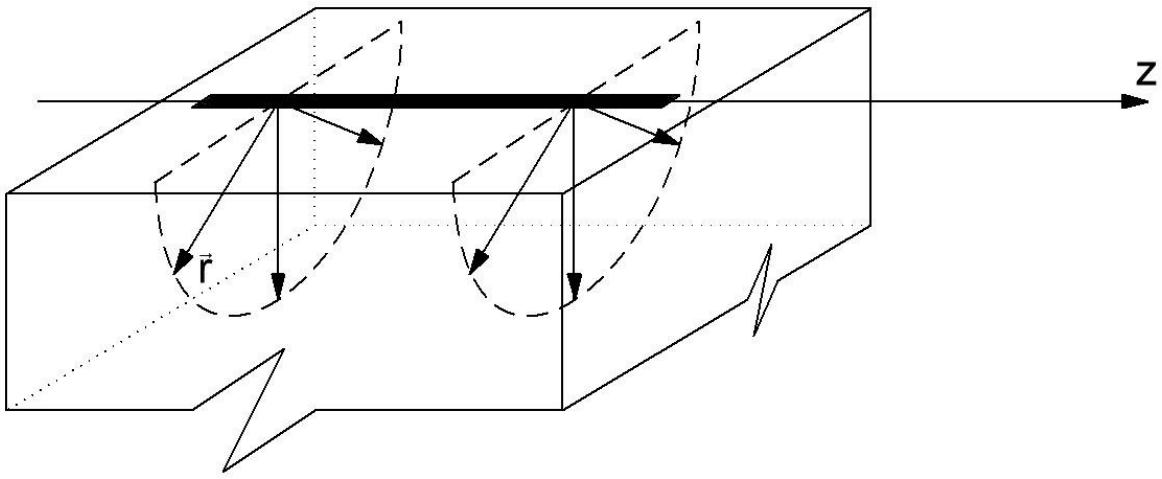

Рисунок 3 - Розподіл тепла у плоскопаралельному зразку. Вісь у циліндричній системі координат поєднана зі смужкою, напиленою на досліджуваний зразок

З урахуванням сказаного вище, у подальшому аналізі вважатимемо, що тепло поширюється лише на зразок. Як наслідок, це призведе до зміни рішення (1.20):

$$\Delta T_{AC} = \frac{U_0^2}{2lR_0\pi\lambda}\left|K_0(qr)\right| \tag{1.21}$$

У цій задачі інтерес представляє поширення тепла безпосередньо під металевою смужкою, оскільки саме це значення обчислюється в ході експерименту (пропорційна напрузі на третій гармоніці величина, згідно з формулою (1.12)). З урахуванням вище сказаного подальші математичні операції над функцією (1.21) проводяться поблизу точки r = 0. Але нагрівальний елемент не нескінченно тонким, і в реальній системі напилена металева смужка має кінцеву ширину b. Для того, що це урахувати, розкладемо функцію (1.21) у ряд Фур'є:

$$\Delta T_{AC} = \frac{U_0^2}{2lR_0\pi\lambda}\left(\frac{1}{\sqrt{\eta^2+q^2}}\right)\cos(\eta x) \qquad 0 \le x \le b \tag{1.22}$$

Для аналітичного представлення функції у прямому просторі необхідно зробити зворотне перетворення Фур'є:

$$\Delta T_{AC} = \frac{U_0^2}{2lR_0\pi\lambda}\int_0^{\infty}\left(\frac{\sin^2(\eta b)}{(nb)^2\sqrt{\eta^2+q^2}}\right)d\eta \tag{1.23}$$

Ширина смужки є значно малою, тому виконується умова: b<<1/|q|. Завдяки цьому має місце межа:

$$\lim_{b\to 0}\frac{\sin(b\eta)}{b\eta} = 1 \tag{1.24}$$

Враховуючи це, рівняння (1.23) стане таким:

$$\Delta T_{AC} = \frac{U_0^2}{2lR_0\pi\lambda}\int_0^{\frac{1}{b}}\left(\frac{1}{\sqrt{\eta^2+q^2}}\right)d\eta \tag{1.25}$$

Цей інтеграл ми можемо порахувати, використовуючи елементарні функції. Тому зробив інтегрування та підставив усі заміни, отримуємо:

$$\Delta T_{AC} = -\frac{U_0^2}{2lR_0\pi\lambda}(\ln(2\omega) + \ln(\frac{b^2 R_0}{C}) - 2\varepsilon) - i\frac{U_0^2}{4lR_0\lambda}, \quad (1.26)$$

де ε – константа інтегрування виразу.

Зв'язок падіння напруги на потрійній частоті з коефіцієнтом теплопровідності досліджуваного зразка

Якщо використати отриманий вираз нагріву (1.26) для підстановки у формулу визначення напруги на третій гармоніці (1.12) - то отримаємо наступний вираз:

$$U_{3\omega} = -\frac{U^3 \frac{dR}{dT}}{4R_0^2 l\pi\lambda}\ln(2\omega) + B + i\frac{U_0^2}{4lR_0\lambda}. \quad (1.27)$$

З цієї формули можна зробити висновок, що падіння напруги на третій гармоніці є лінійною функцією логарифму подвоєної частоти, а напруга на третій гармоніці має дві компоненти: $(U_{3\omega})_{in\ phase}$, що лінійно залежить від логарифму частоти, та $(U_{3\omega})_{out\ of\ phase}$, яка не залежить від частоти та інвертована щодо останньої по фазі на π/2 . Кутова частина залежності in phase сигналу є пропорційною коефіцієнту теплопровідності зразка, що досліджується. Якщо взяти диференціал від обох частин рівняння (1.27) за логарифмом частоти та виразивши коефіцієнт теплопровідності, можна отримати:

$$\lambda = -\frac{U_0^3}{4R_0^2 l\pi}\frac{dR}{dT}\frac{\partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}}. \quad (1.28)$$

Такий вираз показує, що зі зростанням частоти напруга на третій гармоніці буде зменшуватися, причому це зменшення є обернено пропорційним до значення коефіцієнта теплопровідності зразка.

Для підрахунку властивостей плівки у вакуумі будуть справедливі ті формули, які були отримані раніше. Але у нас ще залишилось визначити, як формулу (1.27) використати для підрахунків.

Амплітуда напруги на основній гармоніці (U0), опір смужки (R0), довжина смужки (l) і температурний коефіцієнт опору (dR/dT) для матеріалу смужки можна використовувати для визначення значення теплопровідності, як показано в формулі (1.28). Крім того, слід визначити, як подвоєна частота впливає на падіння напруги на третій гармоніці. Для вимірювання частотної залежності $U_{3\omega}$ використовується установка, принципова схема якої наведена на рисунку 4.

