

Исследование морфологии поверхности пленок аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированного медью

© Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов, А.О. Голубок*, О.М. Горбенко*, В.В. Розанов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 июня 2000 г. Принята к печати 30 июня 2000 г.)

Сообщается об исследовании методом сканирующей туннельной микроскопии морфологии поверхности слоев аморфного гидрогенизированного (гидрированного) углерода, модифицированного медью, $a\text{-C:H(Cu)}$. Описывается алгоритм математической обработки изображений и построения функции распределения продольной составляющей рельефа поверхности по размерам. Пленки $a\text{-C:H(Cu)}$ наносились методом магнетронного сораспыления графита и меди на подложки двух типов: $n\text{-Si(100)}$ с сильно легированным поверхностным слоем и Si с нанесенным слоем Cr. Обнаружена мезоскопическая структура поверхности кристаллического кремния, хромового слоя и пленки $a\text{-C:H(Cu)}$. Рассмотрена корреляция элементов структуры подложек и пленки. Делается вывод о формировании гранул с характерными размерами 6–8 нм, присущими собственно пленке.

1. Введение

Пленки аморфного гидрогенизированного (гидрированного) углерода ($a\text{-C:H}$) имеют гладкую химическую инертную поверхность, обладают высокой твердостью, низким коэффициентом трения [1–3] и низким порогом электронной эмиссии [4]. Благодаря этим свойствам они используются как покрытия для различных технических целей и перспективны также для создания на их базе холодных катодов в полевых эмиссионных дисплеях. Интерес к исследованию пленок $a\text{-C:H}$, модифицированных металлами, связан с возможностью управления их физическими свойствами в широком диапазоне. Кроме того, изучение процессов формирования и исследования локальных электронных свойств $a\text{-C:H}$, модифицированных металлами, вызывает определенный интерес в связи с перспективами их использования в наноэлектронике [5].

В матрице $a\text{-C:H(Cu)}$ в результате модифицирования материала медью формируются объекты нанометровых размеров, свойства которых влияют на физические характеристики получаемого материала в целом [5]. Представляется важным изучение морфологии поверхности таких материалов на нанометровом уровне. Ранее нами сообщалось о предварительных результатах исследования морфологии поверхности $a\text{-C:H}$ и $a\text{-C:H(Cu)}$ [5,6]. В настоящей работе будет сделан акцент на исследование функции распределения продольной составляющей рельефа поверхности при модификации пленок $a\text{-C:H}$ медью. Кроме того, предполагается установить корреляцию функции распределения продольной составляющей рельефа поверхности с природой подложки и толщиной пленки. Для определения функции распределения продольной составляющей рельефа поверхности применен метод математической обработки изображений, подробно изложенный в [7] и кратко — в настоящей работе (разд. 3).

2. Методика эксперимента

Для осаждения пленок $a\text{-C:H(Cu)}$ было использовано два типа подложек: 1) пластины $n\text{-Si(100)}$ марки КЭФ-1 с сильно легированным поверхностным слоем $n^{++}\text{-Si}$ (с концентрацией носителей $n \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$) толщиной $\sim 1.5 \text{ мкм}$ (легирование осуществлялось из поверхностного источника при температуре 950°C в течение 1 ч на воздухе [8]) — подложки Si; 2) химически полированные пластины $p\text{-Si(100)}$ марки КДБ-20 с нанесенным высокочастотным ионно-плазменным распылением слоем Cr толщиной $\sim 200 \text{ нм}$ — подложки Cr/Si. Осаждение пленок $a\text{-C:H(Cu)}$ производилось методом магнетронного сораспыления графитовой и медной мишеней в аргоно-водородной плазме ($80\% \text{ Ar} + 20\% \text{ H}_2$). Концентрация меди по данным обратного резерфордовского рассеяния составляла 18 ат%. Распылительная камера предварительно откачивалась до остаточного давления 10^{-6} Торр. Осаждение велось на подложки, предварительно нагретые до 200°C , в потоке рабочего газа при давлении $P = 10^{-2}$ Торр. Плотность ионного тока составляла 10^{-1} А/см^2 при отрицательном автосмещении на подложке, равном 5 В. При указанных выше условиях скорость роста пленок $a\text{-C:H(Cu)}$ составляла 5–6 нм/мин. Толщина образцов контролировалась с помощью эллипсометрических измерений с использованием эллипсометра ЛЭФ-3М с гелий-неоновым лазером в качестве источника излучения в геометрии на отражение.

