

УДК 546.26:539.216

## АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОНАМИ SiO<sub>2</sub>/Si

© 2019 г. Д. М. Седловец<sup>1</sup>, \*, М. А. Князев<sup>1</sup>, О. В. Трофимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

\*E-mail: sedlovets@iptm.ru

Поступила в редакцию 26.11.2018 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 22.02.2019 г.

Облучение диэлектриков электронным пучком активно исследуется в различных направлениях науки. Недавно мы показали возможность селективного роста графеноподобных пленок на окисленном кремнии за счет увеличения скорости роста углеродной пленки на участках, экспонированных электронами. Поскольку механизм обнаруженного явления остается неясным, его изучение представляет сложную научную задачу. В данной работе показаны возможности атомно-силовой микроскопии как ключевого инструмента характеристики таких пленок. В частности, метод точечных контактов дает основу для интерпретации процессов, протекающих на поверхности при чередовании процессов синтеза и экспонирования различными дозами. Этот метод позволяет в течение одного сканирования получить не только данные о рельефе поверхности, но и ряд других характеристик (режим “адгезии” и “градиента”). Поверхность графеноподобных пленок до и после экспонирования сканировали с помощью атомно-силовой микроскопии. Анализ полученных данных позволил установить, что режим “адгезии” может выявить в образцах характерные особенности, которые трудно различимы или вообще не заметны на топографическом изображении.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, поверхность, графеноподобные пленки, электронная микроскопия, экспонирование.

**DOI:** 10.1134/S0207352819100184

### ВВЕДЕНИЕ

Облучение диэлектриков электронным пучком активно исследуется научным сообществом в различных направлениях. Например, хорошо известно, что во время сканирования возможно образование углеродного депозита на поверхности подложки за счет разложения электронным лучом паров органики, присутствующих в камере микроскопа [1, 2]. Еще одно направление исследований посвящено модификации поверхности подложки под воздействием электронного луча с образованием нанокластеров кремния [3] или поверхностных дефектов в структуре подложки. Эффект формирования заряда в поверхностных слоях диэлектрических материалов под воздействием электронного пучка также давно известен и довольно подробно изучен [4–6].

Недавно нами была показана возможность селективного роста графеноподобных пленок (ГПП) на окисленном кремнии за счет увеличения скорости роста углеродной пленки на участках, экспонированных электронным лучом [7]. Обнару-

женное явление не обусловлено образованием углеродных частиц на поверхности подложки, а связано (скорее всего) с наличием аккумулярованного заряда на поверхности облученной подложки. В данной работе поверхность образцов, облученных различными дозами до и после синтеза, изучалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ).

Атомно-силовая микроскопия является одним из наиболее перспективных методов, позволяющих удовлетворить как научный, так и практический интерес в развитии физики наноразмерных систем, поскольку этот метод высокоинформативен, недеструктивен, позволяет получать большие объемы экспериментальных данных.

В данной работе исследование свойств ГПП сопровождается изучением возможностей зондовой микроскопии. Методики, позволяющие получить больше информации о поверхности в одном сканировании, вызывают особый интерес. Примером такой методики является метод точечных контактов, описанный в [8].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для исследования ГПП в настоящей работе использовался метод АСМ, в котором реализован метод точечных контактов [8]. При сканировании с помощью данного метода игла кантилевера взаимодействует с поверхностью только точечно. После контакта с поверхностью игла отводится на расстояние, на котором силы со стороны поверхности на нее не действуют. При подводе и отводе запоминаются некоторые точки на кривой изменения силы (изгиба кантилевера) в зависимости от расстояния от поверхности. Алгоритм позволяет избежать разрушения иглы кантилевера при контактах с поверхностью и одновременно измерять серию параметров, характеризующих как поверхностные, так и объемные свойства образца. На рис. 1 представлены типичная силовая кривая в зависимости от времени нагружения (1) и смещение зонда относительно поверхности (2). Кроме того, на этих кривых показаны точки, в которых записываются значения положения иглы кантилевера или силы при сканировании образца:

А – точка, в которой градиент сил притяжения становится равным жесткости кантилевера. Здесь происходит скачок кантилевера к поверхности. Изображение, полученное из значений положения иглы кантилевера в этих точках, называют изображением в режиме “градиента”.

Б – точка достижения заданной нагрузки на зонд. Изображение, полученное из значений положения иглы кантилевера в этих точках, называют топографией.

