



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2016120151, 24.05.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
24.05.2016

Дата регистрации:  
03.04.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.05.2016

(45) Опубликовано: 03.04.2017 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

360000, Кабардино-Балкарская Рес., г. Нальчик,  
ул. И. Арманд, 37А, Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки  
Институт информатики и проблем  
регионального управления Кабардино-  
Балкарского научного центра РАН

(72) Автор(ы):

**Бжеумихов Аниуар Абубович (RU),  
Бжеумихов Казбек Абубович (RU),  
Маргушев Заур Чамилович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт информатики  
и проблем регионального управления  
Кабардино-Балкарского научного центра  
РАН (RU)**

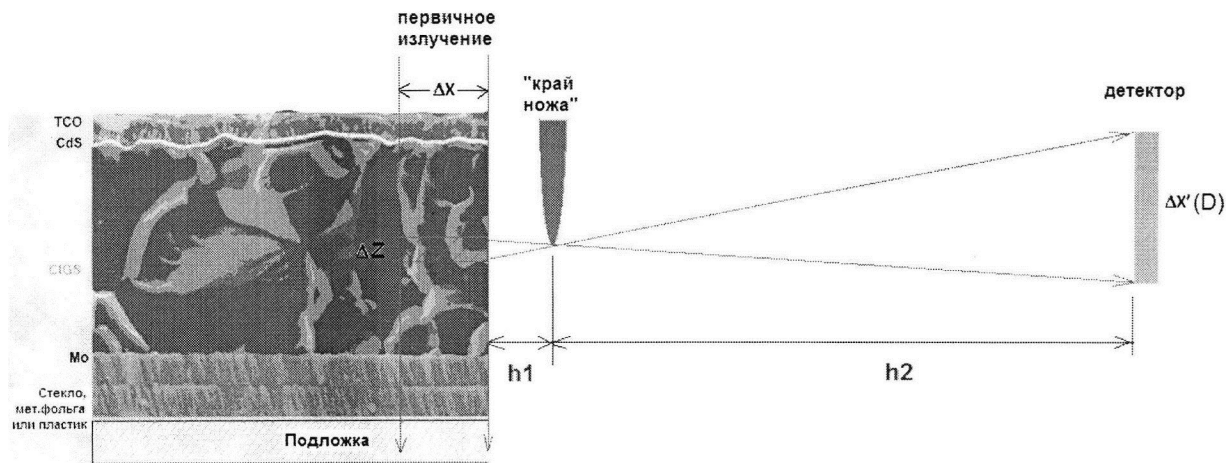
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2300756C1, 10.06.2007. SU  
1831109A1, 10.03.1996. RU 2555191C1,  
10.07.2015. RU 121077U1, 10.10.2012. JP  
2015225000A, 14.12.2015. JP 2012002737A,  
05.01.2012.

(54) **Устройство для измерения профиля распределения элементов по глубине в фотовольтаических слоях**

(57) Реферат:

Использование: для измерения профиля распределения элементов по глубине в фотовольтаических слоях. Сущность полезной модели заключается в том, что устройство для измерения профиля распределения элементов по глубине в фотовольтаических слоях содержит рентгеновскую трубку максимальной мощности 30 Вт с размером анодного пятна 50 мкм, поликапиллярную фокусирующую линзу с размером фокусного пятна 25 мкм, «край ножа» и энергодисперсионный детектор типа SDD (silicon drift detector), при этом первичное

излучение от рентгеновской трубки падает перпендикулярно к поверхности образца, а флуоресцентное излучение регистрируется от скола образца в направлении, перпендикулярном направлению падения первичного пучка с помощью энергодисперсионного дрейфового детектора с пространственным разрешением 48 мкм (рентгеновская цветная камера SL-cam), работающего в режиме полного поля. Технический результат: обеспечение возможности достижения субмикрометрового разрешения по глубине исследуемого образца. 6 ил.



Фиг. 1

RU 169793 U1

RU 169793 U1

Область техники, к которой относится полезная модель

Полезная модель относится к области аналитических устройств, а именно к приборам для измерения пространственного распределения элементов по глубине в слоях толщиной в единицы микрон, в частности, тонкопленочных поглотителях солнечного света на основе соединений  $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ , которые являются одним из перспективных материалов для развития солнечной энергетики. Принцип работы устройства основан на методах рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и «края ножа».

