

ВИВЧЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ

Скануюча зондова мікроскопія, включаючи атомно-силову – це новітній метод дослідження поверхонь із субнанометровою і навіть субангстремною роздільною здатністю, що на сьогодні інтенсивно розвивається. Оскільки в скануючій зондовій мікроскопії картографування висот поверхні проводиться на основі прямих вимірювань (на відміну від оптичної і електронної мікроскопії), наступна цифрова обробка даних дає можливість глибокого кількісного аналізу різних характеристик поверхні. При таких дослідженнях суттєвим є вибір параметрів, які, з одного боку, найбільш повно характеризують поверхню, а з іншого, є інваріантними відносно розміру досліджуваної ділянки поверхні.

Подано систему параметрів статистичного аналізу форми поверхонь, на прикладі реальних поверхонь різного типу проаналізовано масштабну залежність шорсткості та введено додаткові інваріантні за масштабом параметри, які дозволяють вибрати оптимальне за інформативністю поле сканування. Дані атомно-силової мікроскопії зіставлені з результатами рентгеноструктурних досліджень.

The scanning probe microscopy (SPM), including atomic-force microscopy (AFM) is up-to-date method of surface morphology investigations with subnanometer and even subangstrom resolution. The mapping of heights of a surface in SPM carried out on the basis of direct measurements (in contradistinction to optical and electron microscopy). The following numeral data processing enables us to make a quantitative analysis of surface by means of various parameters. At such investigations the choice of parameters which can completely characterize a surface, and are invariant concerning the size of explored surface area are necessary.

The system of parameters for statistical analysis of surfaces morphology is introduced in the paper. The results of AFM investigations are compared with X-ray diffraction measurements.

Вступ

Поверхню тонких плівок як епітаксійних, так і полікристалічних, можна розглядати як модель процесу росту та структурних перетворень під дією зовнішніх чинників, що визначають їх властивості. Тому дослідження морфології необхідні для одержання інформації про залежність структури плівок від методів та режимів їх осадження у процесі виробництва приладів.

На початок 90-х років, коли величезний потенціал методу скануючої зондової мікроскопії (СЗМ) у вивченні поверхонь різних матеріалів уже не викликав сумнівів, для реалізації цього потенціалу потрібна була розробка алгоритмів вимірювань, методів, приладів і, звичайно, систем метричних параметрів аналізу отриманих зображень. Сукупність усіх розроблених апаратних, програмних і аналітичних можливостей СЗМ перевели дослідження поверхні матеріалів на більш високий науковий рівень.

Основні принципи роботи, конструктивні осо-

бливості та можливості СЗМ, а також механізми силової взаємодії зонда з поверхнею, що лежать в основі діагностики різних властивостей поверхні, можна знайти, наприклад, у працях [1,2]. Для аналізу шорсткості та локальної структури поверхні на основі топографічних зображень розроблена система метричних і фрактальних параметрів [3-5]. Показано, що зареєстровані масиви даних сканування дозволяють обчислити як інтегральні, так і локальні тривимірні характеристики поверхні відповідно до міжнародних стандартів. Разом з цим, постійно проводиться пошук нових, більш інформативних та інваріантних відносно вибраного масштабу сканування алгоритмів кількісного аналізу форми поверхонь.

Як ілюстрацію застосування деяких параметрів для аналізу поверхні ми вибрали полікристалічні плівки сульфїду цинку і дибориду титану. Чітка кореляція результатів атомно-силової мікроскопії (АСМ) з рентгеноструктурними дозволяє робити висновки про зв'язок морфології поверхні плівки з внутрішньою кристалічною структурою.

Система параметрів для аналізу поверхні матеріалів

У даній роботі ми обмежимося тільки переліком та деякими характеристиками основних метричних параметрів для аналізу АСМ-зображень у режимі топографії. Метричні параметри, відповідно до прийнятої класифікації, включають три групи: амплітудні, функціональні і просторові.

1. Амплітудні параметри характеризують середні статистичні властивості всієї поверхні.

1.1. Розкид висот $R_z = Z_{\max} - Z_{\min}$ використовується для загальної оцінки ступеня "пересіченості" рельєфу поверхні.