Использовался сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) с Ir-зондом в режиме измерения топографии. Предполагалось, что наблюдаемая с помощью СТМ картина поверхности связана с морфологией ее рельефа, а не с флуктуациями проводимости образцов. СТМ-измерения проводились при атмосферном давлении. Площадь сканирования составляла $200 \times 200 \text{ нм}^2$, а соответствующее выбранной площади изображение по-

верхности содержало 250×250 пикселей, т.е. линейный размер, соответствующий одному пикселю, равен 0.8 нм. Для ряда исследованных подложек и пленок $a\text{-C:H(Cu)}$ картина поверхности искажалась помехами, представлявшими собой выбросы тока, проявлявшиеся на изображении в виде ярких точек. Для подавления этого эффекта в процессе обработки изображения использовались медианная фильтрация 3×3 пикселей. Предполагается, что медианная фильтрация не искажает рельефа и, более того, не влияет существенным образом на определяемые размеры элементов продольной составляющей рельефа.

3. Метод обработки изображения

Для анализа структурных элементов, формирующих нанометровый рельеф поверхности, осуществлялось выравнивание фона изображения. Для этого строится поверхность, форма которой повторяет крупномасштабный рельеф подложки. Эта поверхность затем вычитается из исходного изображения. В результате элементы структуры располагаются в одной плоскости. На рис. 1 представлена типичная картина рельефа поверхности пленки $a\text{-C:H(Cu)}$, нанесенной на подложку 1-го типа.

Для получения информации о распределении размеров элементов применялся метод анализа СТМ-изображений, в основу которого была положена модель неупорядоченного двумерного поля с элементами в форме дисков со случайными радиусами a_i . Центры дисков располагались с точках r_i . Предполагалась статистическая независимость случайных величин a_i и r_i , а также статистическая независимость расположения различных дисков. Для индикатрисы рассеяния света $I_p(\theta)$ в таком случае справедливо соотношение [9,10]

$$I_p(\theta) = I_0 \theta^{-2} \int_0^{\infty} w(\rho) \rho^2 J_1^2(\rho\theta) d\rho, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность светового пучка в отсутствие рассеяния, θ — угол рассеяния; $\rho = 2\pi a/\lambda$, λ — длина волны падающего света; $w(\rho)$ — плотность распределения нормированных радиусов дисков; J_1 — функция Бесселя первого рода.

Путем простых преобразований из выражения (1) можно получить соотношение, связывающее спектральную плотность изображения $G(f)$ и плотность распределения элементов изображения (дисков) по размерам $w(a)$,

$$G(f) = C f^{-2} \int_0^{\infty} w(a) a^2 J_1^2(fa) da, \quad (2)$$

где f — пространственная частота, $f = \sqrt{f_x^2 + f_y^2}$, C — константа.

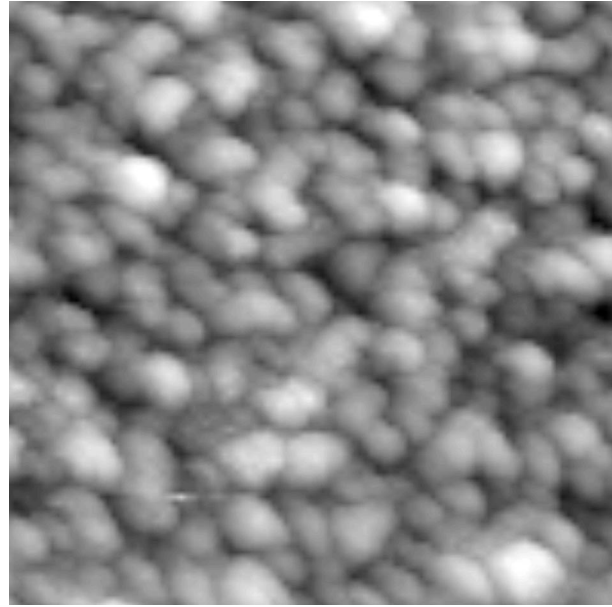


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности пленки $a\text{-C:H(Cu)}$, нанесенной на подложку 1-го типа. Площадь сканирования $200 \times 200 \text{ нм}^2$.