Уровень техники

Рентгенофлуоресцентный анализ относится к числу наиболее распространенных методов исследования вещества с целью определения его элементного состава. В классическом исполнении РФА расходящийся рентгеновский пучок определенной энергии и размера поперечного сечения падает на поверхность исследуемого материала под определенным углом и проникает на глубину, которая определяется массовым коэффициентом поглощения. Часть поглощенной энергии ионизируют атомы образца в пределах глубины проникновения, которая обычно составляет несколько микрон. Ионизованные атомы в свою очередь переизлучают поглощенную энергию в виде флуоресцентного излучения, которое распространяясь во все стороны претерпевает перепоглощение в материале. Регистрация флуоресцентного излучения осуществляется с помощью энергодисперсионного детектора, расположенного под определенным углом к поверхности образца. Таким образом, мы получаем интегральную информацию об элементном составе с объема, который определяется поперечным размером первичного излучения и глубиной выхода вторичного излучения в виде максимумов интенсивности флуоресцентного излучения на детекторе.

С появлением в последние годы рентгеновской капиллярной оптики для фокусировки излучения в светосильное пятно размера в 10-20 микрон РФА получило развитие в плане обеспечения пространственного разрешения вдоль поверхности. Такой способ реализации получил название метода микро-РФА [Vjeoumikhov A, Langhoff N, Vjeoumikhova S, Wedell R: Capillary optics for micro x-ray fluorescence analysis. Rev Sci Instrum 2005, 76: 063115–1-063115–7], который стал эффективно использоваться для исследования образцов неоднородного состава вдоль поверхности.

В случае, когда исследуемый материал неоднороден не только вдоль поверхности, но и по глубине и представляет собой слоистую структуру с неизвестной последовательностью чередования слоев, микро-РФА не может дать корректных результатов. Для решения этой проблемы необходимо обеспечить пространственное разрешение не только вдоль поверхности, но и по глубине образца, что стало очередным этапом в развитии РФА.

Известен микро-РФА с трехмерным разрешением [L. Vincze, B. Vekemans, F. E. Brenker, et.al. Three-dimensional trace element analysis by confocal X-ray microfluorescence imaging// Analytical Chemistry 76 (2), 6786, 2004], где помимо оптики, фокусирующей первичное излучение используется дополнительный оптический элемент, установленный между образцом и детектором и обеспечивающий локальность детектирования вторичного излучения из объема образца. Такая поликапиллярная коническая структура (Poly-ССС) функционирует так, что детектор «видит» только одну точку в объеме образца. Фокусирующая линза и Poly-ССС располагаются конфокально, т.е. фокус линзы совпадает с фокусом Poly-ССС. Таким образом, удалось реализовать микро-РФА с трехмерным разрешением в пределах глубины выхода вторичного излучения из образца с использованием синхротронного источника (СИ), поскольку требуется достаточно высокая интенсивность. Основные недостатки этого способа реализации микро-РФА:

необходимость использования дорогого и малодоступного источника СИ, а также довольно сложная система юстировки двух рентгенооптических элементов на одну и ту же точку образца.

Указанные недостатки преодолены в [RU №2300756C1], который является наиболее близким аналогом (прототипом) заявляемой полезной модели. Отличительным признаком такого подхода является способ регистрации флуоресцентного сигнала на основе применения хорошо известного метода «края ножа», для чего острый край хорошо поглощающего материала располагается между образцом и детектором. Схема измерения реализована так, что пучок возбуждающего излучения поперечного размера  $\Delta X$  падает на образец под определенным углом к его поверхности, а флуоресцентное излучение с разрешением  $\Delta X'$  регистрируется под углом  $\Phi$  от поверхности образца. Предельные возможности метода ограничены размером сфокусированного первичного излучения и разрешением детекторной системы. Разрешение по глубине  $\Delta Z$  выражается через эти параметры формулой:  $\Delta Z = \Delta X \tan\Phi + \Delta X'/\cos\Phi$ .

Для достижения наилучшей разрешающей способности по глубине со стороны рентгеновской трубки ставится поликапиллярная оптика для фокусировки излучения на поверхность образца в светосильное пятно размера 30-50мкм, а для повышения разрешения системы регистрации на окно детектора ставится узкая щель. Путем механического перемещения детектора со щелью перпендикулярно направлению выхода флуоресцентного сигнала измеряют распределение интенсивности на переходе «свет-тьень», образуемая «краем ножа», которое после соответствующей математической обработки позволяет получать информацию о распределении элементов по глубине.