В – точка отрыва зонда от поверхности (максимальная сила притяжения). Изображение полученное из значений положения иглы кантилевера в этих точках называют изображением в режиме “адгезии”. Расстояние по оси Z между точками А и Б пропорционально наклону кривой надавливания. Эта величина показывает, на каком расстоянии зонд “чувствует” поверхность.

Таким образом, этот метод позволяет в течение одного сканирования получить не только данные о рельефе поверхности, но и ряд других характеристик. В работе [7] после экспонирования электронами подложки, было проведено АСМ-исследование образца методом точечных контактов. В результате не обнаружилось никаких изменений в топографии подложки, облученной электронами (рис. 2а). Однако при сканировании поверхности в специальном режиме градиента отчетливо проявляется контраст (рис. 2б) между облученными (темные квадраты) и необлученным участками. Такое поведение может быть вызвано наличием у поверхности подложки встроенного электрического заряда. Этот пример наглядно демонстрирует возможность получения дополнительной информации за счет измерения

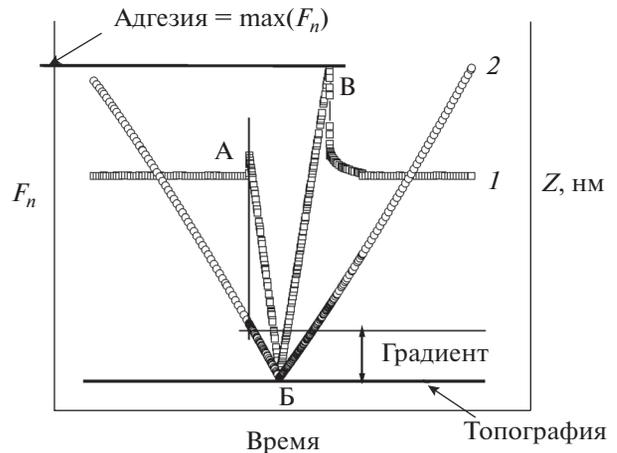


Рис. 1. Схематическое изображение различных рабочих режимов атомно-силового микроскопа в пространственно-временно-силовых координатах: 1 – типичная силовая кривая в зависимости от времени нагружения, 2 – смещение зонда относительно поверхности. А – точка, в которой градиент сил притяжения становится равным жесткости кантилевера. Б – точка достижения заданной нагрузки на зонд. В – точка отрыва зонда от поверхности (максимальная сила притяжения).

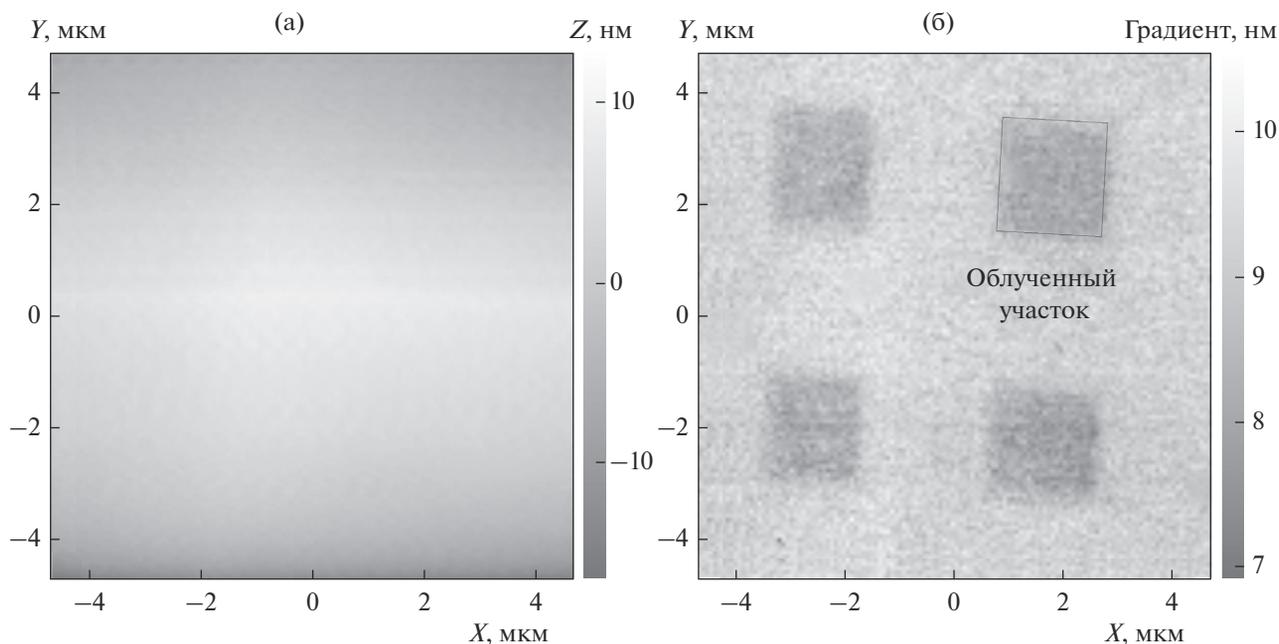
дополнительных параметров взаимодействия иглы кантилевера с поверхностью.