1.2. Десять точок по висоті

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (Z_{\max i} - Z_{\min i}),$$

характеризують шорсткість поверхні по обраним п'ятьом координатам максимальних висот і впадин.

1.3. Середня арифметична шорсткість визначається як середньоарифметичне значення висоти поверхні в усіх точках скану

$$R_a = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} |Z(x_i, y_j)|,$$

де M, N – кількість точок поверхні у напрямках Ox і Oy ($M=N$ у випадку квадратної області аналізу), $Z(x_i, y_j)$ – висота рельєфу зображення в точці (x_i, y_j) відносно середньої площини поверхні, що виключає вплив загального нахилу поверхні.

1.4. Середньоквадратична шорсткість обчислюється за формулою

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} Z'^2(x_i, y_j)},$$

тут $Z'(x_i, y_j)$ – висота зображення в точці (x_i, y_j) відносно середньої точки рельєфу.

1.5. Асиметрія

$$R_{sq} = \frac{1}{M \cdot N \cdot R_q^3} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} Z^3(x_i, y_j),$$

визначає симетричність значень висот поверхні щодо середнього профілю. Якщо $R_{sq}=0$, то дані розподілені рівномірно навколо середньої площини (наприклад, розподіл Гауса). І навпаки, у випадку $R_{sq} \neq 0$ один з хвостів розподілу різко зростає ($R_{sq} > 0$) чи різко спадає ($R_{sq} < 0$).

1.6. Експес

$$R_{ku} = \frac{1}{M \cdot N \cdot R_q^4} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} Z^4(x_i, y_j),$$

характеризує довжина розподілу профілю. Для Гаусового розподілу поверхні $R_{ku}=3$.

1.7. Автокореляційна функція за означенням $ACF(r) = \overline{q(r_0 + r)q(r_0)}$, де $q(r) = h(r) - h_{\text{ср}}$ – висота пагорба відносно середньоарифметичного рівня. ACF – двовимірна детермінована характеристика ступеня періодичності зображення.

1.8. Спектральна густина потужності (PSD) – розподіл частот (чи довжин хвиль) у складній періодичній структурі поверхні – визначається як дискретне Фур'є-перетворення функції $Z(x, y)$ вздовж лінії довжиною L , що містить N точок поверхні з інтервалом d_0 :

$$PSD(f) = \frac{2d_0}{N} \left(\sum_{n=1}^N Z(x_n, y_n) \exp[2\pi i f d_0 (n-1)] \right),$$

f змінюється у межах від $1/L$ до $N/(2L)$.

У використанні останніх двох параметрів є зміст, якщо аналізована поверхня може бути представлена як суперпозиція періодичних поверхонь.

2. Функціональні параметри на відміну від амплітудних характеризують рельєф у локальній області і ступінь гладкості поверхні.

2.1. Середня кривизна вершини локальних максимумів

$$R_{sc} = -\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\delta^2 Z(x, y)}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 Z(x, y)}{\delta y^2} \right],$$

де n – кількість максимумів на поверхні, $\delta x, \delta y$ – крок сканування вздовж напрямків Ox і Oy .

2.2. Середньоквадратичне відхилення кута нахилу вершини за означенням

$$R_{dq}^2 = \frac{1}{(M-1)(N-1)} \times \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} \left[\left(\frac{Z(x_i, y_j) - Z(x_{i-1}, y_j)}{\delta x} \right)^2 + \left(\frac{Z(x_i, y_j) - Z(x_i, y_{j-1})}{\delta y} \right)^2 \right].$$

2.3. Відносна площа поверхні задається відношенням площі аналізованої поверхні і площі гладкої площини xy :

$$R_{dr} = \frac{S_s - xy}{xy} \cdot 100\% = \frac{\sum_{i=0}^{M-2} \sum_{j=0}^{N-2} A_{ij} - (M-1)(N-1)\delta x \delta y}{(M-1)(N-1)\delta x \delta y} \cdot 100\%,$$

$$\text{де } A_{ij} = \frac{1}{4} [L_{\delta y}(x_i, y_j) + L_{\delta y}(x_{i+1}, y_j)] \times [L_{\delta x}(x_i, y_j) + L_{\delta x}(x_i, y_{j+1})],$$

доданок $L_{\delta y}(x_i, y_j)$ – довжина відрізка поверхні з кінцями в точках $Z(x_i, y_{j+1})$ і $Z(x_i, y_j)$, інші визначаються за аналогією.

