

УДК 535.3; 535.51

## Порівняльне дослідження геометричного безпорядку на поверхні методами оптики і мікроскопії атомних сил

М.Л.Дмитрук, Т.А.Михайлик, В.Р.Романюк та Г.В.Бекетов

*Інститут фізики напівпровідників НАН України,  
проспект Науки 45, Київ-28, 03028, Україна телефон: 044 265 64 86  
e-mail: nicola@dep39.semicond.kiev.ua*

Випадково розупорядковані (шорсткі) поверхні були отримані за допомогою технології хімічного осадження металу. Морфологія таких слабо розупорядкованих (мікрорельєфних) поверхонь досліджувалася методами мікроскопії атомних сил (AFM) та багатокуткової еліпсометрії (МАІ). Були отримані локальні та статистичні параметри шорсткості поверхонь. Гладкий характер рельєфу досліджуваних поверхонь дозволив застосувати при обробці результатів оптичних досліджень теорію збурень. Математична підгонка результатів проводилася методом еквівалентної плівки з використанням наближення ефективного середовища (модель Бругемана).

**Ключові слова:** поверхня, розупорядкованість, мікрорельєф, шорсткість, еліпсометрія, мікроскопія атомних сил, ефективна плівка, модель Бругемана, теорія збурень.

*Стаття постуила до редакції 10.11.1999; прийнята до друку 25.11.1999*

### I. Вступ

Мікрошорсткість твердотільної поверхні являє собою найбільш поширений випадок поверхневого безпорядку. Проблема шорсткості поверхонь дуже актуальна в зв'язку з активним використанням напівпровідників в мікро- та оптоелектроніці, причому важливість врахування шорсткостей зростає зі зменшенням розмірів відповідних приладів. Для приладів мікро- і наноелектроніки як тонкий шар оксиду (товщиною 1-2 нм), так і слабкі поверхневі шорсткості можуть значно впливати на їх робочі характеристики. Тому зростає роль методів дослідження, особливо неруйнуючих, які можуть детально описати геометричні властивості шорсткостей поверхні. Серед них слід відзначити як класичні оптичні

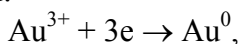
методи (спектрофотометрія, еліпсометрія), так і новітній метод мікроскопії атомних сил (AFM).

Випадково шорстка поверхня отримувалася за допомогою відтворюваної технології хімічного осадження більш електропозитивного металу на поверхню напівпровідника.

### II. Зразки та техніка експерименту

Відомо, що йони металів, електрохімічний потенціал котрих позитивніший від потенціалу напівпровідника, виділяються з водного розчину на поверхню в елементарному стані. Адсорбовані на поверхні йони нейтралізуються до атомів шляхом захоплення валентних та вільних

електронів; при цьому безперервно генеруються обірвані зв'язки атомів підкладинки. В наступному відбувається локальне електрохімічне осадження металу на таких кластерах - зародках і ріст металевих острівців. У випадку пари Au/GaAs мають місце такі хімічні перетворення:



$\text{GaAs} - 6\text{e} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ga}^{3+} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+$ ,  
в результаті яких матеріал GaAs розчиняється навколо ростучого золотого острівця. Таким способом створюється слабкомікрорельєфна поверхня GaAs, ступенем розупорядкованості котрої легко керувати, змінюючи тривалість осадження, концентрацію золота в розчині, інтенсивність освітлення, що генерує вільні електронно-діркові пари в напівпровіднику та параметри самого напівпровідника (орієнтація, легування, стан поверхні і т.п.). Підбираючи умови осадження (рН розчину та інші деталі) можна було острівцеву плівку Au розчиняти *in situ* або стравлювати потім шляхом обробки в розчині персульфату амонію (без помітної зміни ступеню геометричного безпорядку поверхні).

