

## Исследование фазового состава наноразмерных структур, полученных локальным анодным окислением пленок титана

© В.И. Авилов, О.А. Агеев, Б.Г. Коноплев, В.А. Смирнов, М.С. Солодовник, О.Г. Цуканова

Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,  
347928 Таганрог, Россия

E-mail: ttismirnov@gmail.com

(Получена 20 октября 2015 г. Принята к печати 26 октября 2015 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований фазового состава оксидных наноразмерных структур, сформированных методом локального анодного окисления тонкой пленки титана. Результаты фазового анализа оксидных наноразмерных структур титана получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме ионного профилирования. Установлено, что поверхность оксидных наноразмерных структур титана высотой  $4.5 \pm 0.2$  нм характеризуются энергией связи остовных уровней, характерных для  $\text{TiO}_2$  (458.4 эВ). При анализе оксидных наноразмерных структур титана по глубине методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено формирование фаз с энергией связи остовных уровней, характерных для  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (456.6 эВ) и  $\text{TiO}$  (454.8 эВ). Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления перспективной электронной компонентной базы нанoeлектроники на основе оксидных наноразмерных структур титана с использованием зондовых нанотехнологий.

### 1. Введение

Разработка технологии изготовления элементов микро- и нанoeлектроники на основе оксидных наноразмерных структур (ОНС) металлов связана с изучением их свойств, а также с исследованием процессов модификации поверхности подложки с нанометровым разрешением [1–4].

Анализ применения различных оксидов металлов показал, что одним из наиболее перспективных является оксид титана, который широко используется при изготовлении солнечных батарей, газовых сенсоров, элементов металлической нанoeлектроники, самоочищающихся защитных покрытий и др. [1–6]. Кроме того, на основе оксида титана были получены матрицы мемристоров, перспективным применением которых является изготовление элементов энергонезависимой резистивной оперативной памяти (RRAM), обладающей высоким быстродействием, малыми размерами ячейки записи информации, а также низким энергопотреблением [7,8].

Существует несколько основных методов наноразмерной литографии (электронно-лучевая литография, рентгеновская литография, литография в экстремальном ультрафиолете и др.), применение которых ограничено из-за высокой сложности и стоимости оборудования [9].

Одним из перспективных методов нанолитографии на поверхности проводящих и полупроводниковых материалов, которые могут быть использованы при разработке элементной базы нанoeлектроники, микро- и наносистемной техники, является метод локального анодного окисления (ЛАО) с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Кроме того, метод ЛАО характеризуется высоким пространственным разрешением, возможностью *in situ* диагностики процесса формирования ОНС, а также отсутствием дополнительных технологических операций, связанных

с нанесением, экспонированием и травлением фоторезиста [2,3,5–7].

При этом фазовый состав наноразмерных структур, полученных методом ЛАО пленок титана, во многом определяющий область их применения, остается слабо изученным. Таким образом исследование фазового состава ОНС титана, получаемых предлагаемым методом, является актуальной задачей.

Цель данной работы — исследование фазового состава оксидных наноразмерных структур титана, сформированных методом локального анодного окисления.

### 2. Теоретический анализ

Термодинамический анализ процессов фазообразования при ЛАО пленки титана проводился с помощью специализированного программного пакета FactSage 6.3 (GTT Technologies), включающего в себя регулярно обновляемую базу данных о свойствах химических элементов и их соединений.

Расчет фазовых диаграмм проводился в диапазоне температур 25–100°C при атмосферном давлении. При этом, так как процесс ЛАО может проводиться при различных значениях влажности атмосферы внутри технологической камеры, анализ осуществлялся для двух предельных случаев: для случая нулевой/низкой влажности — в системе  $\text{Ti}-\text{O}$ , а для случая высокой влажности, когда на поверхности металлической пленки и в зазоре зонд—образец присутствует адсорбированная пленка воды — в системе  $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$ . Полученные фазовые диаграммы состояний для указанных систем представлены на рис. 1.