В качестве недостатков прототипа можно отнести относительно низкое разрешение по глубине (около 20мкм), а также большое время экспериментальных измерений ввиду слабой интенсивности полезного сигнала.

#### Раскрытие полезной модели

Фотоэлектрические преобразователи на основе полупроводниковых тонкопленочных конструкций  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) привлекают к себе значительный интерес ввиду возможного конкурента кремниевым элементам. Однако достигнутая на данном этапе эффективность CIGS пленок довольно, сильно отстает от кремниевых аналогов. Одна из причин - отсутствие связи между физико-химическими свойствами (элементный и фазовый состав, распределение элементов по глубине) и эффективностью преобразования солнечной энергии. Особенно трудно получить профиль распределения элементов по глубине в слоях толщиной в единицы микрон.

Предлагаемая полезная модель решает проблему измерения профиля распределения элементов в фотовольтаических преобразователях CIGS за короткое время. Решение этой задачи чрезвычайно актуально в целях повышения эффективности CIGS преобразователей солнечной энергии, оперативной корректировки режима процесса нанесения слоев и их дальнейшей обработки.

Технический результат - достижение субмикрометрового разрешения по глубине за счет модификации схемы измерения в прототипе и использования детектора рентгеновского излучения с пространственным и энергетическим разрешением (рентгеновская цветная камера SL-cam) [O. Scharf, A. Vjeoumikhov, et.al. Compact pnCCD-Based X-ray Camera with High Spatial and Energy Resolution: A Color X-ray Camera, Analytical Chemistry Vol. 83 (2011) 2532-2538].

Фиг. 1 иллюстрирует принцип работы устройства. В отличие от схемы измерения в прототипе первичный пучок рентгеновского излучения падает на образец перпендикулярно поверхности, а регистрация флуоресцентного сигнала производится

от

скола так, что линия детектирования параллельна поверхности образца, т.е. угол  $\Phi=0$ . Тогда формула  $\Delta Z = \Delta X \tan \Phi + \Delta X' / \cos \Phi$ , описывающая взаимосвязь между разрешением по глубине, размером первичного пучка, разрешением детектора и углом детектирования преобразуется к виду:  $\Delta Z = \Delta X'(D)$ . Поскольку используется метод «края ножа» то, как видно из фиг. 1, разрешение детектирования  $\Delta X'$  будет определяться пространственным разрешением детектора  $\Delta X'(D)$  и фактором увеличения  $n = h_2/h_1$  т.е.  $\Delta Z = \Delta X' = \Delta X'(D)/n$ . В SIGS фотоактивная область имеет характерную толщину около 2мкм. Поэтому, чтобы иметь хотя бы 20 точек измерений, потребуется разрешение по глубине в 100нм. К примеру, этого можно добиться при пространственном разрешении детектора  $\Delta X'(D) = 100\text{мкм}$ , расстоянии от образца до ножа  $h_1 = 100\text{мкм}$  и расстоянии от ножа до детектора  $h_2 = 100\text{мм}$ . При этом достигается фактор увеличения  $n = h_2/h_1 = 1000$ .

Следующим конструктивным элементом данного устройства является система детектирования. В прототипе для исследования массивных образцов используется энергодисперсионный дрейфовый детектор типа SDD с узкой щелью 50-100мкм на окне, которая перемещается вместе с детектором для измерения кривой распределения интенсивности. Разрешение в этом случае определяется шириной щели на окне детектора. Попытка увеличить разрешение путем уменьшения размера щели приводит к катастрофическому падению интенсивности, а, следовательно, к увеличению времени измерения до десятков часов.

В предлагаемой полезной модели одним из существенных признаков является применение полнопольного детектора [O. Scharf, A. Bjeoumikhov, et.al. Compact pnCCD-Based X-ray Camera with High Spatial and Energy Resolution: A Color X-ray Camera// Analytical Chemistry Vol. 83 (2011) 2532-2538], активное окно которого имеет 264 пикселя размера 48 мкм каждая. Первое изображение распределения интенсивности не переходе «тень-свет» может быть получено в течение первых 10 секунд, которое с течением времени станет еще яснее. Следовательно, в течение нескольких минут можно найти оптимальное положение изображения тени от «края ножа». Реализация заявляемого устройства возможно только в случае использования детектора с энергетическим и пространственным разрешением.

Таким образом, отличительными признаками заявляемой полезной модели является применение схемы измерения фиг.1, которое позволяет исключить зависимость разрешения по глубине  $\Delta Z$  от размера первичного излучения  $\Delta X$ , а также энергодисперсионного рентгеновского детектора с пространственным разрешением, который работая в режиме полного поля позволяет уменьшить время измерения спектра в 3-4 раза.