Конкретний експеримент був виконаний на поверхнях монокристалічного GaAs в процесі осадження золота та зняття його *in situ* або після осадження. Монокристалічні пластини GaAs (111), вирощені методом Чохральського і леговані оловом до концентрації вільних електронів  $n=(2.2-2.7)\times 10^{18}\text{см}^{-3}$ , були механічно (сторона А) та хімічно (сторона В) відполіровані. Хімічне полірування проводилась в повільно діючому травнику  $1\text{H}_2\text{O}+5\text{H}_2\text{SO}_4+1\text{H}_2\text{O}_2$ . Час травлення 22 хв. при температурі 25 °С. Зразки з полірованою поверхнею вимірювались як реперні, нульова стадія, позначена в Таблицях 1, 2 А0 та В0. На першій стадії час осадження золота становив 60 секунд (поверхні А1 та В1), на другій цей час було збільшено до 3 хвилини (поверхні А2 та В2).

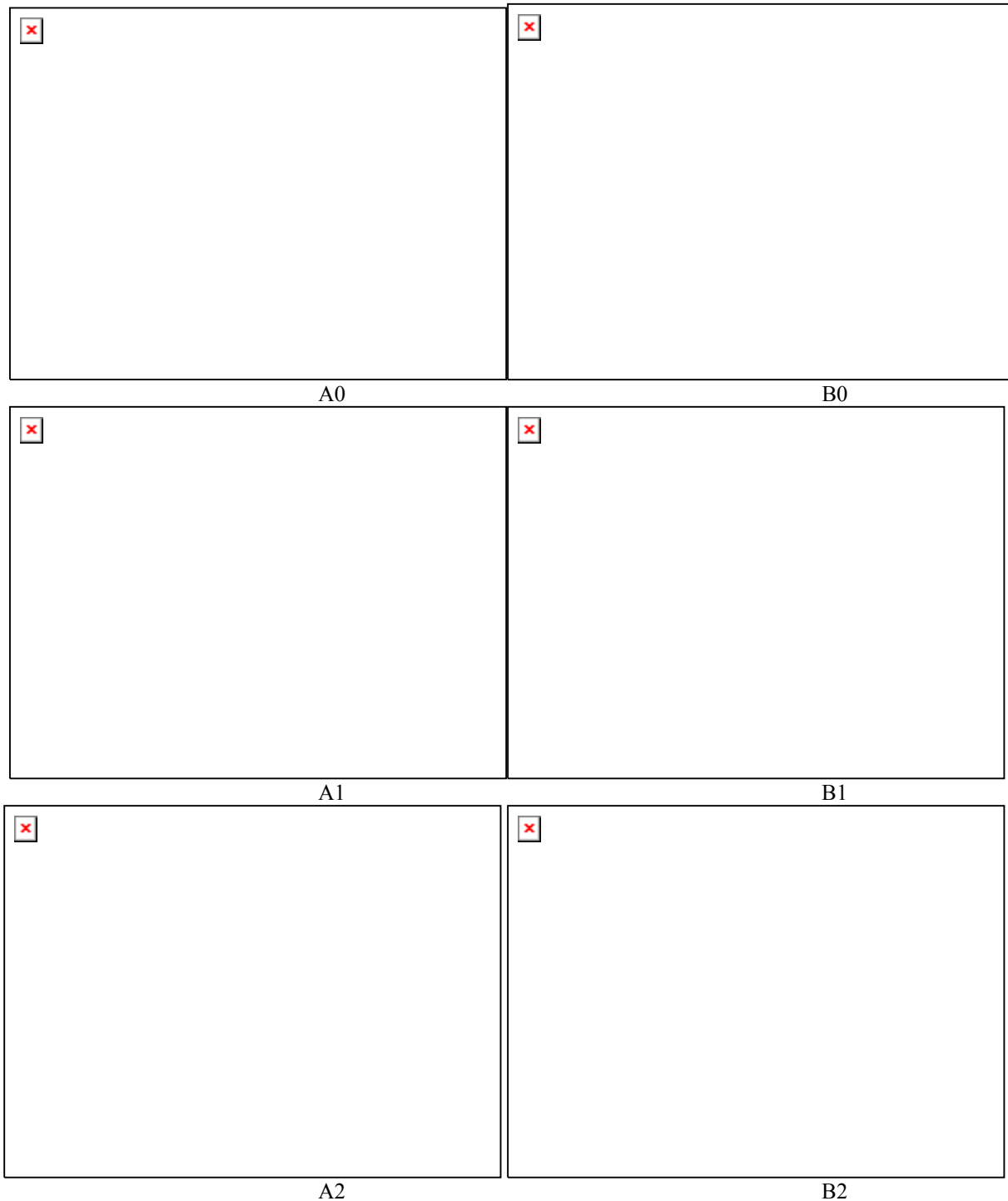
Локальні геометричні параметри розупорядкованої поверхні (ступінь шорсткості) були визначені при дослідженні зразків на мікроскопі атомних сил (AFM)