Анализ данных, представленных на рис. 1, а, показал, что в процессе окисления пленки  $\text{Ti}$  при малых отношениях  $\text{Ti}/\text{O}$  во всем рассматриваемом температур-

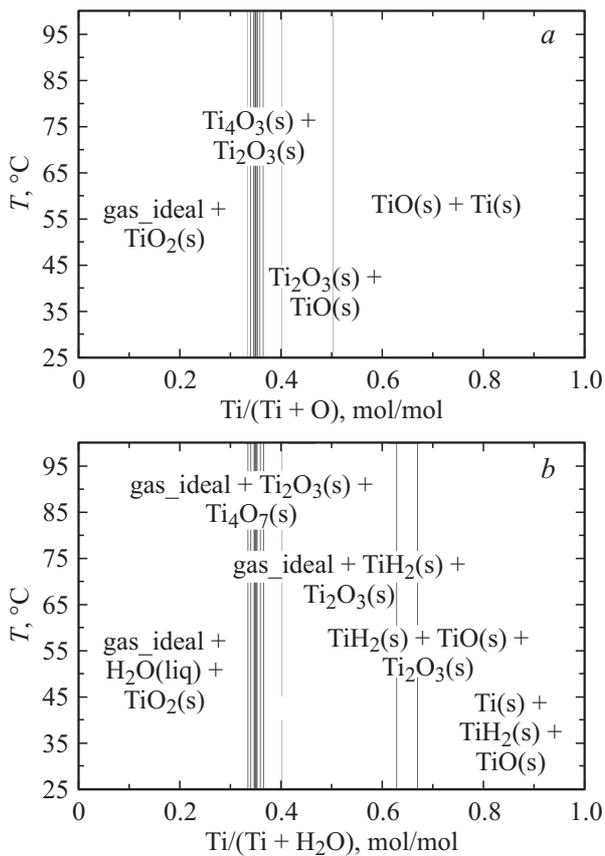
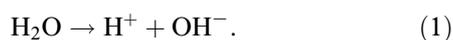


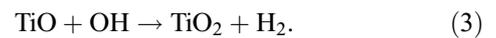
Рис. 1. Фазовые диаграммы состояний систем: *a* — Ti–O, *b* — Ti–H<sub>2</sub>O.

ном диапазоне будет наблюдаться формирование TiO<sub>2</sub>. Таким образом, рассматривая атмосферу внутри технологической камеры СЗМ как неограниченный источник кислорода, можно сказать, что на поверхности и в приповерхностном слое тонкой пленки титана при ЛАО преимущественно должно происходить образование TiO<sub>2</sub>. С ростом отношения Ti/O будет происходить последовательное формирование комбинаций фаз: Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO и TiO/Ti соответственно. С ростом толщины окисла при фиксированных параметрах системы уменьшается число атомов и молекул кислорода, достигающих границы раздела Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Ti, что эквивалентно смещению на фазовой диаграмме влево и возникновению промежуточных окислов.

Аналогичная ситуация наблюдается и в системе Ti–H<sub>2</sub>O (рис. 1, *b*) с отличием в том, что диапазон существования фаз с Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно расширяется в область больших отношений Ti/H<sub>2</sub>O, а среди твердофазных продуктов реакций окисления появляется гидрид титана TiH<sub>2</sub>. Возникновение гидрида обусловлено более сложным механизмом окисления Ti в случае использования воды в качестве окислителя. При этом в процессе ЛАО в пространстве зонд–подложка наблюдается электролитическая диссоциация адсорбированной воды:



Образовавшиеся гидроксид-ионы под действием внешнего электрического поля перемещаются к границе Ti/H<sub>2</sub>O, либо, если на поверхности присутствует оксид, к границе Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Ti, взаимодействуя как непосредственно с Ti, так и с его промежуточными оксидами. Анализ реакций окисления с помощью программных модулей EquiSage и Reactions пакета FactSage 6.3 позволяет предположить, что образованию высшей оксидной фазы титана TiO<sub>2</sub> предшествует формирование ряда промежуточных соединений, основным из которых является TiO:

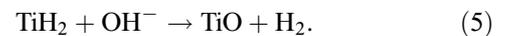


При этом, как следует из фазовой диаграммы, представленной на рис. 1, *b*, при увеличении отношения Ti/H<sub>2</sub>O, т.е. закономерном уменьшении концентрации частиц окислителя (OH<sup>-</sup>) у гетерограницы Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Ti с ростом толщины окисла, возрастает роль реакции (2) и в условиях дефицита окислителя формируется преимущественно TiO.