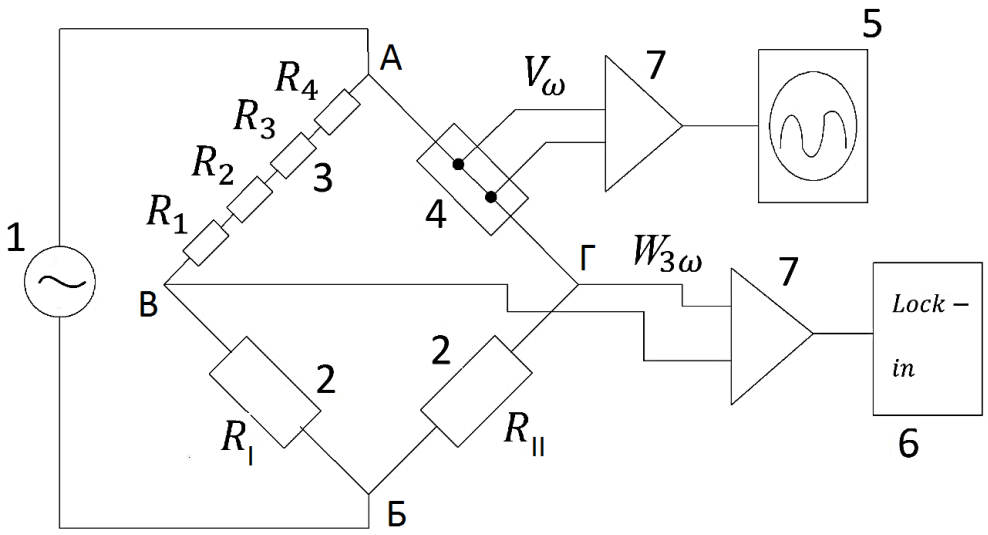

Рисунок 4. Принципова схема установки вимірювання теплопровідності зразка трехчастотным методом. 1 – генератор змінного струму, 2 – резистор постійного номіналу, 3 – набір змінних резисторів з різною чутливістю, 4 – зразок, 5 – осцилограф, 6 – підсилювач за напругою (Lock-in)

Як показано на схемі на малюнку 4, елемент електричної схеми Уінстонового моста є зразком (4). Міст Вінстона використовується для вимірювання малих диференціальних сигналів. Як показано на малюнку, він містить чотири резистори, включені. У вимірювальній схемі два постійні резистори (RI і RII), які можуть бути різних номіналів, включені в різні плечі моста. Величина струму, що протікає через зразок, можна регулювати за допомогою вибору

опорів. Для точного налаштування моста змінні резистори різних номіналів (R1, R2, R3 і R4) виконують функцію опору в «невимірюваному» плечі моста. Вимірювальний зразок є четвертим резистором «вимірюваного» плеча схеми. В точках А і Б схеми подається змінний струм. Коли відношення опорів суміжних плечей (R1+R2+R3+R4)/R0 рівні, а відношення RI/RII рівні, через них тече однаковий струм. Таким чином, через зразок протікає струм, що дорівнює половині амплітуди струму джерела. В результаті нагрівання зразка змінюється його опір (що можна виміряти при виході мосту Уінстона з балансу), а також на зразку падає змінна напруга на потрійній частоті. Значення напруги на третій гармоніці реєструється з плечей моста за допомогою Lock-in, який може виділяти третю гармоніку, містить фільтр сигналу, а також відіграє роль підсилювача. Також можна виміряти падіння напруги на зразку на основній гармоніці (U0), яку реєструє цифровий осцилограф (5), за допомогою наведеної схеми.

Оскільки блокування реєструє напругу на третій гармоніці з плечей моста, а не зі зразка, значення слід перерахувати за такою формулою:

$$U_{3\omega} = W_{3\omega} \frac{R_0 + R_1 + R_2}{R_1 + R_2} . \qquad (2.5)$$

Отже для знаходження теплопровідності потрібно:

1. Зібрати вимірювальну схему використовуючи чіп TFA.
2. Знайти залежність опору нагрівача від температури.
3. Виміряти опір нагрівача при температурі дослідження.
4. Зареєструвати залежність напруги на третій гармоніці від логарифму частоти.
5. Опрацювати отримані дані, оцінити точність експерименту.

2.КОМЕРЦІЙНИЙ МЕТОД ФІРМИ LINSENS THIN FILM ANALYZER (TFA)

Комбінований метод визначення характеристик тонких плівок фірми Linsens TFA поєднанує індивідуальні техніки вимірювання теплопровідності 3ω з 4-точковим методом Ван-дер-Пау для визначення властивостей тоникх плівок. Коефіцієнт Зеєбека вираховуєтьсч за допомогою додаткових термометрів опору, розташованих біля електродів Ван-дер-Пау. Для легкої підготовки зразка використовується маска з фольги або металеву тіньова маска. Така конфігурація дозволяє майже одночасно отримувати характеристики зразка, який був підготовлений за допомогою PVD, CVD, MBE та інших методів нанесення тонких плівок.

Основна ідея такого рішення полягає у тому, щоб плівка наносилась на спеціальний чіп, який надає можливість проводити усі потрібні дослідження одночасно. Таким чином, надається можливість уникнути похибки через відокремленість вище описаних методів, врахувати вплив підложки на отримані результати і за допомогою вибраних масок для напилення плівок обирати різні характеристики для дослідження.

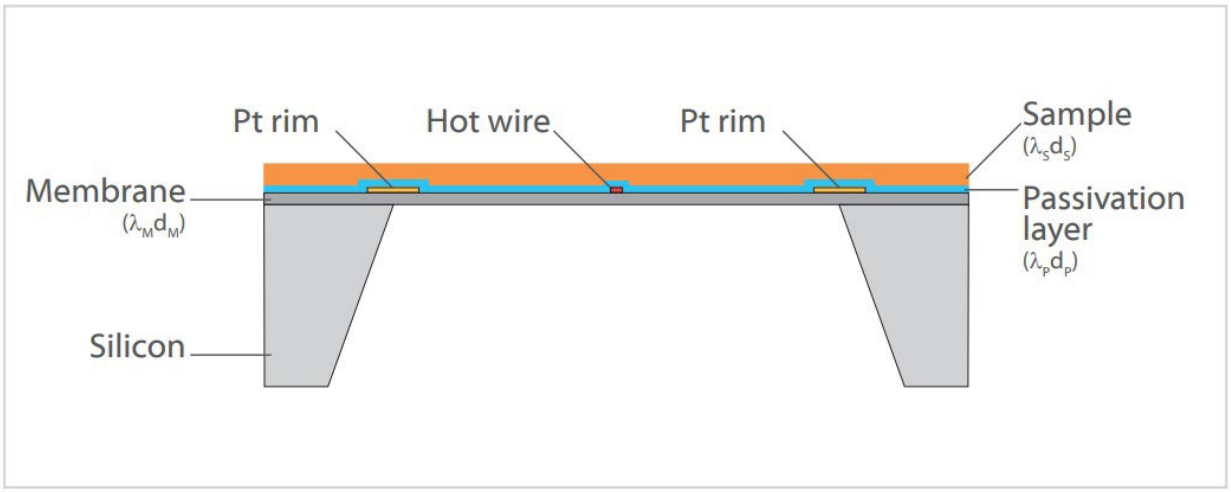

Рисунок 5 - Переріз чіпа з нанесеної плівкою

Цей прилад має вимірювальну камери, вакуумного насос, основний тримач

зразка з включеним нагрівачем, системний інтегрований підсилювач з блокуванням для 3w-методу, ПК і програмне забезпечення для вимірювання та оцінки характеристик плівок.