[1] Nanoscope Dimension 3000 (Digital Instrument). Вимірювання проводились із застосуванням вістря із нітриду кремнію з радіусом кривизни  $\sim 10-20$  нм. Геометрія вістря та його взаємодія з досліджуваною поверхнею обмежують роздільну здатність вимірів горизонтальних розмірів до 20 нм, а вертикальних менше 0.1 нм. На комп'ютерному обладнанні наноскопа було проведено всебічний статистичний аналіз характеру геометричного безпорядку: вздовж різних перерізів вертикальною площиною, визначена середньоквадратична шорсткість, розраховано розподіл шорсткостей за просторовими гармоніками. За допомогою оригінальної комп'ютерної програми були розраховані параметри автокореляційної функції поверхні.

Багатокутові еліпсометричні вимірювання, що дають усереднену інформацію по площі оптичного зонда, проводилися на лазерному еліпсометрі ЛЕФ-3М, джерелом випромінювання в котрому використовується He-Ne лазер (довжина хвилі  $\lambda=632.8$  nm). Кути падіння змінюються в діапазоні 45°-85° (так звані багатокутові (МАІ) вимірювання). Вимірювання проводились по двозонній схемі. Поляризаційні кути  $\Delta$  та  $\Psi$  вимірювалися з точністю 0.05°, а кут падіння з точністю 0.5'. Обернена задача еліпсометрії розв'язувалась в рамках обраної моделі еквівалентної плівки методом загального пошуку [2]. Всі виміри проводилися при кімнатній температурі без додаткового підсвічування.

### III. Результати і обговорення

Вид поверхонь досліджуваних зразків, отриманий на AFM, наведено на Рис. 1. Полірована поверхня має нерівності в масштабі 1-2 нм, до того ж на механічно-полірованій видно сліди абразивних зерен, повністю відсутні на хімічно-полірованій поверхні. Після першого етапу осадження характер рельєфу дещо змінюється, а його висота зростає в кілька разів (до 5-20 нм). Але після наступного етапу обробки поверхні висота видимих нерівностей практично не зростає, або навіть



**Рис.1.** Вид поверхонь досліджуваних зразків, отриманий за допомогою мікроскопії атомних сил.

зменшується, тобто начебто відбувається згладжування мікрорельєфу.

Як відомо [3], шорстка поверхня може бути охарактеризована такими параметрами, як середньоквадратична висота нерівностей поверхні  $\delta$  (характеризує безпорядок поверхні в напрямку, перпендикулярному до неї),

кореляційна довжина  $\sigma$  (характеризує поверхню в паралельному напрямку) та середній нахил мікрограней  $\gamma_0$  (відіграє значну роль у просторовому розподілі розсіяного світла,  $\text{tg}\gamma_0 = \sqrt{2} \delta/\sigma$ ). Співвідношення цих параметрів повністю характеризує геометрію рельєфу та має вирішальне значення для правильного