Выделяемый в результате реакций (2) и (3) водород может реагировать с металлическим титаном с образованием гидрида:



Однако данное соединение неустойчиво и в присутствии гидроксид-ионов распадается:



Поэтому в реальных условиях длительное существование гидрида титана в присутствии кислорода или активных кислородсодержащих форм мало вероятно.

Исходя из этого, результирующее уравнение реакции окисления Ti в процессе ЛАО с использованием воды в качестве окислителя, при условии ее избытка, имеет вид



### 3. Методика эксперимента

Экспериментальные исследования производились на образце, представляющем собой пленку титана, толщиной 18.6 нм, нанесенную на поверхность структуры SiO<sub>2</sub>/Si методом магнетронного распыления на многофункциональной установке Auto 500 (BOC Edwards, Англия). Изображение сечения структуры образца, полученное на растровом электронном микроскопе (РЭМ), представлено на рис. 2. Затем методом ЛАО в полуконтактном режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) на зондовой нанолaborатории (ЗНЛ) Ntegra (NT-MDT, Россия), с использованием кремниевых кантилеверов марки NSG11 с проводящим Pt покрытием, формировались 100 ОНС титана высотой 4.5 ± 0.2 нм и латеральными размерами 30 × 30 мкм (рис. 3). Локальное анодное

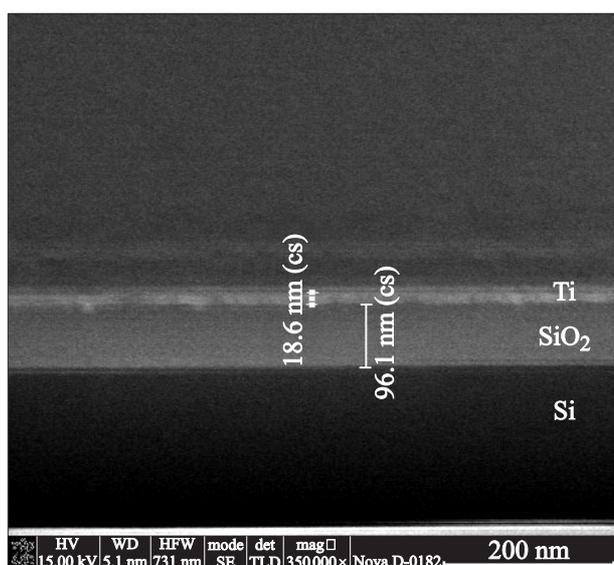


Рис. 2. РЭМ-изображение сечения структуры Ti/SiO<sub>2</sub>/Si.

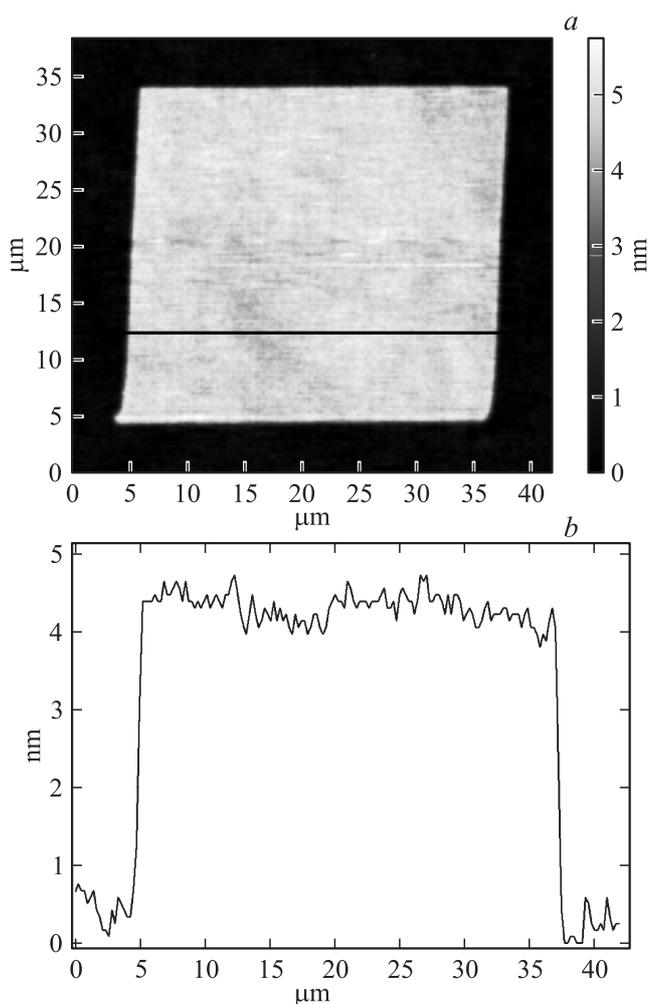


Рис. 3. Поверхность оксидной наноразмерной структуры титана, сформированной методом ЛАО: *a* — АСМ-изображение ОНС, *b* — профилограмма вдоль линии, показанной на панели *a*.