В работе [9] было показано, что качество ГПП, осаждаемой на предварительно экспонированной поверхности SiO<sub>2</sub>/Si, зависит от дозы экспонирования. В данной работе такие пленки, полученные при варьировании дозы предварительного экспонирования, исследовали методом точечных контактов. На основании полученных данных изучали возможности данного метода как источника дополнительной информации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для предварительного экспонирования образцов электронным лучом энергией 5 кэВ использовали лабораторный литограф на основе сканирующего электронного микроскопа марки ZEISS Evo 50 и программного обеспечения Nanomaker. Дозу экспонирования варьировали в диапазоне 100–3000 мкКл/см<sup>2</sup>. Для позиционирования облученных участков была создана маркерная структура, состоящая из 10 квадратов, разделенных никелевыми дорожками, каждый размером 150 × 150 мкм (рис. 3).

Экспериментальная установка по осаждению ГПП состояла из системы контролируемой подачи газа и жидкого реагента, горизонтального кварцевого реактора, помещенного в трубчатую печь и соединенного на выходе с форвакуумным насосом. Процесс проводили при пониженном давлении (около 10<sup>3</sup> Па) в токе аргона высокой



**Рис. 2.** АСМ-изображение поверхности окисленного кремния, подвергнутого избирательному экспонированию: топография (а) и “градиент” (б) (из работы [7]).

чистоты. В качестве прекурсора использовалась водно-спиртовая смесь (96%-ный этанол и дистиллированная вода) в объемном соотношении 1 : 1. При достижении температуры 950°C систему выдерживали в стационарных условиях в течение 30 мин.

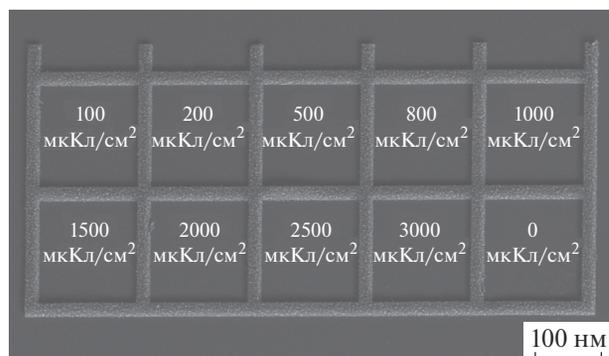
Поверхность образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа оригинальной конструкции, изготовленного в ИПТМ РАН, с оптической схемой контроля изгиба кантилевера (регистрация смещения отраженного луча света). В качестве зондов использовались вольфрамовые иглы на конце прямоугольной кремниевой консоли (кантилевера). Исследование проводили с помощью метода точечных контактов [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент проводили в несколько этапов: 1 этап – экспонирование заданных областей подложки и синтез графеноподобной пленки; 2 этап – повторное экспонирование (доза экспонирования для каждого участка подложки соответствовала дозе первого экспонирования); 3 этап – повторный синтез на дважды экспонированной подложке.

После каждого этапа поверхность образца исследовали с помощью АСМ в различных режимах. Для каждого участка оценивали разницу между величинами “адгезии” на экспонированных и неэкспонированных участках. Полученные данные систематизировали в соответствии с дозой экспонирования для каждого этапа. То же са-

мое было сделано и для “градиента”. Результаты представлены в табл. 1, из которых следует, что значение “градиента” на каждом этапе практически не изменяется в зависимости от дозы. Тогда как с каждым этапом эта величина незначительно увеличивается (при любой дозе экспонирования). А именно, после первого синтеза на экспонированной подложке (1 этап) среднее значение “градиента” варьируется в диапазоне 2–3 нм, после повторного экспонирования (2 этап) это значение составляет величину около 5 нм, а после повторного синтеза (3 этап) – около 10 нм. Следует отметить, что на втором этапе топография не изменяется, и значения “градиента” характеризу-



**Рис. 3.** РЭМ-изображение тестовой структуры из никеля на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  для позиционирования участков, экспонированных дозой различной величины.