**Таблиця 1.**

Середньоквадратичне відхилення шорсткостей  $\delta$  та кореляційна довжина  $\sigma$ , розраховані з даних AFM-вимірювань,  $d_{MAI}$  - товщина еквівалентної плівки, розрахована з еліпсометричних вимірювань (для порівняння з  $\delta$ ),  $\gamma_{MAI}$  - параметр, який характеризує нахил мікрограней, розрахований з MAI- вимірювань за теорією збурень,  $\gamma_{AFM}$  - середній нахил мікрограней розрахований за формулою  $\text{tg}\gamma_0 = \sqrt{2} \delta/\sigma$ .

Поверхня та стадія обробки	$\delta$ , нм	$\sigma$ , нм	$d_{MAI}$ , нм	$\gamma_{AFM}$	$\gamma_{MAI}$
A0	1.6	206	5.3	0.011	-
A1	12.5	182	15.0	0.097	0.04
A2	5.3	58	22.0	0.129	0.08
B0	2.1	134	4.5	0.022	-
B1	3.6	89	16.0	0.057	0.04
B2	14.9	148	21.0	0.142	0.08

**Таблиця 2.**

Результати розрахунків параметрів ефективної плівки в наближенні ефективного середовища (модель Бругемана);  $d_{MAI}$  - товщина еквівалентної плівки;  $q_{GaAs}$ ,  $q_{ox}$ ,  $q_{air}$  - коефіцієнт об'ємного заповнення GaAs, оксидом та повітрям, відповідно.

Поверхня	Стадія обробки	$d_{MAI}$ , нм	$q_{GaAs}$	$q_{ox}$	$q_{GaAs} + q_{ox}$	$q_{air}$
A	0	5.3	0.33	0.05	0.38	0.62
	1	15	0.40	0	0.40	0.60
	2	22	0.25	0.25	0.50	0.50
B	0	4.5	0.32	0.07	0.39	0.61
	1	16	0.24	0.19	0.43	0.57
	2	21	0.34	0.13	0.47	0.53

вибору моделей, за якими розраховуються оптичні характеристики поверхні. Серед методів розрахунку еліпсометричних параметрів шорсткої поверхні найбільш поширеними є два: метод еквівалентної плівки [4] та метод дифракції [5]. Застосування того чи іншого методу залежить від співвідношення латеральних розмірів нерівностей  $l$  ( $l \sim \sigma$ ) в площині відбиваючої поверхні та довжини хвилі  $\lambda$ . Якщо для застосування методу дифракції повинні виконуватися співвідношення :

$$4\pi r_c \cos\varphi \gg \lambda, l \gg \lambda, \quad (1)$$

$$\text{tg}\gamma_0 \ll 1, \quad (2)$$

тобто розміри окремих мікрограней мають бути значно більші від довжини хвилі  $\lambda$ , ( $r_c$  - локальний радіус кривизни нерівностей

поверхні,  $\varphi$  - кут падіння світла на зразок), то для застосування методу еквівалентної плівки необхідне виконання наступних співвідношень:

$$l \ll \lambda, \delta/\sigma \leq 1. \quad (3)$$

В Таблиці 1 наведені геометричні параметри шорсткостей. Як ми бачимо з аналізу цих даних, в нашому випадку найбільш природним є застосування моделі еквівалентної плівки. При застосуванні цієї моделі шорсткий шар поверхні замінюється еквівалентною плівкою з плоскопаралельними межами, товщина якого дорівнює середньоквадратичній висоті нерівностей  $\delta$ , а її оптичні параметри визначаються за оптичними властивостями підкладки та навколишнього середовища

по моделі ефективного середовища (ЕМА). У використуваному нами наближенні ефективного середовища комплексна діелектрична проникність визначалась з рівняння Бругемана у тривимірній моделі [6]:

$$\sum_i q_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0, \quad (4)$$

де  $q_i$ ,  $\varepsilon_i$  - коефіцієнти об'ємного заповнення та діелектричні проникності компонент, відповідно,  $\sum_i q_i = 1$ , а  $\varepsilon$  - діелектрична проникність ефективного (композитного) середовища.