Очевидно, що для абсолютно гладких поверхонь $R_{dr}=0\%$.

3. Просторові параметри дозволяють визначити анізотропію поверхні і періодичність структури: індекс напрямку радіальної довжини хвилі, напрямок текстури, переважаючу радіальну довжину хвилі [6].

Експеримент

Досліджувані плівки полікристалічного ZnS:Cu товщиною 8 нм наносилися на керамічні підкладки BaTiO₃ товщиною 1 мм методом електронно-променевого напилювання (*EBE* – *electron beam evaporation*) (серія I) і методом хімічного розпаду сірковмісних металоорганічних сполук міді і цинку (*MOCVD* – *metalorganic chemical vapour deposition*) (серія II). При осадженні зразків серії I температура підкладки складала ~150°C. Температура підкладки T_S при хімічному осадженні змінювалась від 260 до 300°C.

Після напилення плівки серії I були відпалені при температурі 850°C при нормальному тиску в атмосфері, збагаченій парами сірки, у присутності галію.

Полікристалічні плівки TiB₂ товщиною 10 нм наносилися методом магнетронного розпилення

на підкладки з монокристалічного GaAs. Після осадження плівки піддавалися швидкому термічному відпалу при температурах 400, 600 і 800°C протягом 1 хвилини.

Дослідження та аналіз морфології поверхні зразків здійснювались за допомогою серійного атомно-силового мікроскопу *NanoScope IIIa* з програмним пакетом для аналізу поверхонь фірми-виробника *Digital Instrument*, а також спеціалізованого програмного забезпечення для обробки графічних зображень і числових масивів, у тому числі і оригінальних програмних модулів.

Нами також досліджувались структурні властивості описаних вище систем у залежності від режимів одержання та післяростових обробок методами рентгеноструктурного аналізу [7-9].

Результати та обговорення

АСМ-дослідження поверхонь плівок ZnS:Cu/BaTiO₃ виявили різку залежність морфології від методу і режиму їхнього одержання (рис. 1).

Поверхня вихідних плівок, отриманих методом *EBE*, досить неоднорідна, на ній можна виділити зерна з нечіткими границями розмірами від 100 до 280 нм (рис.2, крива 1). Після температурного відпалу з одночасним легуванням галієм більшість зерен значно збільшуються – частина з них досягає розмірів порядку 1000 нм, відрізняючись при цьому чіткими границями та гладкою поверхнею (рис.2, крива 2).