Краткое описание чертежей

Сущность полезной модели поясняют фиг.1, на которой представлена рентгенооптическая схема устройства; фиг.2, где схематично изображен внешний вид устройства; фиг.3, которая схематично поясняет конструкцию и оптические параметры поликапиллярной линзы для формирования первичного излучения требуемого размера пучка и интенсивности; фиг. 4, содержащая слева эскизный чертеж общего вида держателя образца в составе пластины (А), где установлены двое весов с регулировочными винтами, через которые перекинута проволока (В), при этом рентгеновское излучение подводится через выемку (С) к поверхности образца, что удерживается зажимом (О), а с помощью регулировочных винтов (Е) выравнивается скол образца и проволоки (В), а справа фиг.4 содержит реальное изображение узла держателя образца с источником рентгена и оптикой (1), образец (2), проволоку из

золота (3), весы с регулировочными винтами (4) и пластину держателя (5); фиг.5, где представлены экспериментальные (точки) и продифференцированные (сплошная) кривые распределения интенсивности для тестового образца медной пленки толщины 2мкм и фиг.6, на которой схематично изображена конструкция поперечного сечения CIGS образца.

Осуществление полезной модели

Фиг.2 схематично иллюстрирует внешний вид устройства. В системе координат X была установлена в качестве оси пучка, ось Z как высота, измерение выполняется вдоль оси V. Заявляемое устройство реализовано с помощью микрофокусной трубки максимальной мощности 30 Вт с родиевым (Rh,  $E_{K\alpha}=20.12$  кэВ) анодом в качестве источника рентгеновского излучения. По аналогии с прототипом между источником излучения и образцом расположена фокусирующая оптика (фиг.3) для создания светосильного пятна рентгеновского излучения на образце, что в конечном итоге сокращает время измерения в несколько раз. Данный вид рентгеновской оптики обладает

хорошим сочетанием достаточного пространственного разрешения и высокой интенсивности пучка в фокальном пятне. Для осуществления устройства диаметр внутреннего канала одиночных каналов и форма оптики в целом оптимизирована для обеспечения компактности конструкции, а также для повышения интенсивности пучка при постоянной величине фокусного пятна, которое составляет менее 25мкм.

В качестве «края ножа» использовалась проволока из золота диаметра 100мкм. Действие устройства осуществляется следующим образом: образец закрепляется на держателе, который позволяет XYZ юстировку. Расстояние край ножа и скол образца  $h_2$

выставляется с помощью оптического микроскопа, в то время как расстояние край ножа-детектор устанавливается с помощью штангенциркуля. После этого включается источник рентгеновского излучения и с помощью XYZ юстировки образца добиваются того, чтобы исследуемая область образца по глубине была в фокусе оптики и как можно ближе к краю скола образца. Этого можно добиться путем настройки образца на максимальное значение интегральной интенсивности для определенной линии флуоресцентного излучения от скола. Следующим шагом является выравнивание и юстировка «края ножа» относительно скола и пучка флуоресцентного излучения от образца таким образом, чтобы он «перекрывал» около половины максимального сигнала. Конечной процедурой определяется положения детектора, которое обеспечивает эффективную регистрацию всей области сканирования в режиме полного поля. Для этого достаточно найти положение теневого сигнала, используя возможность детектора SL-sam каждые 10 секунд получать предварительное изображение регистрируемого сигнала. После проведения описанного алгоритма действий устройство практически готово к работе. Однако для корректной работы устройства необходимо предварительно провести калибровку на образцах известного состава и толщины. В качестве такого образца выбрана пластина кремния, на поверхности которого находится слой меди толщиной 2мкм от производителя. Измерения под микроскопом толщины слоя меди от скола пластины показала толщину  $(2,3 \pm 0,9)$  мкм. В дальнейшем для упрощения введено обозначение:  $2,3(9)$  мкм =  $2,3$  мкм  $\pm$   $0,9$  мкм. На фиг.5 представлены измеренная и продифференцированная кривые от тестового образца, полученные с помощью заявляемого устройства. Измерения проведены при двух значениях расстояния  $h_2$ : 70(5)мм и 34(5) мм. Результаты измерений скола медной пленки на поверхности кремниевой пластины представлены в таблице 1.