Зміна поляризаційних кутів  $\Psi$ ,  $\Delta$ , виміряна при переході від полірованої до розупорядкованої поверхні  $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ ,  $\delta\Psi = \Psi - \Psi_0$  ( $\Delta_0$ ,  $\Psi_0$  - значення для полірованої поверхні), в залежності від кута падіння  $\varphi$  показана на Рис. 2, а, б. До нерівностей, для параметрів яких задовольняється критерій Релея:

$$2k\delta\cos\varphi < \pi/2, \quad k=2\pi/\lambda, \quad (5)$$

можна застосувати теорію збурень [7], з якої можна отримати наступні формули:

$$\delta\Delta = 2\gamma \cos\varphi \left[ \frac{\cos 2\varphi}{\cos^2 \varphi - 1/n^2} - \frac{1}{1 - \frac{2}{n} \cos\varphi} \right], \quad (6)$$

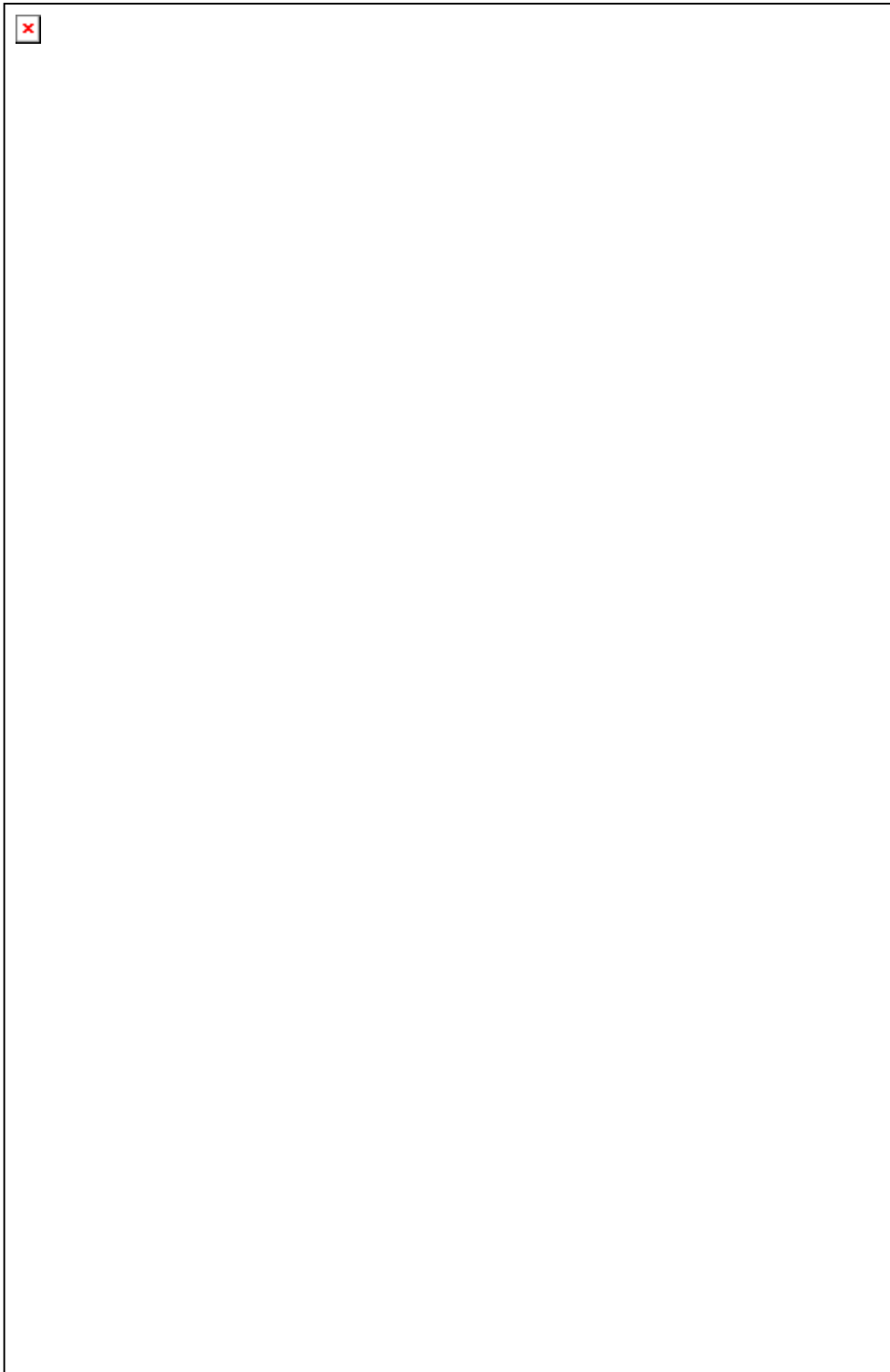
$$\delta\Psi = \gamma^2 \sin 2\tilde{\Psi} \cos^2 \varphi \left[ \frac{\cos^2 \varphi}{\left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{n^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(1 - \frac{2}{n} \cos\varphi\right)^2} \right], \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{\pi\delta^2}{\lambda\sigma} \int_0^\infty \frac{dz}{z} \cdot \frac{dw(z)}{dz}, \quad (8)$$