Решение обратной задачи основано на применении обобщенных интегральных преобразований. В этом случае для плотности распределения по размерам имеем

$$w(a) = -\frac{C_1}{a} \int_0^{\infty} f J_1(fa) N_1(fa) \frac{d}{df} [f^3 G(f)] df, \quad (3)$$

где C_1 — константа, N_1 — функция Неймана 1-го порядка.

Выражение (3) позволяет вычислить плотность распределения радиусов случайных элементов двумерного поля по его спектральной плотности. Сложность численного определения $w(a)$ из соотношения (3) возникает из-за того, что под знаком интеграла находится производная от экспериментальной зависимости $P(f) = f^3 G(f)$. В связи с этим встает задача сглаживания экспериментальной спектральной плотности $G(f)$ и получения гладкой производной, отражающей характер зависимости $f^3 G(f)$, не связанный со случайными отклонениями спектральных компонент. Сглаживание предлагается проводить в три этапа. На первом этапе — двумерная спектральная плотность изображения сглаживается с помощью двумерного спектрального окна $W(f_x, f_y)$, например окна Бартлетта:

$$G'(f_x, f_y) = G(f_x, f_y) ** W(f_x, f_y),$$

где $**$ — операция свертки.

Так как приведенные выше соотношения получены для модели поля со случайным расположением круглых дисков, все направления на изображении равноценны, и двумерная спектральная плотность может быть усреднена по нескольким сечениям. Поэтому на втором этапе

вычисляется

$$G''(f) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n G'_i(f),$$

где $G'_i(f)$ — i -е сечение функции $G'(f_x, f_y)$, $f = \sqrt{f_x^2 + f_y^2}$.

На третьем этапе предлагается осуществить сглаживание кривой $G''(f)$ с помощью сплайнов.

После того как построена достаточно гладкая функция спектральной плотности, необходимо приближенно вычислить производную функции $P(f_k) = f_k^3 G(f_k)$, $k = 1, \dots, n$. Для этого используется оператор первых разностей

$$\frac{dP(f_k)}{df_k} = \frac{P(f_{k+1}) - P(f_k)}{f_{k+1} - f_k}, \quad k = 2, \dots, n.$$

Таким образом, плотность распределения радиусов элементов изображения можно определить путем приближенного вычисления интеграла (3) для заданного набора величин радиусов a_i , $i = 1, \dots, m$:

$$w(a_i) = -\Delta f \frac{C_1}{a_i} \sum_{k=1}^n f_k J_1(f_k a_i) N_1(f_k a_i) \frac{dP(f_k)}{df_k}, \quad (4)$$

где Δf — интервал между соседними спектральными составляющими функции $G''(f_k)$.

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

В результате обработки изображения с использованием описанного выше алгоритма были получены функции распределения W элементов поверхности по размерам для подложек обоих типов (рис. 2, 3) и для пленок

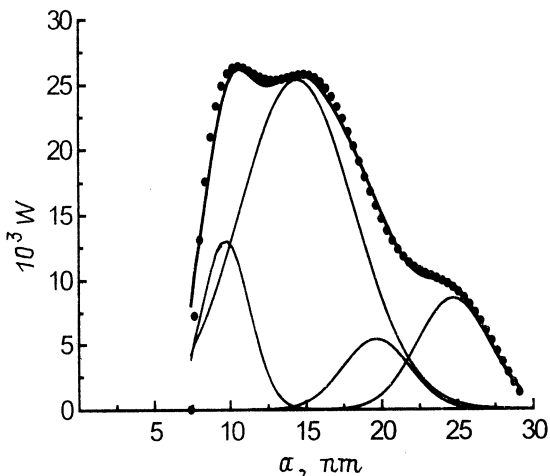


Рис. 2. Функция распределения для подложки Si (1-го типа) (точки) и ее разложение на гауссовы контуры. Сплошная кривая, проходящая через экспериментальные точки, соответствует сумме гауссовых контуров.