окисление структур проводилось с использованием режимов, описанных в работе [2], по растровому шаблону, при приложении к системе зонд–подложка импульсов отрицательного напряжения амплитудой 10 В, скорости сканирования зонда 4 мкм/с и Set Point = 0.5 нА. Влажность контролировалась с помощью цифрового измерителя Oregon Scientific ETHG913R и составляла  $70 \pm 1\%$ . В результате мультиплицирования на поверхности пленки была сформирована тестовая ОНС титана с латеральными размерами  $300 \times 300$  мкм. Такой размер тестовой ОНС титана связан с обеспечением соответствия разрешающей способности оборудования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и является необходимым для достоверного проведения фазового анализа экспериментального образца методом РФЭС.

Исследование фазового состава выполнялось с помощью комбинированного спектрометра ESCALAB 250 (Thermo Scientific, США) с монохроматизацией рентгеновского излучения AlK $\alpha$ -линии. Энергетическое разрешение определялось по Ag3d5/2 линии и составляло 0.6 эВ. Пространственное разрешение при исследовании составляло 250 мкм. В результате были получены рентгеновские фотоэлектронные спектры для поверхности тонкой пленки титана и тестовой ОНС титана. Для РФЭС-анализа фазового состава экспериментального образца по глубине использовалось ионное профилирование. На рис. 4 представлены РФЭС-спектры, полученные с поверхности исходной пленки и тестовой ОНС титана. На рис. 5 и 6 представлены профили распределений элементов по глубине исходной пленки титана и тестовой ОНС титана.

Анализ полученных спектрограмм и химических связей на поверхности и по глубине тонкой пленки титана и тестовой ОНС титана осуществлялся с помощью справочных данных X-ray Photoelectron Spectroscopy Database of the National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) [10].

#### 4. Результаты и обсуждение

Анализ РФЭС-спектров (рис. 4), полученных на поверхности исходной пленки и тестовой ОНС титана, показал наличие Ti2p, O1s, Si2p и C1s рентгеновских фотоэлектронных спектров основных уровней элементов. Все спектры имеют тонкую структуру, свидетельствующую о наличии нескольких химических состояний каждого исследуемого элемента. Для исследования этих состояний спектры были разложены на компоненты, концентрации которых определялись по интенсивности сигнала. Процентное содержание интерпретированных компонент приведено в таблице.

Анализ РФЭС-спектров, представленных на рис. 4–6 и данных таблицы, позволяет сделать следующие заключения:

1. Детальный анализ спектра C1s (рис. 4) и данных о концентрации углеродсодержащих компонент (см. таб-

Процентное содержание интерпретированных компонент (ат.%) на поверхности экспериментального образца

	Время травления $t, c$	Ti2p			O1s			C1s	Si2p
		TiO	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	C, CO/Ti C–H	SiO, SiO <sub>x</sub> , SiO <sub>2</sub>
Исходная пленка Ti	0	—	—	16.6	—	49.7	—	26.6	7.1
	30	2.9	9.2	10.5	36.0	32.5	—	3.6	5.3
	60	3.4	9.2	10.8	32.5	14.9	20.6	1.5	7.1
	120	4.2	12.9	4.6	29.3	30.6	—	7.0	11.4
Тестовая ОНС титана	0	—	—	14.2	—	49.1	—	33.2	3.5
	30	3.6	6.5	15.6	41.0	25.2	—	2.7	5.4
	60	5.3	13.5	5.9	34.0	31.6	—	3.5	6.2
	120	5.4	13.9	3.6	29.8	31.9	—	4.0	11.4

лицу) показывает, что с ростом глубины РФЭС-анализа содержание углерода в пленке резко уменьшается как для поверхности исходной пленки титана (с 26.6 до 3–7%), так и для сформированной методом ЛАО тестовой ОНС (с 33.2 до 3–4%). Присутствие углерода можно объяснить фоновым легированием тонкой пленки титана из остаточной атмосферы в процессе ее получе-