де  $n$  - показник заломлення,  $w(x)=G(x)/\delta^2$ ,  $z=x/\sigma$ ,  $G(x)$  - автокореляційна функція,  $x$  - координата вздовж поверхні.

Теоретичні розрахунки  $\delta\Delta$  і  $\delta\Psi$  для різних  $\gamma$  наведені на Рис.2. Там же показані експериментальні залежності. При підгонці теоретичних та експериментальних результатів розрахункові значення параметрів  $\Delta$  та  $\Psi$  отримувались з основного рівняння еліпсометрії [8] для системи "підкладинка-еквівалентна плівка-навколишнє середовище". Дуже важливо для математичної підгонки (особливо в нашому випадку, коли є можливість наявності на поверхні залишків золота після хімічної обробки), правильно вибрати складові частини еквівалентної плівки. Для цього було застосовано ще один оптичний метод - спектроскопію відбивання, яка дозволяє незалежно оцінити наявність

наночастинок золота на поверхні зразків. На Рис. 3 приведено спектри відбивання для кількох кутів падіння світла на поверхню (сторона А) до та після осадження золота. У спектрах відбивання  $p$ -поляризованого світла  $R_p$  для першої стадії осадження чітко видно ріст відбивання поблизу 740 нм, котрий пов'язаний із поглинанням світла наночастинами Au, і його частотне положення дуже чутливе до частки золота у ефективній плівці. Розрахунок показав, що коефіцієнт об'ємного заповнення золотом не перевищує 0.016, тобто така кількість острівців Au не може суттєво вплинути як на топологію і характерні розміри рельєфу, так і на оптичні властивості таких розупорядкованих поверхонь. На підставі цього складовими частинами ефективного середовища при розв'язуванні оберненої задачі еліпсометрії вважались GaAs, його



**Рис.2.** Зміна поляризаційних кутів  $\Psi$ ,  $\Delta$  з переходом від полірованої до розупорядкованої поверхні  $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$  — (а),  $\delta\Psi = \Psi - \Psi_0$  — (б) ( $\Delta_0$ ,  $\Psi_0$  - значення для полірованої поверхні) в залежності від кута падіння. Символами позначені експериментальні дані, суцільна лінія – підгонка за теорією збурень

оксид та повітря для зразків на всіх стадіях. Оптичні константи для GaAs були взяті з [9]. Результати розрахунків наведені у Таблиці 2. Як видно, об'ємна частка пустот

(повітря) в мікрорельєфній поверхні сягає 50-60%, до того ж вона практично не змінюється внаслідок осадження Au з водного розчину. Але при цьому рельєф



**Рис. 3.** Спектри відбивання  $p$ -поляризованого світла  $R_p$  для кількох кутів падіння світла на поверхню (сторона А) до — (а) та після — (б) осадження золота.