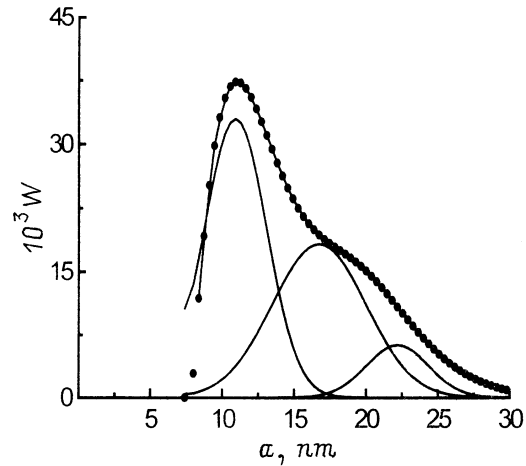


Рис. 3. Функция распределения для подложки Cr/Si (подложка 2-го типа) (точки) и ее разложение на гауссовы контуры. Сплошная кривая, проходящая через экспериментальные точки, соответствует сумме гауссовых контуров.

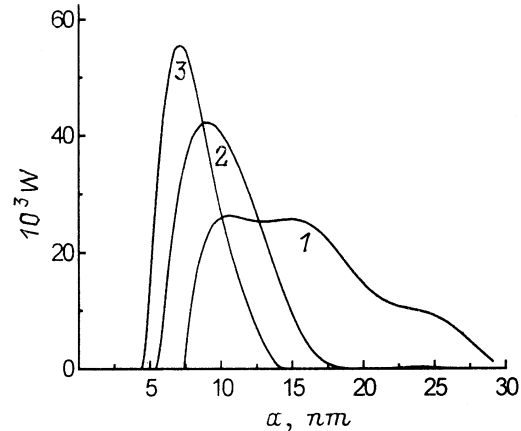


Рис. 4. Распределение структурных элементов по размерам: 1 — подложка Si (подложка 1-го типа), 2 — пленка $a\text{-C:H(Cu)}$ толщиной 45 нм на Si, 3 — пленка $a\text{-C:H(Cu)}$ толщиной 83 нм на Si.

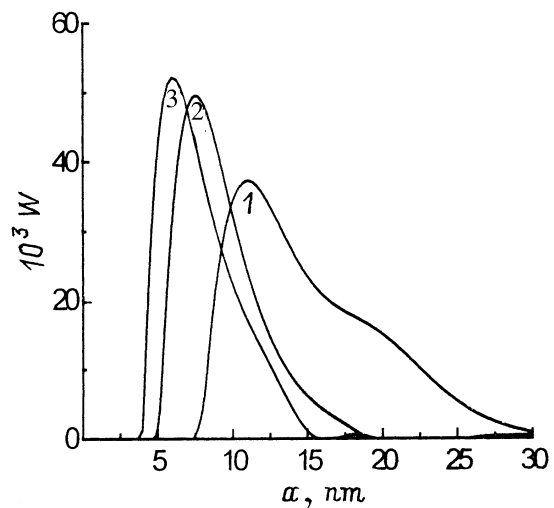


Рис. 5. Распределение структурных элементов по размерам для $a\text{-C:H(Cu)}$ на подложке Cr/Si (2-го типа): 1 — подложка Cr/Si (2-го типа), 2 — пленка $a\text{-C:H(Cu)}$ толщиной 35 нм на Cr/Si, 3 — пленка $a\text{-C:H(Cu)}$ толщиной 80 нм на Cr/Si.