Таблица 1.

h2, [мм]	h1, [мкм]	Разрешение, [мкм/рх]	Время измерения, [чч:мм:сс]	Cu Kα, [имп.]	Полуширина кривой(Fwhm), [мкм]
70(5)	95(8)	0,07(1)	2:27:37	8053069	1,6(3)
70(5)	95(8)	0,07(1)	3:36:23	10381053	1,6(3)
34(5)	95(8)	0,13(3)	3:04:30	21434464	1,9(5)

На основании измерений толщина слоя была определена в 1,6(3) мкм и 1,9(5) мкм. Полученные значения находятся в пределах допускаемых ошибок. В случае, когда результаты имеют сильные расхождения с данными тестового образца необходимо провести калибровку по расстоянию h1 и h2. В зависимости от скорости счета и требуемой статистики подбирается время измерения. После калибровки устройство полностью готово для проведения измерений на реальных образцах. Результаты измерения реальных CIGS элементов (фиг.6) представлены в таблице 2.

6

Таблица 2.

h2, [мм]	h1, [мкм]	Разрешение, [мкм/рх]	Время измерения, [чч:мм:сс]	Se, [мкм]	Ga, [мкм]	Cu, [мкм]
125(5)	160(10)	0,061(6)	01:46:01	0,7(1)	0,6(2)	0,6(2)
150(5)	160(10)	0,051(5)	01:46:17	0,7(2)	0,6(2)	0,7(2)
200(5)	160(10)	0,038(3)	02:34:00	0,8(1)	0,7(1)	0,8(1)
225(5)	160(10)	0,034(3)	05:34:02	0,8(1)	0,6(1)	0,8(1)

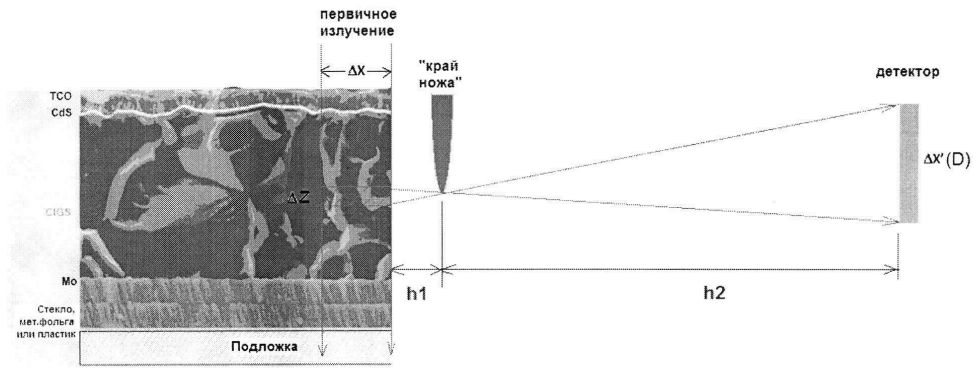
Анализ результатов измерения толщины составных элементов образца тонкопленочного поглотителя солнечного света на основе соединений  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  свидетельствует о достижении с помощью данной полезной модели заявленного технического результата получения субмикронного разрешения по глубине.

Наряду с элементами CIGS устройство может эффективно использоваться для анализа лаковых покрытий, полупроводниковых многослойных структур иного назначения, а также тонкопленочных резисторов.