істотно збільшується, про що свідчить ріст товщини ефективної плівки (в 3-4 рази). Цей результат знаходиться у протиріччі з даними AFM-вимірювань. Дійсно, на Рис.4 наведені діаграми порівняння середньоквадратичної висоти нерівностей  $\delta$ , отриманих за еліпсометричними даними та за даними мікроскопії атомних сил. Як бачимо, ці дані не корелюють одні з одними (як у [10]). Можна думати, що таку різницю можна пояснити різною природою еліпсометричних вимірювань та вимірювань на AFM: коли AFM відображає в основному локальні геометричні особливості рельєфу, для еліпсометрії, крім рельєфу, дуже важливим є підповерхневий і надповерхневий (оксидний) шари, які значно впливають на результати вимірювань і не впливають на дані мікроскопії атомних сил. Суттєвим є також розмір поверхні, яка досліджується приладами під час одного вимірювання: якщо переріз світлового пучка на поверхні зразка при еліпсометричних вимірюваннях досягає 1 мм для кута падіння світла  $45^\circ$  (при збільшенні кута падіння він ще зростає), то при AFM-вимірюваннях досліджувана поверхня являє собою квадрат зі сторонами від 1 до 100 мкм. Більшість AFM-вимірювань в цій роботі було зроблено на поверхні  $5 \times 5$  мкм, бо при великих розмірах зображення виникають



**Рис.4.** Діаграми порівняння середньоквадратичної висоти нерівностей  $\delta$ , отриманих за еліпсометричними даними та за даними мікроскопії атомних сил.

апаратні похибки внаслідок неідеальності п'езокерамічного сканера, які проявляються у вигляді псевдоопуклостей поверхні. Тому була зроблена спроба максимально, наскільки дозволяють особливості мікроскопа, наблизити площу вимірюваної поверхні до еліпсометричних масштабів, тобто площа досліджуваної поверхні була доведена до 100x100 мкм; при цьому перед визначенням шорсткості поверхня була "вирівняна" шляхом відповідної обробки електронного зображення, але при цьому втрачається інформація про можливу крупномасштабну "хвилястість" поверхні. Але таким чином не вдалося наблизити один до одного результати еліпсометрії та AFM-вимірювань.

Порівнюючи результати Табл. 1 і Табл. 2, бачимо, що AFM-вимірювання дають ріст шорсткостей на першій стадії осадження, але зменшення шорсткостей після другого осадження, в той час, коли еліпсометричні дані вказують на постійне зростання товщини шорсткого шару внаслідок осадження. Мабуть, це також можна пояснити різними типами інформації, які дають ці виміри: AFM-вимірювання дають пряму локальну інформацію про геометричний рельєф поверхні, а еліпсометричні вимірювання дають глобальну статистичну інформацію.

Відносне згладження поверхні напівпровідника при тривалій обробці у водному розчині солі більш електропозитивного металу може бути зумовлене кількома причинами:

1) осадження металу відбувається у заглибленнях рельєфу, що й згладжує його всередньому;

2) змінюється морфологія рельєфу і вістря наноскопа (AFM) не проникає у вузькі заглиблення, що спричинює уявне

згладжування поверхні;

3) поверхня є неоднорідною по заповненню її рельєфом і зі збільшенням тривалості обробки ступінь заповнення зростає без істотної зміни глибини шорсткостей. Останнє й забезпечує сильну зміну оптичних (еліпсометричних) характеристик поверхні.