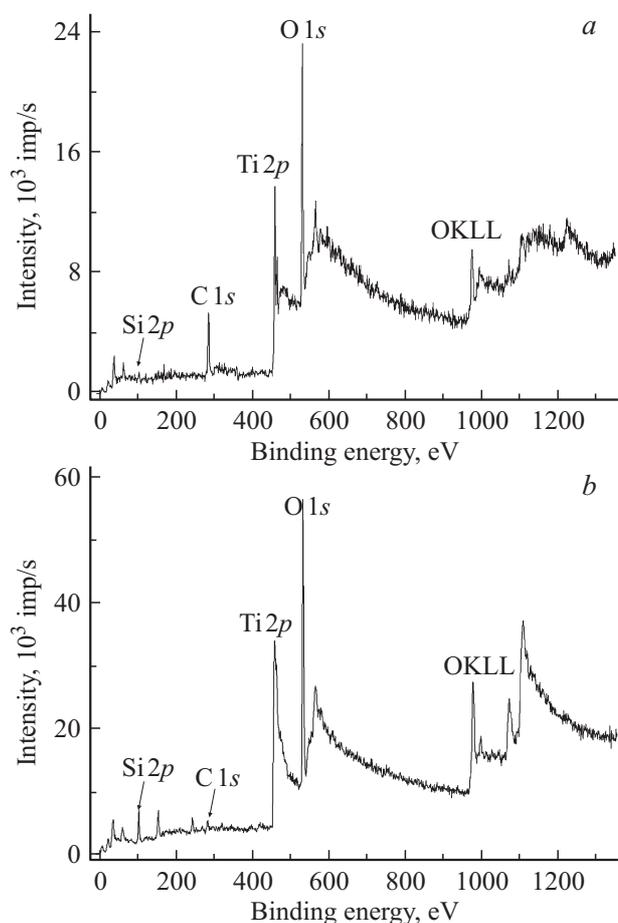


Рис. 4. РФЭС-спектры поверхности: *a* — исходной пленки титана, *b* — тестовой ОНС титана.