Методика дослідження характеристик плівки:

1. Вибрати маску для нанесення плівки
2. Через цю маску нанести плівку на чіп
3. Перенести отриманій зразок для дослідження у пристрій
4. Використовуючи програмне забезпечення, отримати потрібні характеристики

Параметри устаткування

Діапазон температур	RT до 280°C -170°C до 280°C
Товщина зразка	від кількох нм до діапазону мкм (залежить від зразка)
Принцип вимірювання	на основі мікросхем (попередньо структуровані вимірювальні мікросхеми, 24 шт. в коробці)
Технології осадження	PVD (напилення, випаровування), ALD, покриття центрифугуванням, струменевий друк, тощо
Параметри, що вимірюються	Теплопровідність (3 ω) Питома теплоємність Додатково:коефіцієнт Зеєбека, питомий електричний опір, провідність, коефіцієнт Холла, Мобільність, концентрація носія заряду, постійний магніт 0,5 Тл або електромагніт до 1 Тл
Вакуум	до 10^{-5} бар

Межі вимірювання

Теплопровідність	0,05 до 200 Вт/м·К
Питомий електричний опір	від 0,05 до 1 · 106 S/см
Коефіцієнт Зеєбека	1 до 2500 мкВ/К
Мобільність Холлу	1 до 10^7 ($см^2$ /Вольт с)
Концентрація носіїв заряду	10^7 до 10^{21} (1/$см^3$)

Похибки вимірювань

Теплопровідність	± 10% (для більшості матеріалів)
Питомий електричний опір	± 6% (для більшості матеріалів)
Коефіцієнт Зеєбека	± 7% (для більшості матеріалів)
Мобільність Холлу	± 9 % для більшості матеріалів

Цей пристрій працює на комбінації двох вищеописаних методів. Роздивимось метод Ван-дер-Пау.

2.1 Метод Ван-дер-Пау

Популярним 4-точковим вимірюванням для визначення опору листів і коефіцієнта Холла матеріалів є метод вимірювання Ван дер Пау, який носить ім’я свого творця, Лео Дж. ван дер Пау.

Розв’язання загальної проблеми розподілу потенціалу в тонкому провідному шарі будь-якої форми Ван дер Паувом у 1958 році дозволило виміряти опір і Холл у цих шарах. Тим не менш, правильне вимірювання вимагає виконання певних вимог. Пропорційно відстані між контактами товщина зразка (t) має бути рівномірною та помірною. Він не повинен мати жодних отворів або острівців, що складаються з матеріалу з високою провідністю, оскільки він повинен мати безперервну форму в математичному сенсі. Чотири точки контакту повинні бути невеликими щодо площі зразка та розташовуватися на його краю. Зразок, створений з крайовими контактами A, B, C і D, отримується, як показано на рис. 5a-b, якщо всі вимоги задовольняються.

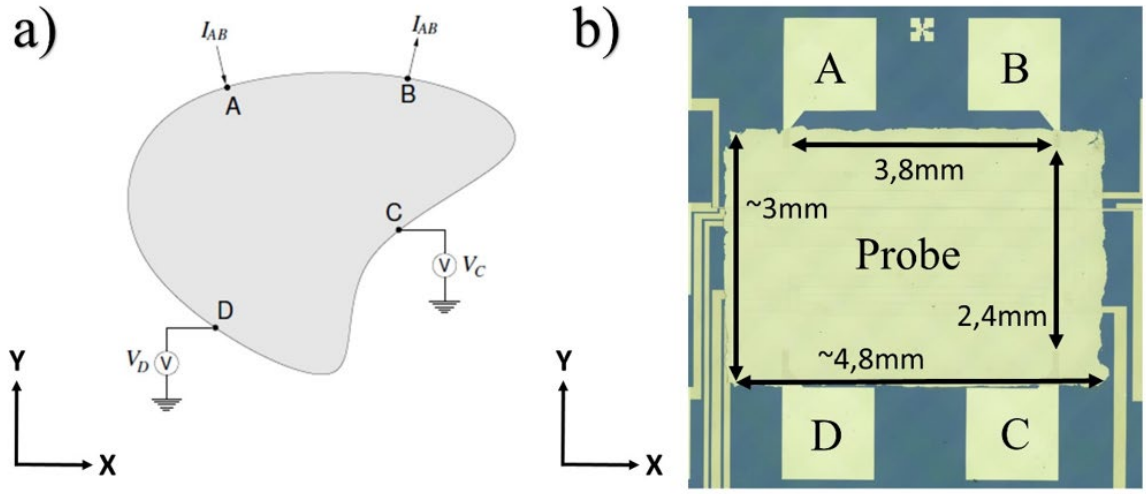

Рисунок 6 - a) Контактування зразка для вимірювання Ван-дер-Пау. b) Контакт із зразком на вимірювальному чіпі TFA, включаючи його розміри.

Щоб обчислити електропровідність, потрібно виміряти як горизонтальний, так і вертикальний опір Ван-дер-Пау $R_{(ij,kl)}$. Вимірювання горизонтального опору залежить від наступного:

$$R(=) = R_{(AB,CD)} = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}}, \qquad (2.1)$$

де I_{AB} — це сила струму між контактами A і B, починаючи з A і закінчуючи B, а V_C — напруга контакту, виміряна відносно землі. Можна розрахувати вертикальний опір Ван-дер-Пау шляхом циклічної зміни контактів. Формулу Ван дер Пау можна розв'язати чисельно для визначення питомого опору або, якщо відома товщина шару, поверхневого опору, якщо виміряно горизонтальний і вертикальний опір:

$$e^{-R_{(=)}*\frac{\pi d}{\rho}} + e^{-R_{(□)}*\frac{\pi d}{\rho}} = 1, \qquad (2.2)$$

Оскільки електропровідність є зворотною величиною питомого опору, її можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \tag{2.3}$$

Зовнішнє магнітне поле з щільністю потоку B_Z можна прикладати перпендикулярно до поверхні зразка, щоб виміряти зміну діагонального опору Ван-дер-Пау (див. рис. 7) як функцію інтенсивності магнітного поля, щоб отримати коефіцієнт Холла зразка.