**Таблица 1.** Данные, полученные на различных этапах с помощью АСМ в режиме “градиента” и “адгезии”, в зависимости от дозы экспонирования

Этап	Доза, мкКл/см <sup>2</sup>						
	500	800	1000	1500	2000	2500	3000
Градиент							
1 этап	2	2	2	2	5	3	3
2 этап	5	7	5	5	5	5	5
3 этап	5	10	10	12	10	10	10
Адгезия							
1 этап	-25	-20	-20	-15	-20	-20	-30
2 этап	-80	-60	-70	-60	-60	-60	-60
3 этап	110	110	115	120	100	100	100

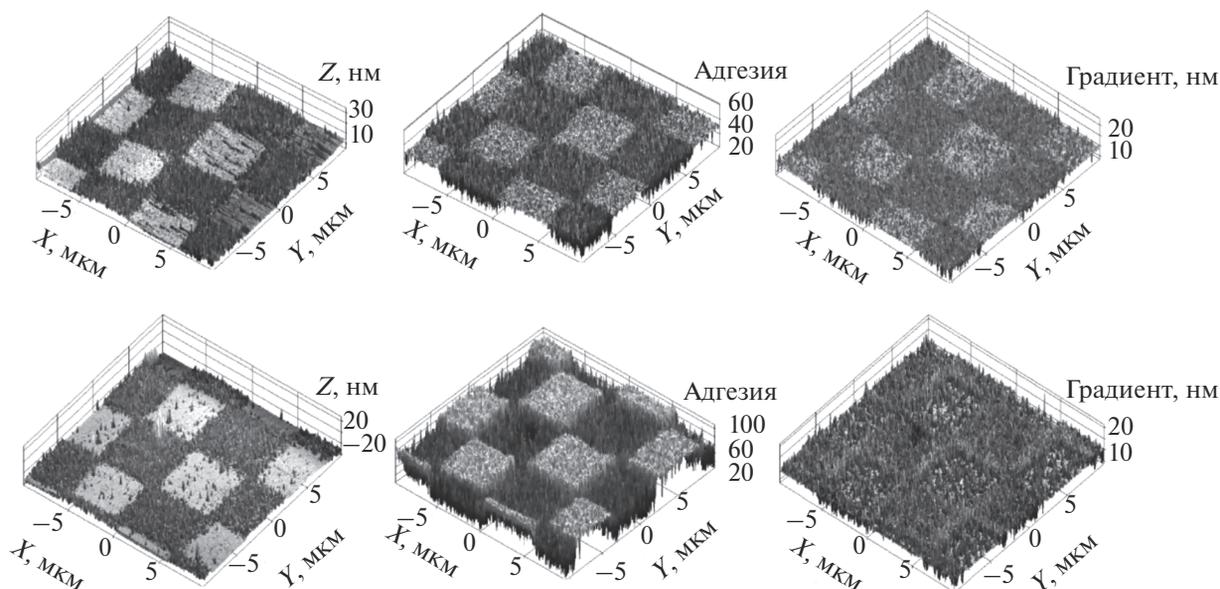
ют изменения, произошедшие с ГПП после экспонирования.

Величина “адгезии” на каждом этапе также практически не изменяется в зависимости от дозы. Однако после каждого этапа ее значения сильно меняются. На рис. 4 представлены трехмерные АСМ-изображения топографии, “адгезии” и “градиента”, полученные после первого (сверху) и второго (снизу) этапов для структуры, экспонированной дозой 3000 мкКл/см<sup>2</sup>. Таким образом, на втором этапе (экспонирование осажденной пленки) топография поверхности не изменилась. В то время как в режиме “градиента” произошли небольшие изменения, а в режиме “адгезии” – значительные. Следовательно, ре-

жим “адгезии” более чувствителен к поверхностным процессам, произошедшим в результате данного этапа.

Как видно из табл. 1, после третьего этапа с “адгезией” происходят значительные изменения, и разность величин “адгезии” на экспонированных и неэкспонированных участках из отрицательной становится положительной. На рис. 5а, б представлены трехмерные АСМ-изображения топографии и “адгезии”. Видно, что ГПП выросла как на экспонированных, так и на неэкспонированных участках. Более того, на изображении топографии очень трудно отличить одни участки от других, а в режиме “адгезии” их различие очевидно. Следует отметить, что трудность в определении экспонированных и неэкспонированных участков на изображении топографии вызвана шероховатостью, величина которой сравнима с толщиной ГПП. Причина, по которой в режиме “адгезии” эти области легко различимы, требует дополнительных исследований.