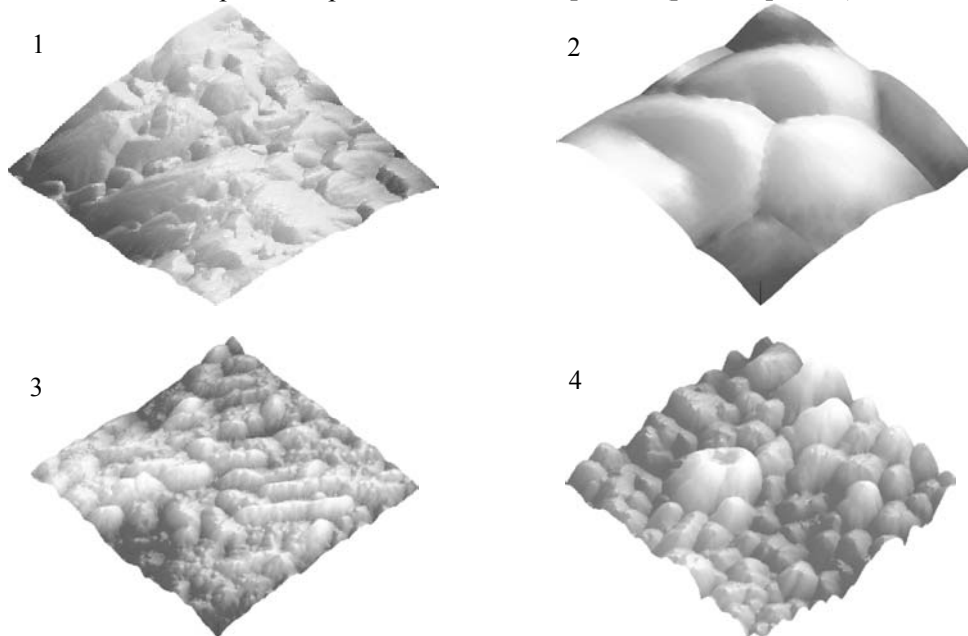


Рис. 1. Топографія поверхні плівок ZnS:Cu/BaTiO₃ (розмір скану 1×1 мкм, шкала висот – 200 нм): серія I – плівки отримані методом *EBE* до відпалу (1) і після відпалу з одночасним легуванням галієм (2); серія II – плівки отримані методом *MOCVD* при температурі підкладки ~260°C (3) і 300°C (4). Зазначена нумерація зразків використовується у всіх наступних рисунках.

Поверхня *MOCVD* – плівок при $T_S=260^\circ\text{C}$ складається з дрібних зерен розмірами близько 25 нм (рис.2, крива 3), що у свою чергу можуть утворювати орієнтовані агломерати у виді ланцюжків розмірами від 70 до 400 нм. Кількість і форму цих агломератів визначає рельєф поверхні підкладки BaTiO_3 : на плоскій вершині окремого зерна кераміки формуються окремі невеликі агломерати, у той час як на схилах зерен нанозерна утворюють довгі ланцюжки з орієнтацією поперек схилу (рис.1). Така особливість мікрорельєфу, ймовірно, обумовлена "сповзанням" плівки по схилах зерен підкладки.

З підвищенням температури підкладки BaTiO_3 до 300°C отримані плівки складаються з гладких зерен однакової форми з чітко вираженими границями і максимумом розподілу за розмірами, що відповідає 250 нм (рис.2, крива 4).

Аналіз рентгенодифрактограм зразків показав, що коли плівки, отримані *EBE*-методом, мають кубічну структуру з переважною орієнтацією кристалітів у напрямку $\langle 111 \rangle$, то в *MOCVD*-плівках переважає ZnS гексагональної структури з орієнтацією кристалітів у напрямку $\langle 0001 \rangle$ незалежно від температури підкладки. Відпал плівок серії I не змінює їхнього фазового складу. Рівень напруг і розмір кристалітів у плівках ZnS:Cu залежить від способу отримання та режимів післяростових обробок (таблиця.1) [7].

Оскільки досліджувані поверхні не містять регулярних особливостей рельєфу, то для їх аналізу ми обмежились амплітудними і функціональними характеристиками. У ході аналізу виявлено значну залежність значення шорсткості від розмірів ділянки поверхні, з якої вона визначалась.

Масштабний характер шорсткості зернистої поверхні полікристалічного сульфідів цинку, що спостерігався нами, описується лінійною залежністю R_a від розміру аналізованої області зображення L_{xy} (рис.3). Це дозволяє прийняти коефіцієнт нахилу прямої як новий параметр для оцінки властивостей поверхні, що характеризує однорідність висоти рельєфу по аналізованій площі (назвемо його масштабною однорідністю рельєфу). Очевидно, що k не може приймати від'ємних значень, а при $k=0$ шорсткість поверхні постійна незалежно від величини аналізованої площі, тобто будь-яка мала область поверхні подібна до як завгодно великої площі тієї самої поверхні.

Маючи параметри шорсткості поверхні, що характеризують її у вертикальному напрямку, та латеральної неоднорідності (масштабна однорідність рельєфу), можна провести порівняльний

аналіз морфології плівок сульфідів цинку в залежності від особливостей її одержання (таблиця 2).