Характеристики гауссовых контуров функций распределения структурных элементов по размерам

Образец	Толщина пленки $a-C:H(Cu)$, нм	Положение максимума, нм	S , %	Дисперсия, нм
Подложка Si	—	10	16	1.8
		15	60	4.4
		20	9	2.5
		25	15	2.5
Подложка Cr/Si	—	11	49	2.7
		17	43	3.8
		22	8	2.7
Пленка $a-C:H(Cu)$ на подложке Si	45	9	60	2.2
		12	40	2.5
	83	8	65	1.5
		9	21	1.5
		11	14	1.5
Пленка $a-C:H(Cu)$ на подложке Cr/Si	35	7	55	1.8
		11	38	2.4
		15	7	2.8
	80	6	50	1.8
		9	50	3.3

$a-C:H(Cu)$ на этих подложках (рис. 4, 5). По горизонтальной оси отложены радиусы структурных элементов поверхности, а по вертикальной оси — вероятность обнаружения элементов с данным радиусом на изображении. Форма и положение максимумов полученных функций распределения позволяют предположить, что рельеф поверхности во всех случаях формируется несколькими группами структурных элементов. Размер этих элементов для $a-C:H(Cu)$ изменяется при увеличении толщины пленки, как это следует из рис. 4, 5.

С целью определения параметров групп этих элементов воспользуемся формализмом разбиения экспериментальной функции распределения на гауссовы контуры, предполагая случайное распределение элементов в пределах каждой группы. Результаты этой процедуры представлены в качестве примеров на рис. 2 и 3 и полностью в таблице, где приведены параметры гауссовых контуров разложения: положение максимума; относительная площадь, ограничиваемая контуром, S ; дисперсия — полуширина контура. В то время как наилучшее соответствие экспериментальных данных расчету достигается с использованием 4 гауссовых контуров разложения $W(a)$ для подложки 1-го типа (рис. 2), для подложки 2-го типа (рис. 3) видно, что удастся выделить только 3 характерных размера структурных элементов. В подложках 1-го типа наблюдаемые структурные элементы могут отражать структуру скоплений точечных дефектов в сильно легированном поверхностном слое кремния. Характерные размеры элементов: 10, 15, 20, 25 нм (таблица). Видно, что наиболее вероятный размер

элементов основной группы (60% площади) равен 15 нм при дисперсии 4.4 нм.

Как следует из рис. 3 и таблицы, для подложки 2-го типа характерные размеры структуры составляют 11, 17, 22 нм и отличаются от таковых для подложки 1-го типа в пределах дисперсии. Доминируют и хорошо определены по размерам узкие пики — 11 и 17 нм.

На рис. 4, 5 представлены функции распределения элементов структуры поверхности (гранул) пленок $a-C:H(Cu)$ на подложках 1-го и 2-го типов соответственно. Видно, что в результате нанесения пленки $a-C:H(Cu)$ начинают преобладать меньшие размеры гранул, причем наблюдается уменьшение размеров гранул с ростом толщины пленки.

Таким образом, при нагревании слоя $a-C:H(Cu)$ мезоскопическая структура поверхности модифицируется, и корреляция между особенностями слоя и подложки утрачивается. С ростом толщины пленки выявляются и становятся преобладающими гранулы с размерами $\sim 6-8$ нм. Гранулы больших размеров на поверхности $a-C:H(Cu)$ в пределах величины дисперсии соответствуют наименьшим гранулам на поверхности подложек 1-го и 2-го типа. Можно поэтому полагать, что минимальный размер гранул на поверхности $a-C:H(Cu)$ соответствует собственной характерной структуре пленки. Обратим в связи с этим внимание на то, что размеры медных нанокластеров в $a-C:H(Cu)$, определенные по данным оптических и электронно-микроскопических исследований [11], соответствуют минимальным размерам гранул, полученным в данной работе.

Заметим также, что все исследованные кривые $W(a)$ для рассмотренных случаев резко стремятся к нулю со стороны малых размеров гранул. Обычно этот эффект приписывается кинетике процессов, сопутствующих формированию и росту гранул [12].

Механизмы формирования гранул масштаба порядка сотен нанометров в толстых (~ 1 мкм) пленках $a-C:H(Cu)$ обсуждались ранее [13]. Было показано, что размер гранул растет с ростом толщины пленки, что находится в хорошем согласии с теорией [12]. В актуальном случае тонких пленок, как можно видеть на рис. 4, 5 и из таблицы, имеет место обратная тенденция, что, на наш взгляд, должно стимулировать дальнейшее развитие теории формирования неоднородностей в пленках.