Из вышесказанного следует, что режим “адгезии” довольно чувствителен к изменениям, происходящим с образцом на каждом из этапов. Однако, полагаясь только на значения “адгезии”, сложно понять природу этих изменений. Следует отметить, что данные, получаемые в режиме “адгезии”, зависят от многих внешних факторов (угол наклона зонда, влажность, диаметр иглы кантилевера). Например, на рис. 6 приведены изображения ГПП на предварительно экспонированной SiO<sub>2</sub>/Si-подложке, полученные в режиме “адгезии” с помощью иглы кантилевера диаметром 270 нм (рис. 6а) и 50 нм (рис. 6б). Видно,



**Рис. 4.** АСМ-изображения, полученные в режиме топографии (слева), “адгезии” (в центре) и “градиента” (справа) для участка с дозой экспонирования 3000 мкКл/см<sup>2</sup> после первого (верхний ряд) и второго (нижний ряд) этапа.

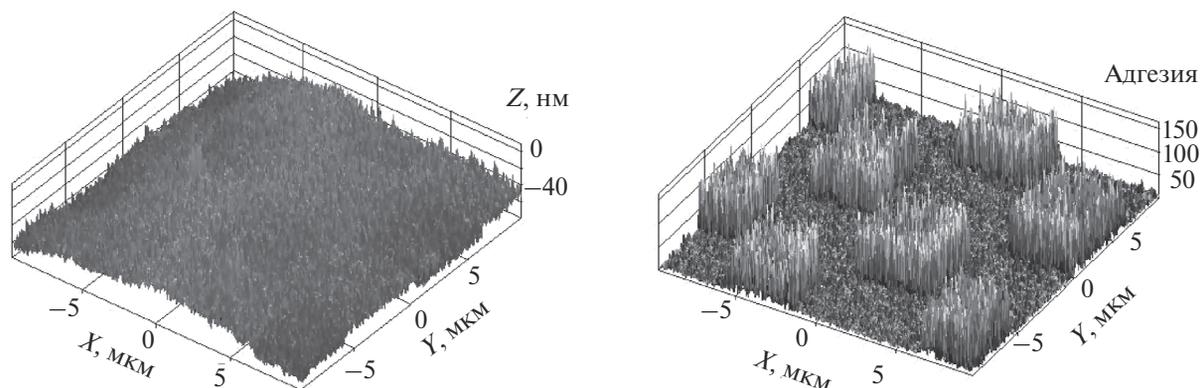


Рис. 5. АСМ-изображение, полученное в режиме топографии (а) и “адгезии” (б) для участка с дозой экспонирования  $3000 \text{ мкКл/см}^2$  после третьего этапа.