Найбільш дрібними і рівними по латеральному розміру зернами відрізняються *MOCVD*-плівки при $T_S=260^\circ\text{C}$. Навпаки, відпалені *EBE*-плівки складаються зі значно більших зерен із сильно виділеними границями. Цікаво, що вихідні зразки, отримані *EBE*-методом, і зразки, хімічно осаджені при $T_S=300^\circ\text{C}$, мають майже однакові коефіцієнти k , але відрізняються за величиною шорсткості. Отже, зерна останніх хоч і близькі за розмірами, але мають границі чіткіші і глибші у порівнянні з вихідними *EBE*-плівками.

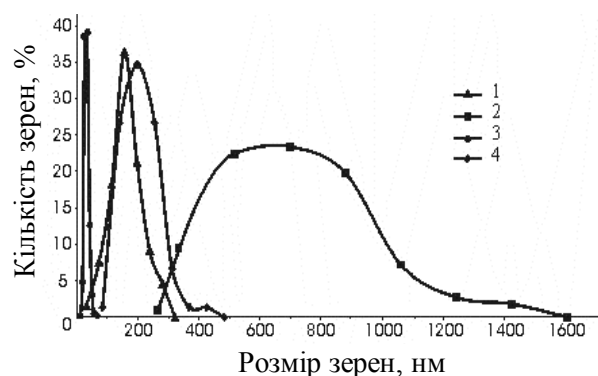


Рис.2. Розподіл зерен поверхні плівок ZnS:Cu/BaTiO_3 (для набору статистичних даних поверхні (2) аналізувалися по зображенню 10×10 мкм).

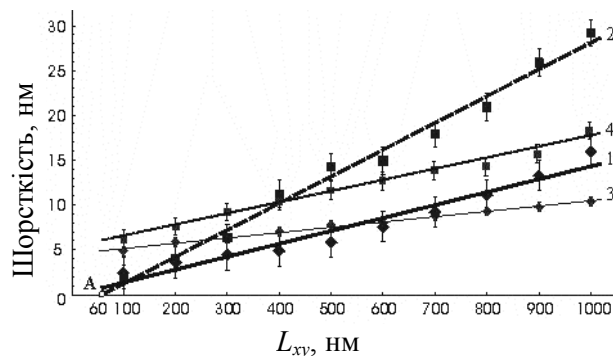


Рис.3. Залежність шорсткості поверхні плівок ZnS:Cu/BaTiO_3 від розміру аналізованої площі, коефіцієнти нахилу прямих k відповідно дорівнюють: 0,0144 (1); 0,0299 (2); 0,0059 (3); 0,0137 (4).

Таблиця 1. Структурні характеристики плівок ZnS:Cu/BaTiO_3 .

	Серія I		Серія II	
	вихідний	після обробки	$T_S=260^\circ\text{C}$	$T_S=300^\circ\text{C}$
Напруга, ГПа	4,55	0,024	2,08	0,182
Середній розмір кристалітів*, нм	31	~1000	16	108

* Розмір зерен поверхні корелює із розмірами кристалітів, однак, слід зауважити, що зерна можуть містити кілька кристалітів.

Таблиця 2. Параметри шорсткості зразків ZnS:Cu (по поверхні 1×1 мкм).

Параметр	EBE		MOCVD	
	вихідний	відпал з ле-гуванням Ga	$T_S=260^\circ\text{C}$	$T_S=300^\circ\text{C}$
R_y , нм	123	216	85,7	207
R_z , нм	91,5	143	72,7	168
R_a , нм	14,3	28,8	9,60	19,7
R_q , нм	17,6	34,7	12,3	26,8
R_{sk} , нм	-0,0442	0,0827	-0,00142	0,847
R_{ku} , нм	2,79	2,29	3,21	5,15
R_{sc} , 1/нм	0,00514	0,0178	0,00585	0,00749
R_{dq} , 1/нм	0,596	0,533	0,539	0,973
R_{dr}	16,3	13,2	13,6	37,9