З такої конфігурації коефіцієнт Холла буде дорівнювати

$$A_H = \frac{t}{B_Z} * \Delta R_{AC,DB}, \tag{2.3}$$

де $\Delta R_{AC,DB} = \Delta R_{AC,DB(B_Z=1)} - \Delta R_{AC,DB(B_Z=0)}$, з коефіцієнтом Холла A_H і магнітною індукцією B_Z.

Принцип інверсії напрямку вимірювання може бути використаний для придушення ефекту зміщення при вимірюванні напруги та струму.

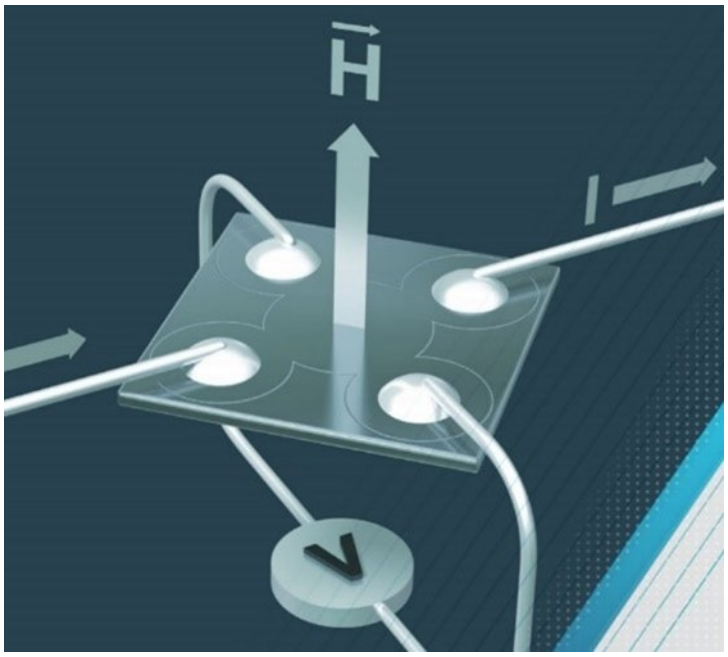

Рисунок 7. Конфігурація зразка для вимірювання коефіцієнта Холла за допомогою вимірювальної технології Ван дер Пау з прикладеним магнітним полем, перпендикулярним до поверхні зразка.

Шляхом вимірювання діагональної напруги V_{Hall} при різних значеннях напруженості магнітного поля та обчислення коефіцієнта Холла на основі

нахилу напруги Холла від напруженості магнітного поля пригнічується ефект зсуву, що виникає в результаті вимірювання напруженості магнітного поля. Для завершення остаточного розрахунку використовується таке рівняння:

$$A_H = \frac{t}{I_{Hall}} * \frac{\Delta V_{Hall}}{\Delta B_Z} . \tag{2.3}$$

Блокуючий підсилювач використовується для зчитування напруги Холла, коли прикладено змінне магнітне поле, щоб виміряти постійну Холла за допомогою методу вимірювання змінного струму. Оскільки так звані зміщення несумісності більше не накладаються на типово малі напруги Холла, матеріали з надзвичайно низькою рухливістю все ще можна вимірювати.

2.2. Вимірювання коефіцієнта Зеєбека

Додатковий термометр і нагрівач розміщують на мікросхемі поблизу зразка, щоб обчислити коефіцієнт Зеєбека. За допомогою такого розташування можна виміряти термонапругу при різних температурних градієнтах і обчислити коефіцієнт Зеєбека,

$$S = -\frac{V_{th}}{\Delta T} \tag{2.4}$$

2.3. Вимірювання теплопровідності тонкої плівки

Для визначення теплопровідності в площині використовується підвісна мембранна установка з гарячою смугою, патент якої очікується. Крихітний дріт служить і нагрівачем, і датчиком температури в цій конструкції. Ця мембрана буде безпосередньо покрита досліджуваним зразком. До гарячого дроту, який нагрівається в результаті нагрівання Джоуля, подається струм, щоб виконати наступне вимірювання. Питомий опір дроту змінюється в результаті підвищення температури і його легко виміряти.

Можна обчислити теплопровідність зразка в зворотному напрямку на основі цієї зміни питомого опору та точної геометрії розташування. Залежно від зразка також можна виміряти питому теплоємність і коефіцієнт

випромінювання. Для отримання високоякісних результатів товщина зразка, помножена на теплопровідність зразка, має дорівнювати або перевищувати 2 x 10^{-7} Вт/К.

2.4. Отримані висновки комерційного методу

Підсумуємо позитивні та негативні властивості такого методу дослідження наноплівок.

Переваги:

- Має велику варіативність способу нанесення плівок
- Надає можливість одночасного дослідження теплових, електричних та магнітних характеристик нанесеної плівки
- Має програмне забезпечення для спостерігання за характеристиками плівки у реальному часі
- Має доволі великі межі вимірювання та невелику похибку

Недолік у цього прилада є лише один, але критичний. Методика дослідження на цьому приладі є такою, що плівка наноситься не у приладі, тому при транспортуванні зразка від місця напилення до устаткування зовнішне середовище буде взаємодіяти з наноплівкою, що сильно змінює характеристики плівки.

Тому нашою задачею є вирішенням цього недоліку.

Математичний апарат для створення програмного забезпечення

І тепер ми можемо отримати таблицю формул для знаходження усіх необхідних характеристик плівки:

Характеристика плівки	Формула
Коефіцієнт Зеєбека	$S = -\frac{V_{Th}}{\Delta T}$ (2.4)

Коефіцієнт Холла	$A_H = \frac{t}{I_{Hall}} * \frac{\Delta V_{Hall}}{\Delta B_Z}$ (2.3)
Теплопровідність	$\lambda = -\frac{U_0^3}{4R_0^2 l\pi} \frac{dR}{dT} \frac{\partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}}$ (1.28)
Коефіцієнт потужності	$PF = S^2 * \sigma$
Безрозмірна добротність	$ZT = \frac{S^2 * \sigma}{\lambda} * T$

Таб. 1 Формули, що використовуються для підрахунку значень фізичних властивостей плівки

3.КОМПЛЕКС ДЛЯ НАНЕСЕННЯ БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВОК З ЗАДАНОЮ ТОВЩИНОЮ І ПРОГРАМНО-АПАРАТНИЙ КОМПЛЕКС

Експериментальна процедура, застосована для осадження плівки та характеристики in situ, передбачала адаптацію комерційно встановленого методу. Для цього була використана вакуумна установка на базі ВУП-5М модернізована за допомогою турбомолекулярного насоса. Вакуумна камера установки обладнана трьома незалежними електронно-променевими гарматами (рисунок 8).