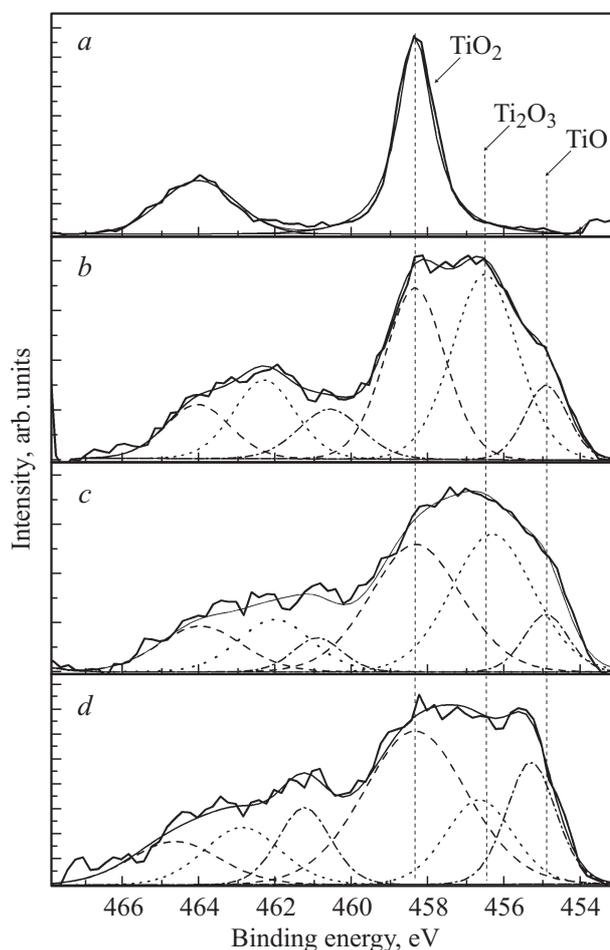
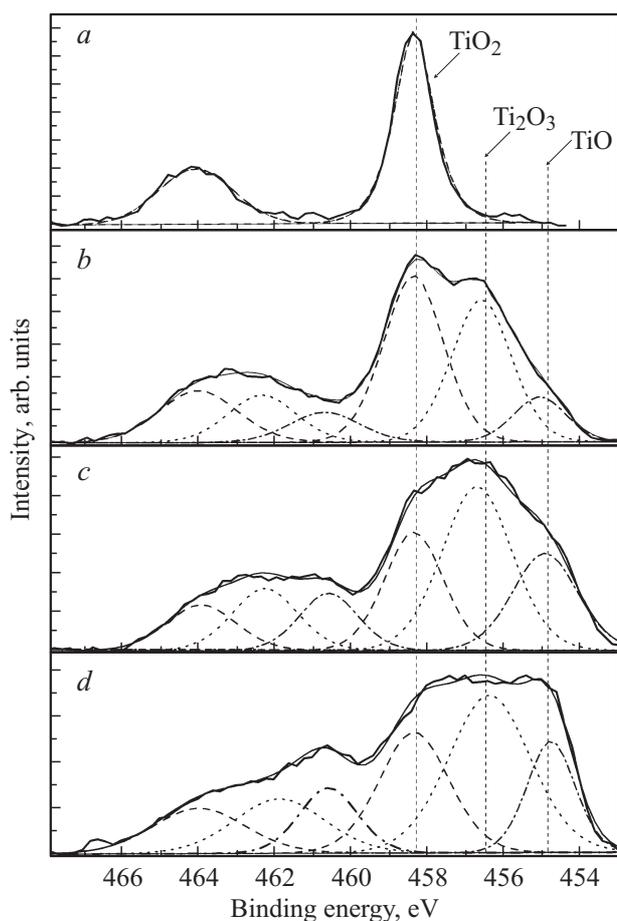
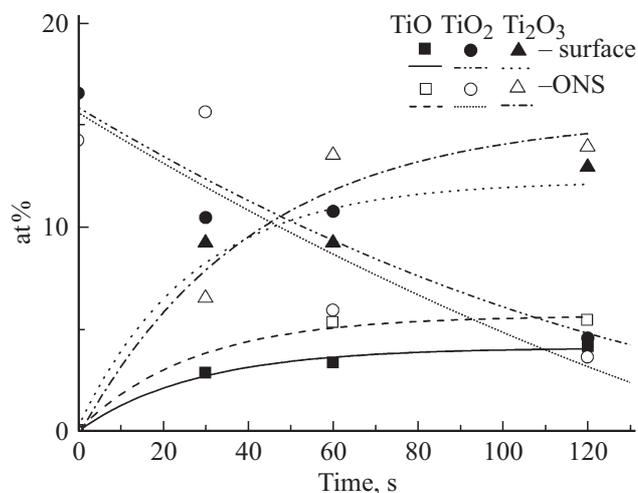


Рис. 5. Рентгеновские Ti2p фотоэлектронные спектры поверхности пленки титана до травления (*a*) и после травления в течение, *c*: *b* — 30, *c* — 60, *d* — 120.

ния. При этом непосредственно в пленке титана углерод может находиться как в элементарной форме, так и в форме карбида TiC, который затруднительно идентифицировать по имеющимся данным. В то же время наличие TiC в окисле мало вероятно, поскольку, как показал



**Рис. 6.** Рентгеновские  $Ti2p$  фотоэлектронные спектры тестовой ОНС титана, сформированной методом ЛАО до травления (*a*) и после травления в течение, с: *b* — 30, *c* — 60, *d* — 120.



**Рис. 7.** Относительное распределение содержания оксидных фаз  $Ti$  по глубине по данным количественного РФЭС-анализа линии  $Ti2p$ : для исходной пленки титана и тестовой ОНС титана, сформированной методом ЛАО.

проведенный предварительный термодинамический анализ системы  $Ti-C-O$ , в присутствии кислородсодержащих компонент карбид окисляется с образованием оксидной фазы титана, что позволяет говорить о том, что в исследуемой тонкой пленке  $Ti$  углерод, вероятнее всего, находится в элементарной форме. Присутствие значительных концентраций углерода в форме  $C$ ,  $(C-H)$  и  $CO/Ti$  на поверхности пленки обусловлено естественными загрязнениями и возможной адсорбцией газов из атмосферы.

