

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК $\text{TiO}_2$ МЕТОДОМ АСМ

А.Л. ТОЛСТИХИНА, П.А. АРУТЮНОВ\*

Институт кристаллографии РАН

- Московский государственный институт электроники и математики

## Аннотация

Методом атомно-силовой микроскопии в контактном режиме получены топографические изображения поверхности пленок  $\text{TiO}_2$ , сформированных на кремнии газофазным окислительным пиролизом и высокочастотным ионно-плазменным распылением. Проведен расчет двумерных функций корреляционной шероховатости и сделана оценка однородности рельефа поверхности пленок и размеров зон корреляции. Результаты определения размеров кристаллитов в поликристаллических пленках  $\text{TiO}_2$  методом АСМ сопоставлены с данными просвечивающей электронной микроскопии.

## Введение

Морфология поверхности кристалла тесно связана с механизмом его роста и реальной структурой. Поэтому в кристаллографии традиционно уделяется большое внимание исследованиям морфологии, являющейся важнейшим диагностическим признаком. Несомненный интерес для кристаллографов представляет метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяющий получать трехмерные изображения поверхности образцов в широком диапазоне размеров от атомных до десятков микрон. Данные АСМ позволяют перейти на новую ступень описания процессов самоорганизации материи, а именно к количественному анализу морфологии поверхности кристаллов и пленок в мезоскопическом диапазоне размеров.

В данной работе методом АСМ была исследована морфология поверхности поликристаллических и аморфных пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных газофазным окислительным пиролизом и высокочастотным ионно-плазменным распылением. Пленки оксида титана представляют интерес в связи с их использованием в качестве оптических покрытий, диэлектрических слоев в электронных структурах, активных слоев в твердотельных химических сенсорах и т.д. [ 1 ]. Особенное внимание в наших исследованиях было уделено характеристике равномерности рельефа поверхности пленок и выявлению корреляционных связей. Полученные результаты были сопоставлены с данными просвечивающей электронной микроскопии.

## Методика эксперимента

Образцы пленок  $\text{TiO}_2$  были получены пиролизом тетрабутоксититана  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ , который проводился при различных температуре подложки  $T_{\text{п}}$  (от 620 до 720 К) и

содержании кислорода в газовой фазе 50 об.%). Пленки TiO<sub>2</sub> также получали распылением рутиловой мишени в аргоно-кислородной плазме при различной концентрации кислорода (от 30 до 70 об.%); ускоряющее напряжение и температура подложки (300 К) поддерживались неизменными. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины кремния КЭФ-4,5 ориентации (100).

Топографические изображения поверхности пленок получали в контактном режиме АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Р4-SPM-MDT (Нанотехнология-МДТ). Использовали треугольные кантилеверы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> длиной 85 мкм, с резонансной частотой 120 КГц и радиусом кривизны острия 50 нм.

Функцию корреляционной шероховатости мы определяем как двумерную детерминированную функцию [ 2 ]:

$$B(L_p, L_l) = \left[ \frac{N_s(L)}{N_{sp} N_{sl}} \sum_{i,j=1}^L |z_{ij} - z_{mean}|_{sp} * |z_{ij} - z_{mean}|_{sl} \right]^{1/2} .$$

Эта формула позволяет вычислить корреляционную функцию  $B(\bullet)$  в широком диапазоне изменения масштаба сканирования, которая дает количественное представление о вариациях высот и корреляционной связи между выбранными областями. После того, как построена кривая  $B(\bullet)$ , можно выбрать интересующую область сканирования, нормировать эту функцию как автокорреляционную функцию  $ACF(r)$  при заданном масштабе и найти длину корреляции  $L_c$  в нм. Функцию корреляционной шероховатости мы используем для измерения размеров зон корреляции и оценки равномерности рельефа поверхности. Правомерность такого подхода может быть обоснована тем, что в основе корреляционной связи всегда лежит некоторый физический механизм, определяемый условиями роста пленки. При экспоненциальной модели автокорреляции можно принять за "единицу" измерения размера зерна уменьшение  $ACF(r)$  до уровня 0.37 ( $r=L_c$ ), как это принято в теории случайных процессов для exp-распределения. Для этого случая, функция  $ACF(r)$  аппроксимируется выражением:

$$ACF(r) = W_{ij} \exp(-r/L_c)$$

где  $W_{ij}$  - шероховатость поверхности, вычисленная для точки с координатами  $i,j$ ;  $r$  - расстояние от выбранной вершины в нм.

### Результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены АСМ-изображения поверхности пиролитических пленок TiO<sub>2</sub>, полученных при  $T_{II}=720$  К (а) и  $T_{II}=620$  К (б). Их анализ показывает, что при уменьшении температуры пиролиза уменьшаются почти в два раза размах высот  $S_Y$  (от 39,4 до 16,6 нм) и среднеквадратическая шероховатость  $S_Q$  (от 6,1 до 2,7нм).

Сопоставление соответствующих профилей поверхности (параллельных оси X) (рис.2а,б) и гистограмм распределения высот показывает, что при этом также увеличивается размер холмов в плоскости XY и уменьшается их высота Z (примерно от 18,7 до 3,8 нм). Можно сделать заключение, что уменьшение температуры пиролиза на  $100^{\circ}$  приводит к образованию более широких и уплощенных кристаллитов  $\text{TiO}_2$ .

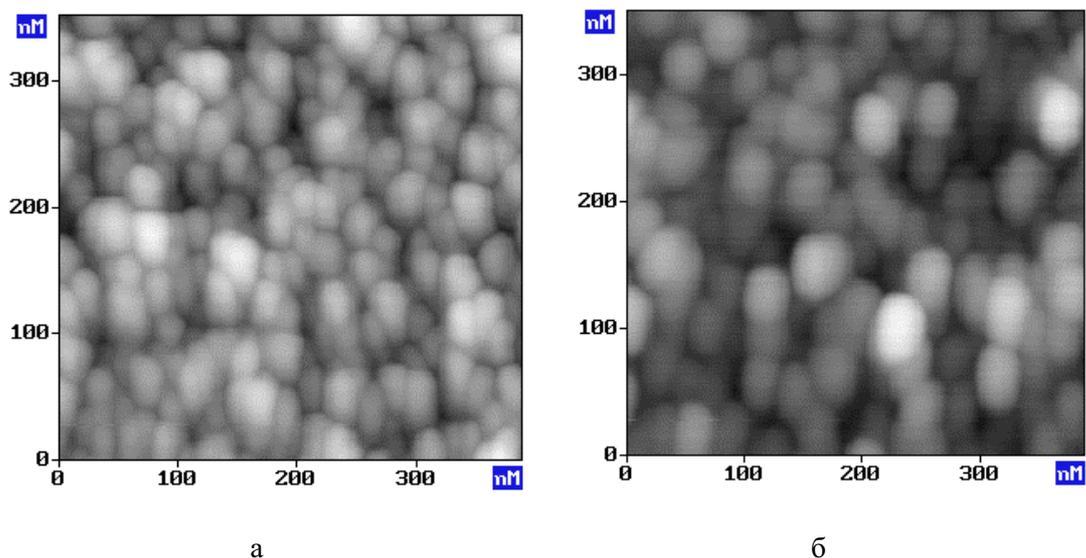


Рис.1 АСМ-изображения поверхности поликристаллических пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных пиролизом при  $T_{\text{п}}=720$  К (а) и  $T_{\text{п}}=620$  К (б).

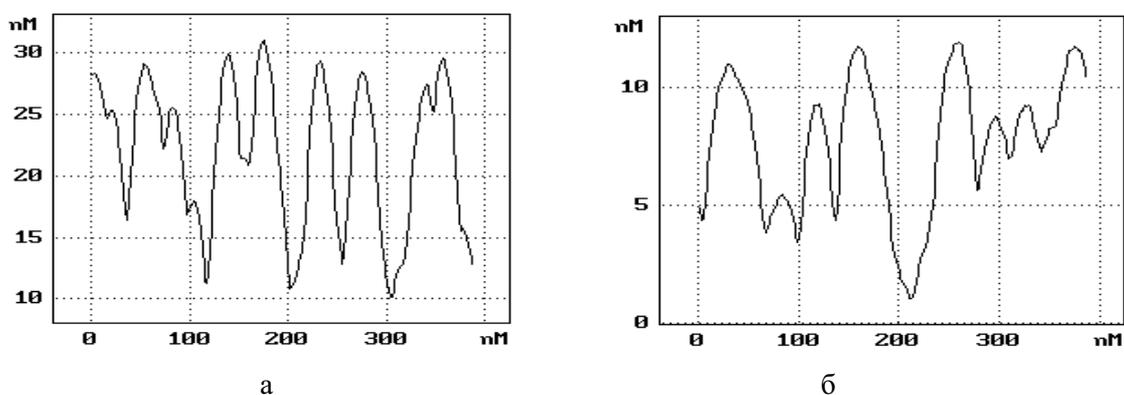


Рис.2 Профили поверхности пленки, параллельно оси X.  $T_{\text{п}}=720$  К (а) и  $T_{\text{п}}=620$  К (б).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что при данных условиях проведения процесса пиролиза образуются поликристаллические пленки, структура которых, идентифицирована как анатаз [1]. На рис.3 приведено электронно-микроскопическое изображение (на просвет) пленок, полученных при  $T_{\text{п}}=720$  К. Размер кристаллитов, имеющих ярко выраженную прямоугольную форму, составляет от 12 до 40 нм.