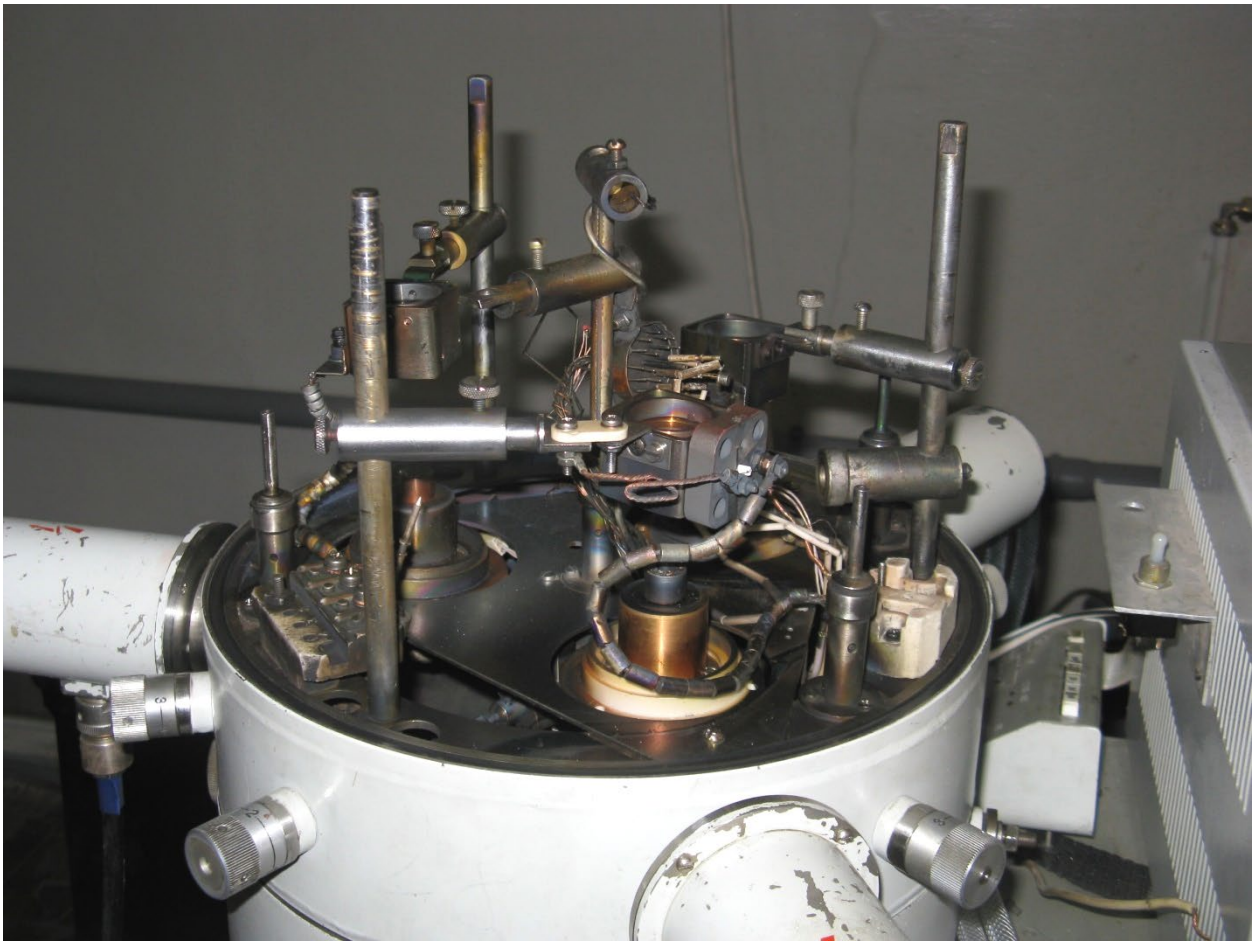

Рисунок 8. Модуль з трьома незалежними електронно-променевими гарматами з охолоджуваним анодом.

Розроблений програмно-апаратний комплекс дозволяв прицезійно з точністю до часток нанометра формувати шаруваті плівкові системи. Крім того даний

комплекс спроможний працювати з двома USB модулями, кожен з яких містить 7 прецизійних аналогово-цифрових перетворювача для автоматичного вимірювання електричних параметрів зразка.

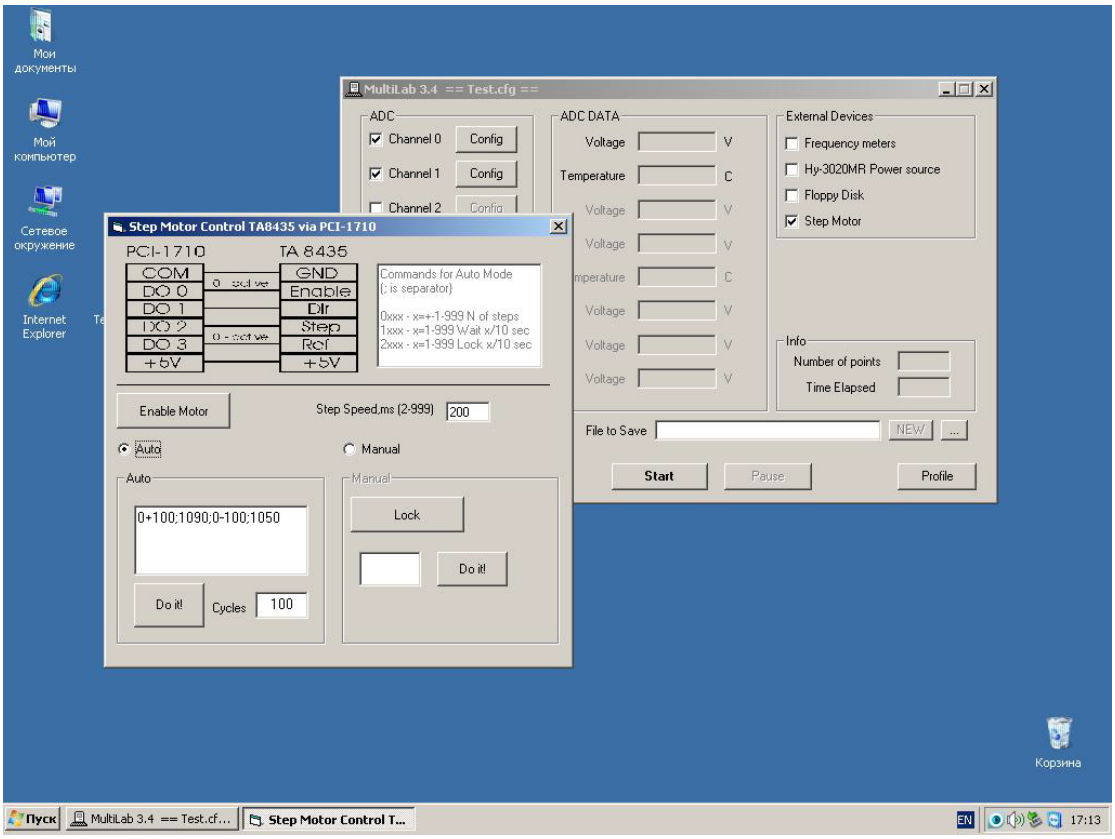

Рисунок 9 Програмний модуль керування системою переміщення зразка над електронно-променевими гарматами.