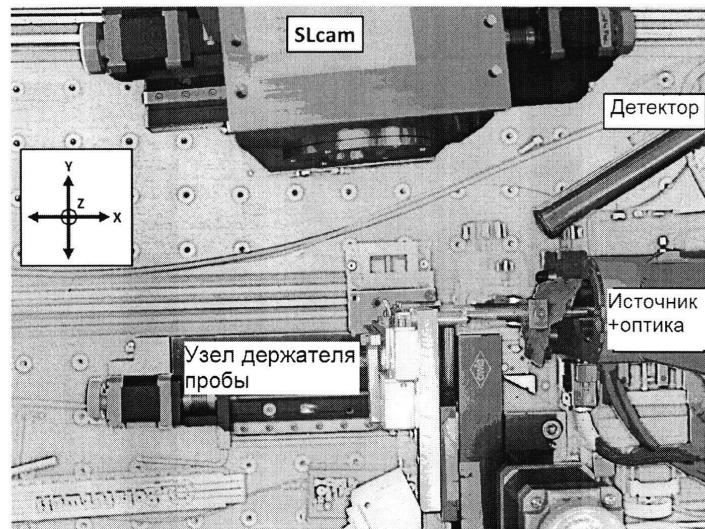
#### (57) Формула полезной модели

Устройство для измерения профиля распределения элементов по глубине в фотовольтаических слоях, содержащее рентгеновскую трубку максимальной мощности 30 Вт с размером анодного пятна 50 мкм, поликапиллярную фокусирующую линзу с размером фокусного пятна 25 мкм, «край ножа» и энергодисперсионный детектор типа SDD (silicon drift detector), при этом распределение элементов по глубине определяется с использованием определенной математической формулы, отличающееся тем, что первичное излучение от рентгеновской трубки падает перпендикулярно к поверхности образца, а флуоресцентное излучение регистрируется от скола образца в направлении, перпендикулярном направлению падения первичного пучка с помощью энергодисперсионного дрейфового детектора с пространственным разрешением 48 мкм (рентгеновская цветная камера SL-cam), работающего в режиме полного поля.

1



Фиг.1



Фиг.2

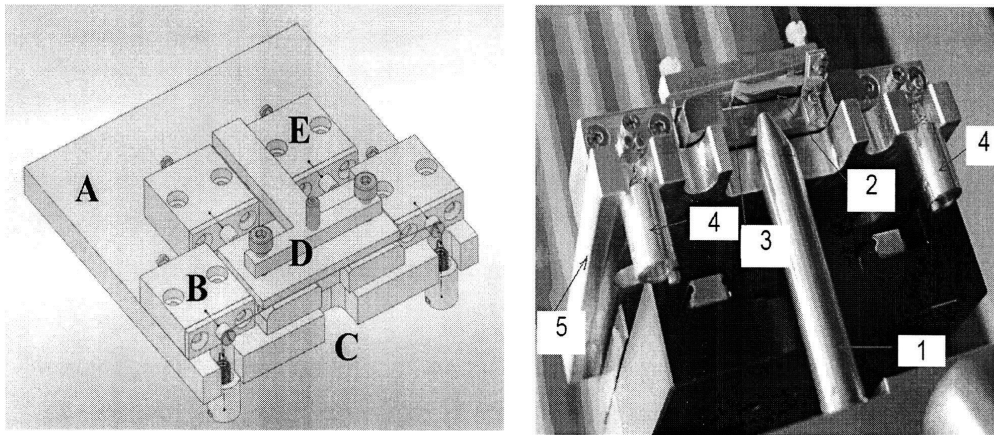
2



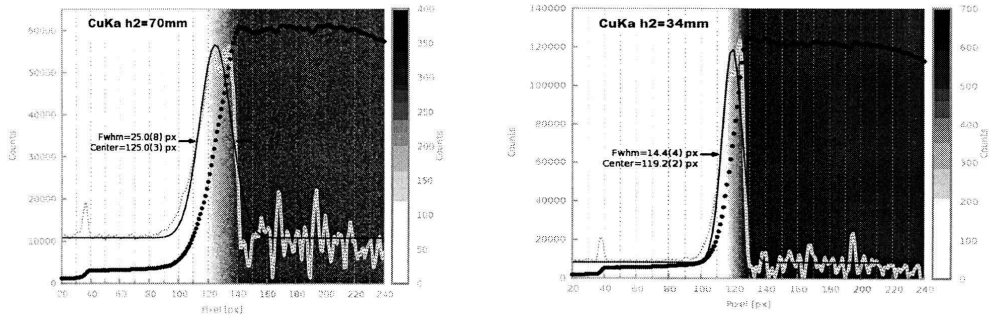


$f_1$ , мм	54.6
$f_2$ , мм	5.8
$L$ , мм	95.6
$D_{in}$ , мм	5.3
$D_{out}$ , мм	1.8
$D_{max}$ , мм	7.3
$\Phi$ , рад.	0.097

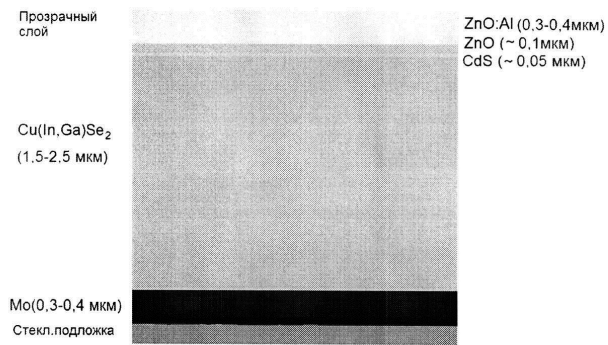
Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6