Рис.3 Электронно-микроскопическое изображение поликристаллической пленки  $\text{TiO}_2$ , полученной пиролизом при  $T_{\text{п}} = 720$  К. Масштаб приведенного изображения соответствует масштабу АСМ-изображений на рис.1.

Для определения равномерности рельефа пленок и оценки зон корреляции по АСМ-изображениям (рис.1) были выбраны участки поверхности размером  $24,27 \times 21,97$  нм<sup>2</sup> и рассчитаны для них двумерные функции корреляционной шероховатости  $B(\bullet)$ . На рис.4 приведены графики функции  $B(\bullet)$  для пиролитических пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных при  $T_{\text{п}} = 720$  К (а) и  $T_{\text{п}} = 620$  К (б). Размер зерна, определяемый из  $B(\bullet)$ , соответствует  $D=2L_c$ . Из рис.4а можно видеть, что при  $L$  от 180 до 340 нм выявляется сильная корреляция в размерах кристаллитов ( $T_{\text{п}} = 720$  К). Длина корреляции  $L_c$  составляет на этом участке 14,6 нм, а размер кристаллитов 29,2 нм, соответственно. Из рис.4б можно заметить, что размеры кристаллитов, определяемые через корреляционную длину, весьма неоднородны.

Сопоставление данных АСМ и электронной микроскопии показывает, что в первом случае размеры кристаллитов составляют 29,2 нм, а во втором - от 12 до 40 нм. Попытка сравнения размеров кристаллитов по изображениям, имеющим совершенно различную природу формирования, показала, что достоверность полученных результатов приемлема. Необходимо иметь в виду, что разрешающая способность АСМ влияет на статистические характеристики поверхности и на корреляционную функцию. Поэтому проводимый морфологический анализ пленок, размеры кристаллитов в которых сопоставимы с размером зондирующего острия, скорее пока можно рассматривать как качественный, чем количественный.

На рис.5 приведено АСМ-изображение поверхности пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных ВЧ-методом. Из электронно-микроскопических данных следует, что эти пленки имеют однородную аморфную структуру, и, как известно, оценка размеров зерен в таких аморфных пленках затруднительна.

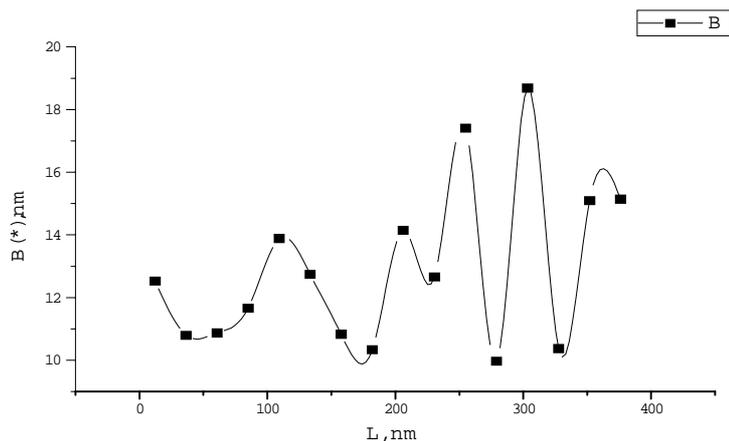


Рис.4а График функции корреляционной шероховатости для поликристаллических пленок  $TiO_2$ , полученных при  $T_{II}=720$  К.

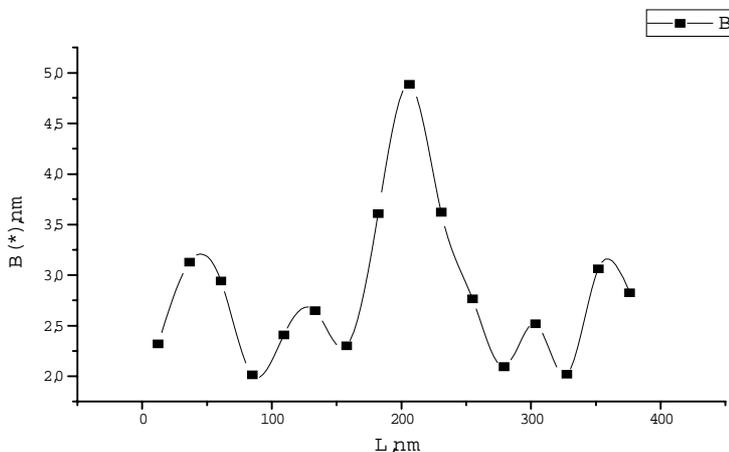


Рис.4б График функции корреляционной шероховатости для поликристаллических пленок  $TiO_2$ , полученных при  $T_{II}=620$  К.