Перш за все необхідно було визначити характеристики TFA чіпу такі як, призначення кожного контакту, матеріал тонкоплівкових нагрівачів та їх параметри. Фотографія чіпу показана на рисунку 10

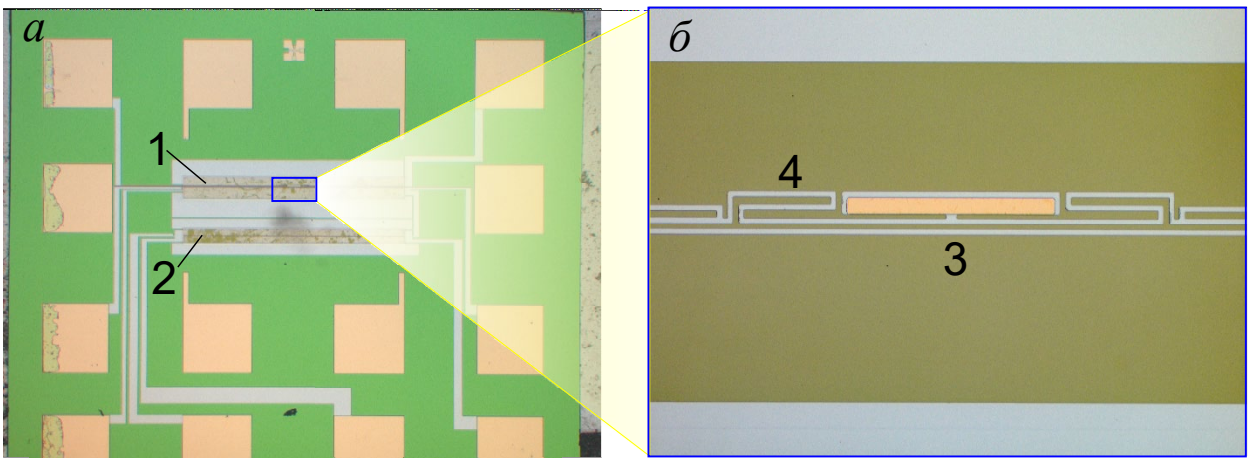

Рисунок 10 - Вид чіпу зверху (а), збільшений масштаб центральної частини верхньої мембрани (б). 1, 2 – нанорозмірні мембрани, 3 - нитка нагрівача, 4 - платиновий резистор

Було визначено, що безпосередньо самі контактні площадки є позолоченими, а нитка нагрівача 3 на нанорозмірній мембрані та провідник 4 виготовлені з чистої платини. Провідник 4 слугує платиновим датчиком температури розмішеним безпосередньо біля нитки нагрівача. Його опір вимірюється по чотириточковій схемі для прецизійного визначення температури.

Призначення контактів чіпу відповідно до схеми на рисунку наступне:

- 2,3,8,9 - електроопір досліджуваної плівки;
- 1,4 - дата лінія платинового резистора;
- 5,6 - струмова лінія платинового резистора;
- 7,10 - дата лінія нагрівальної нитки більшої мембрани;
- 11 - струмова нагрівальної нитки більшої мембрани.
- 14 - спільний контакт нагрівальних ліній,
- 10 та 14 з’єднані,
- 12 - дата лінія нагрівальної нитки меншої мембрани,

13 - струмова нагрівальної нитки меншої мембрани. Необхідно зазначити виявлені обмеження потужності нитки нагрівача та платинового резистора. Так, лінії 1-4, 5-6 та 11-14 мають опір по 155,8 кОм, що потрібно враховувати при заданні струму, щоб не перевищити величину струму нагрівання та не спричинити руйнування нагрівачів та платинового резистора.

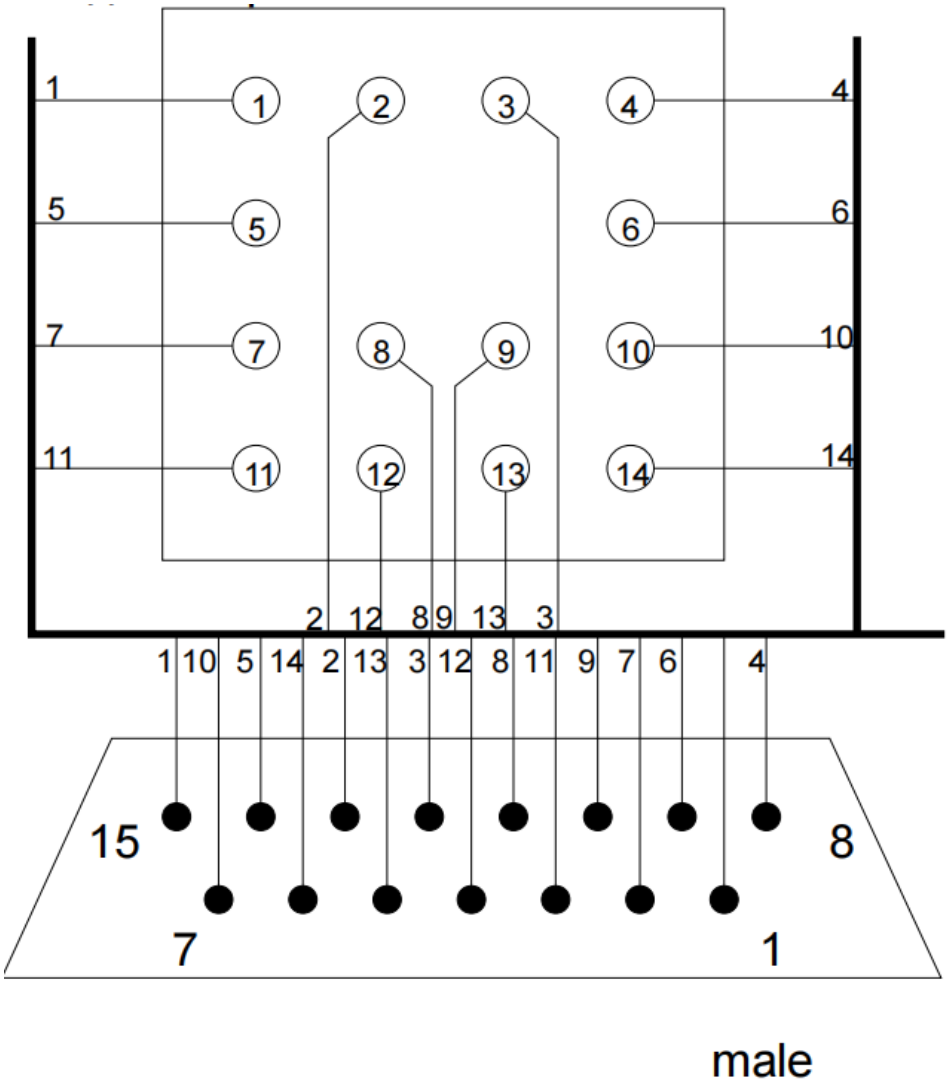

Рисунок 11 Схема підключення пінів чіпу

Крім того був спроектований та виготовлений спеціальний тримач чіпу TFA, який слугував нагрівачем та дозволяв наносити у вакуумі через спеціальний отвір плівкову систему у вакуумі та безпосередньо (in situ) проводити дослідження її електрофізичних параметрів.