Для перевірки нашої гіпотези про інваріантність масштабної однорідності рельєфу при зміні площі поверхні ми використали поверхні зовсім іншого типу: стохастичні поверхні тонких полікристалічних плівок TiB_2 (рис.4). Як видно з рис.5 (криві 1, 2), для вихідних і відпалених при 400°C плівок дибориду титану також спостерігається лінійна залежність R_a від L_{xy} з досить малим коефіцієнтом k , що разом з малим значенням шорсткості свідчить про високий ступінь однорідності та гладкості поверхні зразків. Вид кривих 3 і 4 відображає суттєві структурні перетворення у плівках впродовж відпалу при 600 і 800°C , що у свою чергу підтверджено даними рентгенодифракційних вимірювань та Оже-

спектроскопії. Наявність характерної точки, у якій лінійна залежність ($k>0$) переходить в область "насичення" ($k\approx 0$) вказує на існування характеристичної області неоднорідності L_{xy}^* , якою можна обмежитися при аналізі, оскільки будь-яка ділянка поверхні, більша від цієї області, включає всі характерні деталі поверхні і аналізувати ділянки поверхні більшої площі не має сенсу.

Різкий ріст шорсткості для плівок TiB_2 , відпалених при 600 і 800°C показує наявність виступаючих деталей поверхні цих плівок, причому в першому випадку вони нижчі при більшій щільності розподілу (характеристична область $L_{xy}^*(600^\circ\text{C}) < L_{xy}^*(800^\circ\text{C})$).

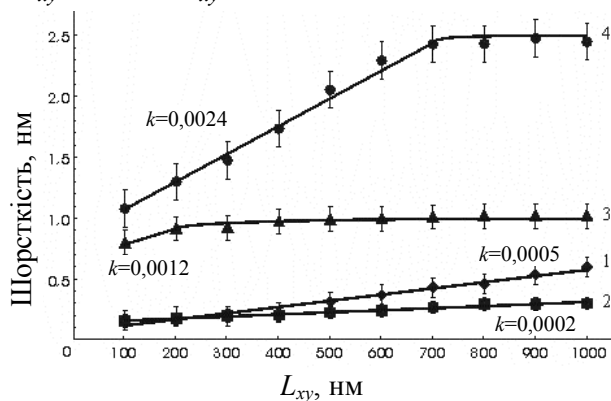


Рис.5. Залежність шорсткості поверхні плівок TiB_2/GaAs від розміру аналізованої площі (позначення кривих таке саме, як на рис.4).