2. В спектрах всех исследуемых участков поверхности пленки титана (рис. 4) обнаружен кремний в состояниях, соответствующих частично промежуточной степени окисления  $SiO_x$ , частично —  $SiO_2$  (см. таблицу). Количественный анализ данных о распределении содержания  $Si$ -содержащих фаз по глубине окисленных структур (см. таблицу) и качественное сравнение интенсивностей  $Si2p$ -линий (см. рис. 4) свидетельствуют о том, что наличие кремния, скорее всего, обусловлено образованием пор в исходных тонких пленках  $Ti$ . С продвижением в глубь исследуемых структур концентрация  $Si$  возрастает, в среднем, с 3–5 до 11.5% для поверхности исходной пленки и тестовой ОНС титана, что может объясняться растравливанием исходных пор в процессе ионного травления при анализе методом РФЭС в режиме профилирования по глубине.

3. Химическое состояние самого верхнего слоя толщиной 10–20 Å на поверхности как тонкой пленки титана, так и тестовой ОНС титана соответствует  $TiO_2$  (см. таблицу, рис. 5, 6) и, вероятнее всего, это связано с естественным окислением под влиянием атмосферного кислорода. При профилировании вглубь при ионном травлении линия  $Ti2p$  состоит из трех компонент. Одна компонента, с энергией порядка 458.4 эВ, относится к  $TiO_2$ . В спектре кислорода ему соответствуют линии 529.9 и 530.4 эВ.

Компонента с энергией около  $\sim 456.6$  эВ соответствует оксидной фазе титана  $Ti_2O_3$ , что также подтверждается наличием линии 531.3 эВ в спектре  $O1s$ . Компонента с энергией около 454.8 эВ имеет положение, соответствующее оксидной фазе двухвалентного титана —  $TiO$ . В спектре углерода ему соответствует компонента с энергией 531.5–531.6 эВ. Возникновение при профилировании по глубине тонкой пленки титана оксидных фаз со степенью окисления  $Ti$  меньше +4 ( $TiO_2$ ), вплоть до +2 ( $TiO$ ), и возрастание интенсивности соответствующих им пиков и обуславливают расширение основного пика интенсивности линии  $Ti2p$  в область более низких энергий.

Из данных, представленных на рис. 5–7, а также в таблице, следует, что на поверхности исходной пленки  $Ti$  при увеличении глубины РФЭС-анализа содержание фаз  $Ti_2O_3$  и  $TiO$  возрастает, в то время как  $TiO_2$  убывает. Причем, как видно из количественных данных, полученных из анализа интенсивностей  $Ti2p$  линий, отношение компонент  $TiO/Ti_2O_3$  в окисле примерно постоянно по глубине и равно 1 : 3.

Адекватный учет вклада, даваемого спектром  $O1s$ , в данном случае представляется затруднительным, поскольку энергетические линии, соответствующие всем выявленным оксидным фазам титана —  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$ , находятся в узком диапазоне значений энергий (порядка 1 эВ), что, с учетом разрешающей способности метода в 0.6 эВ, существенно усложняет достоверный количественный анализ. Но качественно, на основании обобщения интегральных данных, представленных в таблице, можно утверждать, что фаза  $TiO_2$  преобладает во всей толщине тестовой ОНС вплоть до времени травления 60 с, после чего в процентном соотношении начинает превалировать смесь фаз  $TiO$  и  $Ti_2O_3$ , однако вклад  $TiO_2$  по-прежнему остается значимым.

На поверхности ОНС титана наблюдается подобная картина (см. рис. 5–7 и таблицу). Однако, процентное содержание фаз  $TiO$  и  $Ti_2O_3$  несколько выше, чем в тонкой пленке титана. При этом интенсивность линии, соответствующей  $Ti_2O_3$ , с ростом глубины анализа превышает интенсивность линии, соответствующей  $TiO_2$  (рис. 6). Это позволяет предположить, что толщина оксидного слоя, содержащего  $Ti_2O_3$ , в тестовой ОНС больше, чем в исходной пленке титана.

Результаты РФЭС-анализа ОНС титана хорошо коррелируют с данными термодинамического анализа, где также было показано, что при движении в глубь ОНС титана должна наблюдаться последовательная смена фаз с понижением валентности  $Ti$  в оксиде. Кроме того, было показано расширение диапазона существования фазы с  $Ti_2O_3$  в область больших глубин (отношений  $Ti$ /окислитель) в случае использования в качестве окислителя гидроксид-ионов, что также находит подтверждение по данным РФЭС.