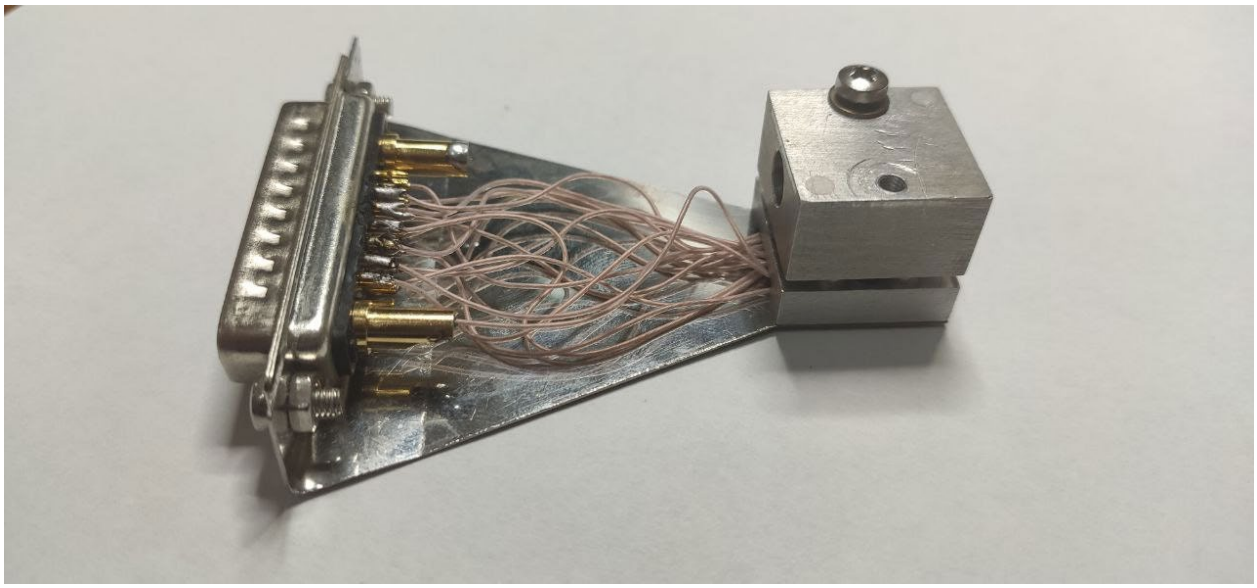

Рисунок 12 Вид TFA тримача для in situ досліджень електрофізичних параметрів конденсованих плівок.

На рисунку 12 ми можемо бачити зібраний тримач, готовий до напилення і подальшого дослідження характеристик плівки. Через центральний отвір проходить потік розпиленого матеріалу, що осаджується на поверхні чіпу і формує тонку плівку. Під захисним блоком знаходиться мережа контактів, яку можна побачити на малюнку
13.

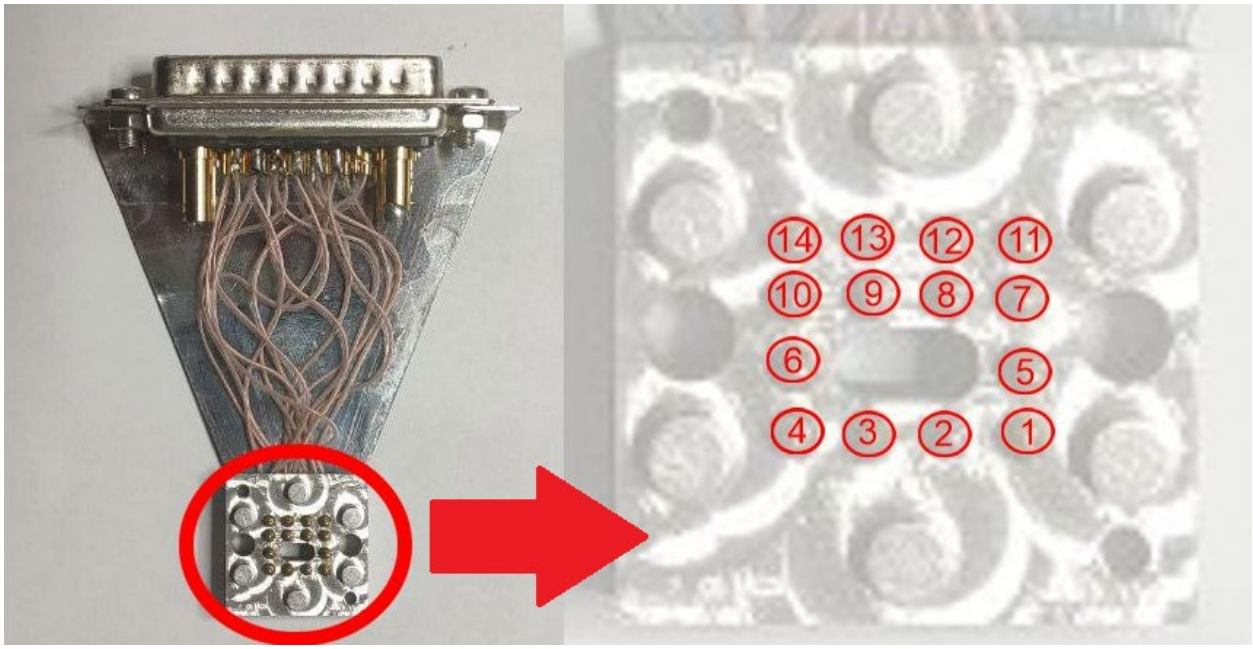

Рис.13. а) Фотографія пристрою для подавання струму та зчитування даних з чіпу

б) збільшена у масштабі частина пристрою з підписаними пінами

Таким чином ми можемо спостерігати, як здійснюється контакт чіпу до пристрою та контакт пристрою з програмно-апаратним комплексом, який і вираховує значення фізичних властивостей чіпу .
Визначаючи різницю потенціалів на пінах 1-4, 5-6 та 11-14 та знаючи показники поданого струму ми можемо дізнатись електричний опір плівки, зміну опору платинового резістора через вплив температури, а значить і отриману температуру через нагрівання плівки від дії електричного струму. Підставляючи дані значення у вищеописані формули у таблиці 1 програмно-апаратний комплекс використовує програмне забеспечення з рисунку 9 для отримання значень характеристик тонкої плівки..