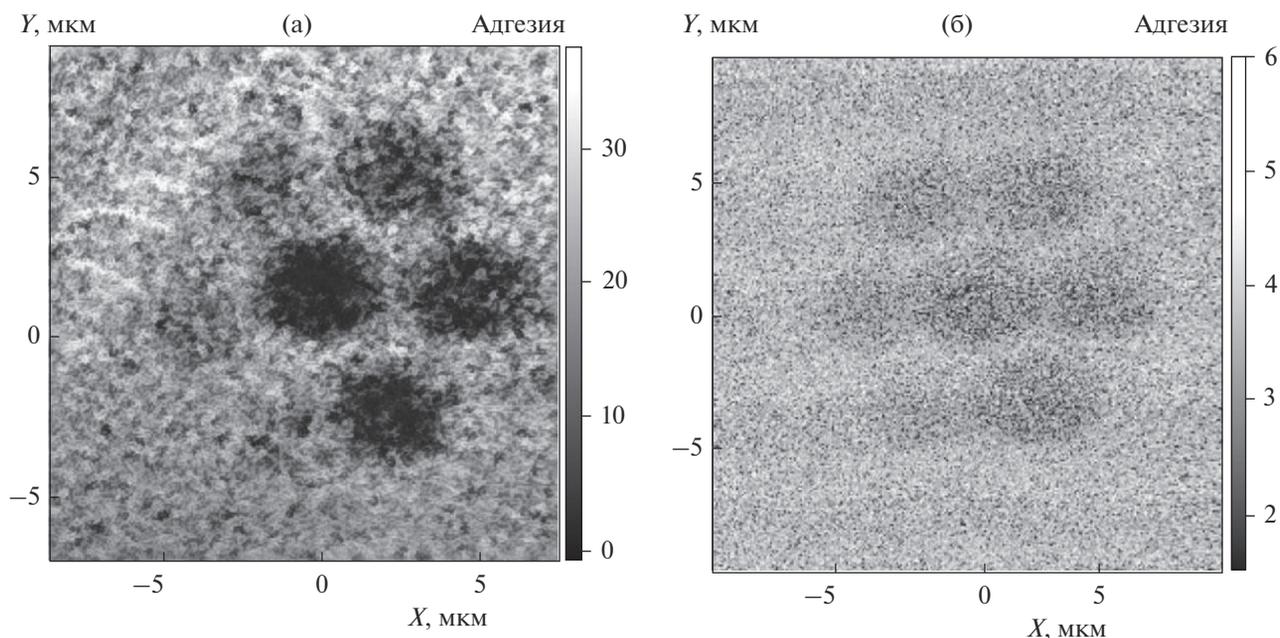


Рис. 6. АСМ-зображения, полученные в режиме “адгезии”, графеноподобной пленки, осажденной на поверхности предварительно экспонированного  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ : а – диаметр иглы кантилевера 270 нм, б – диаметр иглы кантилевера 50 нм.

что при сканировании поверхности более толстой иглой разница между величинами “адгезии”, полученными от ГПП структуры и от подложки для иглы кантилевера диаметром 270 нм существенно больше. По-видимому, для большей чувствительности необходимо использовать иглы кантилевера большего диаметра.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ГПП структуры, выращенные на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , были исследованы с помощью АСМ методом точечных контактов. Благодаря этому уда-

лось получить не только данные о рельефе поверхности, но и ряд других характеристик, для обозначения которых в данном методе применяются термины “адгезия” и “градиент”. Анализ полученных данных позволил установить, что режим “адгезии” выявляет особенности образцов, которые трудно различимы, либо вообще не заметны на изображении топографии.

Однако, полагаясь только на данные “адгезии”, невозможно понять природу этих особенностей. Поэтому требуются дальнейшие исследования (например, с помощью проводящего кантилевера), которые позволят получать больше

информации и об образцах и об интерпретации данных режима “адгезии”.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-12-01393).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Griffiths A., Walther T.* // Journal of Physics: Conference Series. 2010. P. 012017.
2. *Allee D.R., Broers A.* // Applied Physics Letters. 1990. V. 57. № 21. P. 2271.
3. *Kolesnikova E., Sitnikova A.A., Sokolov V., Zamoryanskaya M.* // Solid State Phenomena. 2005. P. 729.
4. *Bai M., Pease F.* // J. Vacuum Science & Technology B. 2004. V. 22. № 6. P. 2907.
5. *Snow E., Grove A., Fitzgerald D.* // Proceedings of the IEEE. 1967. V. 55. № 7. P. 1168.
6. *Vallayer B., Blaise G., Treheux D.* // Review of Scientific Instruments. 1999. V. 70. № 7. P. 3102.
7. *Knyazev M., Sedlovets D., Trofimov O., Redkin A.* // Materials Research Bulletin. 2017. V. 86. P. 322.
8. *Дремов В.В.* Развитие и применение методов сканирующей зондовой микроскопии для исследования свойств точечных контактов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук 05.27.01. Черноголовка, 2001. 111 с.
9. *Седловец Д.М., Князев М.А.* // Известия ВУЗов. Сер. Химия и Химическая Технология. 2016. Т. 59. № 8. С. 51.

## Atomic Force Microscopy of Graphene-Like Films Deposited on Pre-Exposed SiO<sub>2</sub>/Si

D. M. Sedlovets, M. A. Knyazev, O. V. Trofimov

E-beam exposure of dielectrics has been actively studied by the scientific community in various ways. Recently, we have shown the possibility of graphene-like film selective growth on the oxidized silicon due to an increase in the growth rate of a carbon film on exposed areas. Since the mechanism of the detected phenomenon is unclear, its study is a difficult scientific challenge. In the present work we demonstrate the potential of atomic force microscopy as a key instrument for characterization of thin films. This method allows to obtain during one scanning not only the surface topography data, but also a number of other characteristics (mode “adhesion”, “gradient”). The “adhesion” mode can identify the samples characteristic features that are difficult to identify or are not visible in the topography image. The work demonstrated the possibility of valuable information obtaining by measuring the additional parameters of the needle cantilever interaction with the surface.

**Keywords:** atomic force microscopy, graphene-like films, SEM, e-beam exposure.