Согласно данным АСМ для этих пленок  $S_Y = 3,75$  нм,  $S_Q = 0,255$  нм, а наиболее часто встречающаяся высота  $Z=1,8$  нм. По сравнению с пиролизом ВЧ-метод позволяет получать при одинаковой толщине около 30 нм более гладкие пленки (параметры шероховатости почти на порядок меньше аналогичных в случае пиролиза).

Для пленок  $TiO_2$ , полученных ВЧ-методом, был проведен расчет функции корреляционной шероховатости  $B(\bullet)$  в области поверхности размером  $25,2 \times 25,2$  нм<sup>2</sup> (рис.6). Для аморфных пленок можно отметить равномерную корреляцию. В этом случае мы имеем дело не с кристаллитами пленки, а с областями повторяющейся однородности. Длина корреляции  $L_c$  составляет 23,5 нм, а размер зоны корреляции - 47 нм.

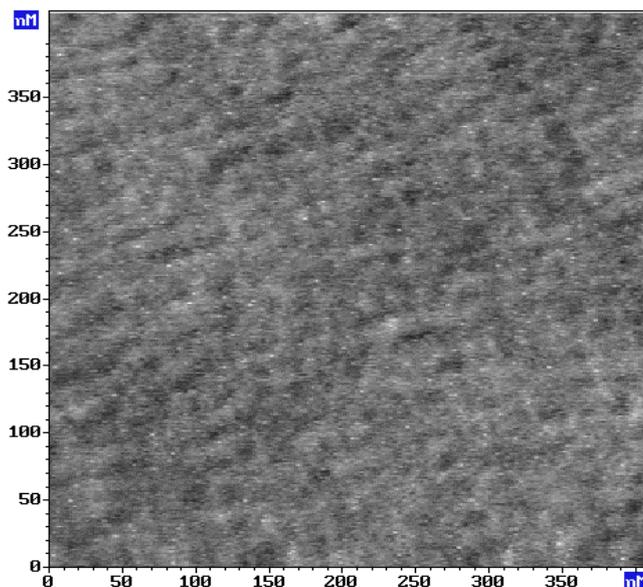


Рис.5 АСМ-изображение поверхности аморфной пленки  $TiO_2$ , полученной ВЧ-методом.

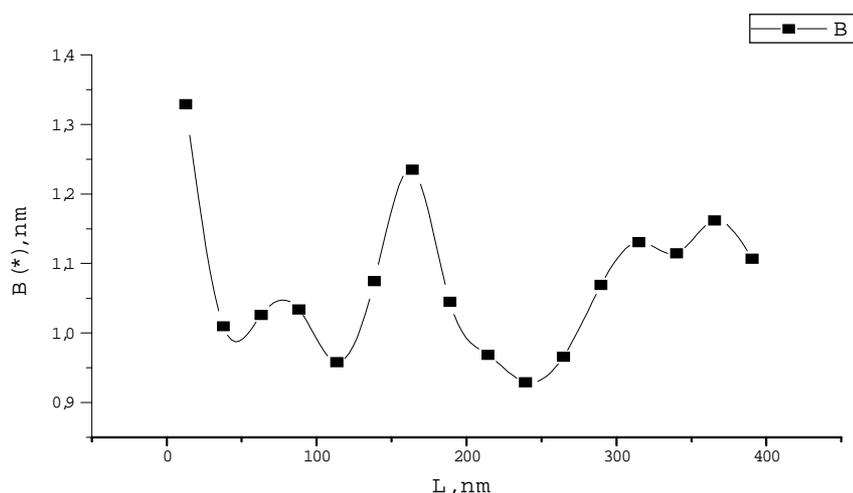


Рис.6 График функции корреляционной шероховатости для аморфных пленок  $TiO_2$ , полученных ВЧ-методом.

Таким образом, при исследовании морфологии поверхности пленок полезно использовать двумерные функции корреляционной шероховатости, так как при малых масштабах сканирования они позволяют оценить размеры зон корреляции (или размеры кристаллитов) и отражают рельеф поверхности в понятиях корреляционных связей.

Настоящая работа выполнялась в рамках Государственной научно-технической программы "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" по проекту N 02.04.3.2.32.Э26.

#### Список литературы

1. Толстихина А.Л., Сорокина К.Л. // Кристаллография. 1996. Т.41. N2. С.339-347.
2. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. // Микроэлектроника. 1998. Т.27. N6. С.431-439.