5. ВИСНОВОК

У виконаній роботі проведено адаптацію комерційного методу фірми LINSEIS TFA – thin film analyzer, до умов in situ проведення досліджень. Для цього були докладно розглянуті методи аналізу електро-фізичних параметрів тонких плівок, які використовує цей метод. Були окремо розглянуті методи 3ω для визначення теплопровідності та Ван-дер-Пау для визначення електричного опору конденсованих плівок.
Визначені параметри TFA та шляхи його під'єднання до існуючого програмно-апаратного комплексу формування та дослідження тонких плівок.
Спроектовано та виготовлено тримач чіпів з можливістю нанесення плівок у вакуумі та in situ дослідження їх властивостей.
Підібрали теорію та математичний апарат для визначення параметрів конденсованих плівок.

Проведена комплексна робота дозволяє стверджувати, що отримані показники електро-фізичних властивостей є дійсними для обраних зразків нанесеної тонкої плівки.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Alvarez-Quintana J., Rodríguez-Viejo J. Extension of the 3ω method to measure the thermal conductivity of thin films without a reference sample. *Sensors and actuators A: physical*. 2008. Т. 142, № 1. С. 232–236. URL: https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.01.013
2. De K. D. A. Thermal conductivity measurement using the 3-omega technique: applications to power harvesting microsystems : thesis. 2008. URL: http://digitool.Library.McGill.CA:80/R/?func=dbin-jump-full&object_id=22039
3. Nowak D., Turkiewicz M., Solnica N. Thermoelectric properties of thin films of germanium-gold alloy obtained by magnetron sputtering. *Coatings*. 2019. Т. 9, № 2. С. 120. URL: https://doi.org/10.3390/coatings9020120 .
4. Platform for in-plane ZT measurement and Hall coefficient determination of thin films in a temperature range from 120 K up to 450 K / V. Linseis та ін. *Journal of materials research*. 2016. Т. 31, № 20. С. 3196–3204.
5. Specific heat measurement of thin suspended SiN membrane from 8 K to 300 K using the 3ω-Völklein method / H. Ftouni та ін. *Review of scientific instruments*. 2013. Т. 84, № 9. С. 094902. URL: https://doi.org/10.1063/1.4821501
6. TFA - thin film analyzer from LINSEIS. *Linseis Messgeräte GmbH*. URL: https://www.linseis.com/en/products/thin-film-analyzer/tfa-thin-film-analyzer/ .
7. Völklein F., Reith H., Meier A. Measuring methods for the investigation of in-plane and cross-plane thermal conductivity of thin films. *Physica status solidi (a)*. 2012. Т. 210, № 1. С. 106–118. URL: https://doi.org/10.1002/pssa.201228478 .
8. 3-Omega measurements of vertically oriented carbon nanotubes on silicon / X. J. Hu et al. Journal of heat transfer. 2005. Vol. 128, no. 11. P.

1109–1113. URL: https://doi.org/10.1115/1.2352778.

9. Cahill D. G. Erratum: “thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method” [rev. sci. instrum. 61, 802 (1990)]. Review of scientific instruments. 2002. T. 73, № 10. C. 3701. URL: https://doi.org/10.1063/1.1505652.
10. Cahill D. G., Pohl R. O. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. Physical review B. 1987. T. 35, № 8. C. 4067–4073. URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.35.4067.
11. Effect of annealing on the characteristics of Au/Cr bilayer films grown on glass / Y. Huang et al. Vacuum. 2003. Vol. 71, no. 4. P. 523–528. URL: https://doi.org/10.1016/s0042-207x(03)00093-9 .
12. Kim J. H., Feldman A., Novotny D. Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness. Journal of applied physics. 1999. T. 86, № 7. C. 3959–3963. URL: https://doi.org/10.1063/1.371314.
13. Lee S. M., Cahill D. G. Heat transport in thin dielectric films. Journal of applied physics. 1997. T. 81, № 6. C. 2590–2595. URL: https://doi.org/10.1063/1.363923.
14. Moon I. K., Jeong Y. H., Kwun S. I. The 3ω technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid. Review of scientific instruments. 1996. T. 67, № 1. C. 29–35. URL: https://doi.org/10.1063/1.1146545 .
15. Namba Y. Resistivity and temperature coefficient of thin metal films with rough surface. Japanese journal of applied physics. 1970. T. 9, № 11. C. 1326–1329. URL: https://doi.org/10.1143/jjap.9.1326 .
16. Paddock C. A., Eesley G. L. Transient thermoreflectance from thin metal films. Journal of applied physics. 1986. T. 60, № 1. C. 285–290. URL: https://doi.org/10.1063/1.337642.
17. Priya S. Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers. Journal of electroceramics. 2007. T. 19, № 1. C. 167–184.

URL: https://doi.org/10.1007/s10832-007-9043-4 .

18. Tables of integral transforms. Journal of the franklin institute. 1954. T. 257, № 6. C. 525–526. URL: https://doi.org/10.1016/0016-0032(54)90711-5 .
19. Taylor J. R., Thompson W. An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements. Physics today. 1998. T. 51, № 1. C. 57–58. URL: https://doi.org/10.1063/1.882103
20. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon / G. Gesele та ін. Journal of physics D: applied physics. 1997. T. 30, № 21. C. 2911–2916. URL: https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/21/001.
21. Thermal conductivity and thermal expansion of ceramics pzt in the region of phase transition / S. N. Kallaev та ін. Integrated ferroelectrics. 2005. T. 72, № 1. C. 23–26. URL: https://doi.org/10.1080/10584580500311646.
22. Thermal conductivity measurements of thin-film resist / D. Chu та ін. Journal of vacuum science & technology B: microelectronics and nanometer structures. 2001. T. 19, № 6. C. 2874. URL: https://doi.org/10.1116/1.1421557.
23. Warkusz F. Some transport properties of granular metal films with rough surfaces. Vacuum. 1987. T. 37, № 1-2. C. 115–118. URL: https://doi.org/10.1016/0042-207x(87)90097-2.
24. Wilson P. R., Ross J. N., Brown A. D. Predicting total harmonic distortion in asymmetric digital subscriber line transformers by simulation. IEEE transactions on magnetics. 2004. T. 40, № 3. C. 1542–1549. URL: https://doi.org/10.1109/tmag.2004.826907.
25. Zhong Z. W. Wire bonding using insulated wire and new challenges in wire bonding. Microelectronics international. 2008. T. 25, № 2. C. 9–14. URL: https://doi.org/10.1108/13565360810875958.