## 5. Заключение

В работе представлены результаты экспериментальных исследований фазового состава оксидных наноразмерных структур, сформированных методом локального анодного окисления тонкой пленки титана. Результаты анализа получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии тонкой пленки и тестовой ОНС титана. Проведен РФЭС-анализ фазового состава экспериментальных образцов по глубине в режиме ионного профилирования. Выявлено, что ОНС титана высотой около 4.5 нм в приповерхностном слое представляет собой оксид титана, имеющий энергию связи остовных уровней, характерных для  $TiO_2$  (458.4 эВ). При РФЭС-анализе ОНС титана по глубине установлено формирование фаз с энергией связи остовных уровней, характерных для  $Ti_2O_3$  (456.6 эВ) и  $TiO$  (454.8 эВ). Кроме того, результаты РФЭС-анализа тестовой ОНС титана хорошо коррелируют с данными термодинамического анализа, где также была показана последовательная смена фаз с понижением валентности  $Ti$  в оксиде.

Таким образом, показано, что локальное анодное окисление является перспективным методом нанолитографии, использование которого позволяет формировать оксидные наноструктуры титана сложного состава с высоким пространственным разрешением. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления перспективной электронной компонентной базы микро- и нанoeлектроники, микро- и наносистемной техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки России (базовая часть госзадания проект № 1936), а также РФФИ (проект № 14-07-31322 мол\_а). Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра „Нанотехнологии“ Южного федерального университета.

## Список литературы

- [1] U. Diebold. *Surf. Sci. Reports*, **48**, 53 (2003).
- [2] O.A. Ageev, V.A. Smirnov, N.I. Alyab'eva N.I., B.G. Konoplev, V.V. Polyakov. *Semiconductors*, **44** (13), 1703 (2010).
- [3] O.A. Ageev, B.G. Коноплев, В.В. Поляков, А.М. Светличный, В.А. Смирнов. *Нано- и микросистемная техника*, **1** (90), 14 (2008).
- [4] M. Tsuchiya, Subramanian K.R.S. Sankaranarayanan, S. Ramanathan. *Prog. Mater. Sci.*, **54**, 981 (2009).
- [5] В.К. Неволин. *Зондовые нанотехнологии в электронике* (М., Техносфера, 2006).
- [6] A.O. Ageev, B.G. Konoplev, V.V. Polyakov, A.M. Svetlichnyi, V.A. Smirnov. *Russian Microelectronics*, **36** (6), 353 (2007).
- [7] V.I. Avilov, O.A. Ageev, A.S. Kolomitsev, B.G. Konoplev, V.A. Smirnov. *Semiconductors*, **48** (13), 1757 (2014).
- [8] D. Acharyya, A. Hazra, P. Bhattacharyya. *Microelectronics Reliability*, **54** (3), 541 (2014).
- [9] M. Feldman. *Nanolithography. The art of fabricating nanoelectronic and nanophotonic devices and systems* (Woodhead Publishing Ltd, 2014).
- [10] *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database of the National Institute of Standards and Technology (NIST)* <http://srdata.nist.gov/xps/>

Редактор А.Н. Смирнов

## Study of nanosized structures phase composition, obtained by local anodic oxidation of titanium films

*V.I. Avilov, O.A. Ageev, B.G. Konoplev, V.A. Smirnov, M.S. Solodovnik, O.G. Tsukanova*

Institute of Nanotechnologies, Electronics,  
and Electronic Equipment Engineering,  
Southern Federal University  
347928 Taganrog, Russia

**Abstract** The paper presents the experimental researches results of phase composition of oxide nanosized structures formed by local anodic oxidation of thin titanium films. The phase analysis results of titanium oxide nanosized structures obtained by X-ray photoelectron spectroscopy using ion profiling. It is established that the titanium oxide nanosized structures surface with a height of  $4.5 \pm 0.2$  nm are characterized by the binding energy of spanning levels typical for  $\text{TiO}_2$  (458.4 eV). It is established that the phases formation with binding energy of spanning levels typical for  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (456.6 eV) and  $\text{TiO}$  (454.8 eV) with X-ray photoelectron spectroscopy analysis of depth titanium oxide nanosized structures. The results can be used in the technological processes development of perspective nanoelectronic components based on titanium oxide nanostructures by using probe nanotechnology.