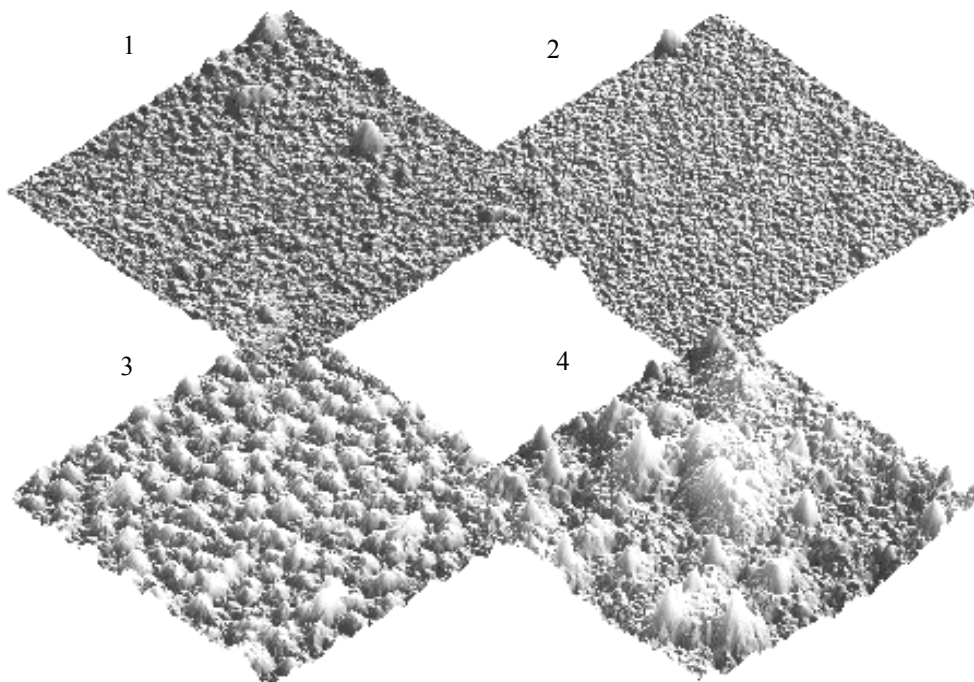


Рис.4. Топографія поверхні плівок TiB_2/GaAs (розмір скану 1×1 мкм, шкала висот – 200 нм): вихідна (1); відпалена при температурах 400°C (2), 600°C (3) і 800°C (4).

Зміна морфології поверхні плівок TiB_2 під дією відпалу відображає структурні зміни не тільки у плівці, але й на границі розділу фаз плівка-підкладка.

Рентгенодифракційні дослідження TiB_2/GaAs систем [8, 9] показали, що у процесі відпалу в областях, близьких до границі розділу, поряд зі зменшенням пружних напруг відбуваються інтенсивні процеси генерації дислокацій та перерозподілу точкових дефектів. При температурі 800°C відбувається взаємодія і зародження дислокацій та поширення їх у глибину підкладки, а також активна дифузія атомів галію і миш'яку у плівку TiB_2 аж до виходу їх на поверхню, що і пояснює різний хід кривих 3 і 4 на рис.5.

Можна припустити існування відповідних характерних залежностей шорсткості поверхні від L_{xy} для плівок різних матеріалів, отриманих у різних умовах. Зіставлення експериментальних залежностей із характерними для тих чи інших матеріалів дозволило б робити висновки про механізми росту і структурні перетворення у плівках та на поверхні технологічно важливих матеріалів і структур. Звичайно, реалізація цієї можливості вимагає додаткових досліджень.

Отже, розглянута система параметрів для аналізу поверхні, включаючи запропонований нами параметр масштабної однорідності рельєфу, доволі вичерпно описує морфологічні особливості поверхонь полікристалічних матеріалів різних типів як по розкиду висот, так і в площині поверхні. Накопичення і систематизація характерних залежностей масштабно інваріантних статистичних параметрів поверхонь та їх зіставлення з результатами структурних досліджень дозволить виробити підходи для суттєво глибшої інтерпретації даних топографічних АСМ вимірювань.

Отже, метод АСМ може бути використаний не тільки для візуалізації особливостей поверхні, але й для метрології та сертифікації матеріалів і структур, які використовуються в мікро- і нанотехнологіях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бухараев А.А., Овчинников Д.В., Бухараева А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 1997. - **63**, № 5. - С.10-27.
2. Cappella B., Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy // Surface Science Reports. - 1999. - **34**. - P.1-104.
3. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 1999. - **65**, №9. - С.27-37.
4. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л. Феноменологическое описание характеристик поверхности, измеряемых методом атомно-силовой микроскопии // Кристаллография. - 1998. - **43**, №3. - С.524-534.
5. Almqvist N. Fractal analysis of scanning probe microscopy images // Surface Sci. - 1996. - **355**, № 1/3. - P.221-228.
6. The Manual for Scanning Probe Image Processor, Image Metrology ApS // <http://www.imagemet.com>.
7. Lytvyn O.S., Khomchenko V.S., Kryshstab T.G., Lytvyn P.M., Mazin M.O., Prokopenko I.V., Rodionov V.Ye., Tzyrkunov Yu.A. Structural investigations of annealed ZnS:Cu, Ga phosphors // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2001. - **4**, №1. - P.19-23.
8. Kryshstab T.G., Lytvyn P.M., Mazin M.O., Lytvyn O.S., Prokopenko I.V., Ivanov V.N. TiB_2/GaAs and Au- TiB_2/GaAs structural transformations at short-term thermal treatment // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 1999. - **2**, №2. - P. 73-77.
9. Kryshstab T.G., Gomes J.P., Lytvyn P.M., Lytvyn O.S. The influence of TiB_2 -thin film thickness on metal-GaAs structural characteristics // Thin solid films. - 2000. - **373**. - P.79-83.