5. Заключение

Метод туннельной микроскопии в сочетании с математической обработкой изображений позволил обнаружить структуру поверхности кристаллического кремния, которая может быть связана с регулярной структурой скопления точечных дефектов. Структура поверхности хромового слоя оказалась более однородной, с преобладанием мелких структурных элементов. Профиль поверхности пленки $a-C:H(Cu)$, нанесенной на кремниевую подложку и на подложку из кремния с хромовым слоем, частично

наследует структуру поверхности подложки, однако с ростом толщины пленки $a\text{-C:H(Cu)}$ корреляция между продольной составляющей рельефа поверхности подложки и слоя уменьшается, выделяется вклад элементов структуры пленки.

Авторы благодарны Л.В. Шароновой за проведение эллипсометрических измерений, а также С.А. Масалову за многочисленные и полезные обсуждения методики эксперимента.

Работа выполнена с использованием оборудования Санкт-Петербургского объединенного исследовательского центра при частичной поддержке РФФИ (грант 00-02-17004) и ГНТП "Физика твердотельных наноструктур" (грант 98-3010).

Список литературы

- [1] J.C. Angus, P. Koidl, S. Domitz. In: *Plasma Deposition Thin Films*, ed. by J. Mort, F. Jansen (CRC Boca Raton, FL, 1986) chap. 4.
- [2] J.C. Angus, C.C. Hayman. *Science*, **241**, 913 (1988).
- [3] H. Tsai, D.B. Bogy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 3287 (1987).
- [4] G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2529 (1996).
- [5] А.О. Голубок, О.М. Горбенко, Т.К. Звонарева, С.А. Масалов, В.В. Розанов, С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский. *ФТП*, **34** (2), 223 (2000).
- [6] В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов, А.О. Голубок, С.А. Масалов, В.В. Розанов. *Письма ЖТФ*, **24** (20), 28 (1998).
- [7] О.М. Горбенко, С.А. Масалов, П.А. Фридман, Г.Э. Цырлин, А.О. Голубок. *Научное приборостроение*, **10** (1), 83 (2000).
- [8] З.Ю. Готра. *Технология микроразветренных устройств* (М., Радио и связь, 1991).
- [9] С.А. Ахманов, Ю.Е. Дьяков, А.С. Чиркин. *Введение в статистическую радиофизику и оптику* (М., Наука, 1981).
- [10] Л.П. Байвель, А.С. Лагунов. *Измерение и контроль дисперсности частиц методом светорассеяния под малыми углами* (М., Энергия, 1977).
- [11] M.V. Baidakova, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Suvorova, A.A. Sitnikova, A.V. Tolmatchev, S.G. Yastrebov. *Proc. Int. Symp. Nanostructures and Technology* (St. Petersburg, 1997) p. 383.
- [12] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел* (СПб., Наука, 1996).
- [13] Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.В. Нашекин, Л.В. Шаронова. *ФТП*, **34** (1), 96 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of surface morphology of copper-modified amorphous carbon films

T.K. Zvonareva, V.I. Ivanov-Omskii, S.G. Yastrebov, A.O. Golubok*, O.M. Gorbenko*, V.V. Rosanov*

Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia

Abstract Scanning tunnelling microscopy investigation is reported on the surface morphology of copper-modified amorphous hydrogenated carbon $a\text{-C:H(Cu)}$. Algorithm is presented for a numerical code of image processing to obtain the size distribution function of a longitudinal component of the surface relief. $a\text{-C:H(Cu)}$ films were deposited simultaneously onto substrates of two types: silicon substrate ($n\text{-Si}(100)$ with $n^{++}\text{-Si}$ surface layer) and silicon substrate coated with a chromium layer. A mesoscopic structure of crystalline silicon substrate, chromium layer and $a\text{-C:H(Cu)}$ film has been revealed. A correlation was found between structural elements of the substrates surfaces, and a $a\text{-C:H(Cu)}$ film. A conclusion is drawn on the formation of inherent film grains of 6–8 nm size.