Оскільки осадження золота ймовірніше відбувається на виступах рельєфу, а розміри вістря значно менші за латеральні розміри рельєфу, то перші дві причини можна відкинути, і найімовірнішою залишається остання. Проте остаточна причина розбіжності даних еліпсометричних і AFM вимірювань розупорядкованості поверхні залишається не зовсім в'ясненою.

#### IV. Висновки

Проведені взаємодоповнюючі дослідження геометричного безпорядку на поверхні оптичним методом багатокутової еліпсометрії та мікроскопії атомних сил свідчать, що параметри безпорядку суттєво відрізняються в обох випадках:

1) середньоквадратична висота нерівностей  $\delta$  з AFM і MAI вимірювань не узгоджуються можливо із-за локальності і інтегральності відповідних методів;

2) нахил мікрограней  $\gamma$  з AFM і MAI вимірювань узгоджується набагато краще (див Табл.1), хоча теж нема повного співпадіння.

Можливою причиною розбіжностей в даних стосовно ступеню безпорядку, отриманих з AFM (локальна інформація) та з оптичного відбивання (з врахуванням фази - еліпсометрія) (глобальна інформація) є неоднорідність поверхні в макромасштабі.

[1] А.П.Володин, Новое в сканирующей микроскопии // ПТЭ 6, сс.3-42 (1998).

[2] В.Н.Антонюк, Н. Л. Дмитрук, М. Ф. Медведева. Определение оптических постоянных реальной и анодно-окисленной поверхностей GaAs методом многоугловой эллипсометрии // Эллипсометрия в науке и технике, Новосибирск, сс.66-71 (1987).

[3] А.С.Топорец, Оптика шероховатой поверхности, Машиностроение, Ленинград, (1988).

[4] С.А.Fenstermaker and F. L. McCrackin. Errors arising from surface roughness in ellipsometric measurements of the refractive index of a surface // Surf. Sci., 16, pp.85-96 (1969).

[5] I.Ohldal and F.Lukes, Ellipsometric parameters of rough surfaces of a system substrate-thin film with rough boundaries // Optica Acta, 19(10), pp.817-843 (1972).



- [6] J.B.Theeten and D.E.Aspnes, Ellipsometry in thin film analysis // *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **11**, pp.97-122 (1981).
- [7] Ф.Г.Басс, И.М.Фукс, *Рассеяние волн на статистически неровной поверхности*, Наука, Москва, (1972).
- [8] R.M.A.Azzam and N.M.Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam (1977).
- [9] *Handbook of optical constants of solids*, Ed. E. D. Palik, Academic Press, New York (1985).
- [10] G. J. Orloff, J. A. Woollam, Ping He, W. A. McGahan, J. R. McNeil, R. D. Jacobson and B. Johs, Ex situ variable angle spectroscopic ellipsometry studies of electron cyclotron resonance etching of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  // *Thin Solid Films*, **233**, pp.46-49 (1993).

## **Comparison investigation of geometrically disordered surfaces by Atomic force microscopy and optical methods**

N.L.Dmitruk, T.A.Mikhailik, V.R.Romaniuk and G.V.Beketov

Randomly rough surfaces have been prepared by original technology used at chemical doping surfaces by metals (metallization or island metal film growth). The morphology of such disordered microrelief GaAs (111) surfaces were examined by atomic force microscopy (AFM) and multi-angle-of incidence ellipsometry (MAI). The resulted images were processed to obtain the local and statistical roughness parameters. The smooth character of investigated disordered surfaces has been confirmed by comparison of experimental relief-induced changes of polarization angles with the calculated ones obtained by using the perturbation theory. Optical parameters of equivalent surface absorbing layer with flat interfaces obtained with using the effective medium approximation (EMA) theory in 3D model allow us to describe the optical properties of disordered surfaces.