

**Е.В. Костюкевич, С.А. Костюкевич,
П.Е. Шепелявый**

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

Рассмотрены пленки золота, которые наносили методом термического испарения в вакууме на полированные кварцевые подложки и подвергали термическому отжигу на воздухе в течение 30 мин в интервале температур 80—300 °С. Кристаллическую структуру полученных образцов исследовали методом дифракции рентгеновского характеристического излучения меди. Для описания процесса реконструкции поверхности золотой пленки под действием термического отжига использовали комплексный анализ характеристик изображений поверхности, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Проведена оценка размера зерен в плоскости подложки, среднеквадратической шероховатости поверхности (СШ), функций спектральной плотности мощности (PSD) и гистограмм распределения по высоте. Показано, что у пленок поликристаллическая структура с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении $\langle 011 \rangle$, а также есть квазиаморфная фаза золота с характерным размером зерен 5—10 Å. С повышением температуры отжига текстура пленок становится более выраженной и размер зерен увеличивается. Максимальная вариация рельефа поверхности составляет 2,5 нм, а размеры зерен в плоскости подложки находятся в диапазоне 20—200 нм. В результате температурного отжига до ≈ 120 °С средний размер кристаллитов существенно не изменяется, а изменяется лишь рельеф золотой поверхности, существенно уменьшая мелкомасштабную шероховатость. При температуре отжига свыше 150 °С наблюдался фазовый переход, обусловленный процессами перекристаллизации и приводящий к формированию кристаллитов большего размера и сглаживанию поверхностного рельефа.

Ключевые слова: тонкие пленки золота, температурный отжиг, рентгеноструктурный анализ, атомно-силовая микроскопия (АСМ).

ВВЕДЕНИЕ

Для оптического преобразователя, использующего эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в тонкой пленке золота [1], свойственна существенная зависимость его характеристик от технологических условий изготовления. При возбуждении поверхностного плазмона (ПП) в геометрии ослабленного полного отражения (ОПО) по схеме Кретчмана как падающий, так и отраженный световой поток проходят через объем пленки металла. Шероховатость поверхности и неоднородность объема пленки будут влиять на значение угла ППР и форму полосы поглощения [2], приводить к искажению резонансной кривой ППР, уменьшению чувствительности сенсорного прибора по отношению к адсорбированной массе молекул и ошибкам в расчетах оптических параметров пленки металла (ухудшать невязку аппроксимации). Вместе с тем поверхностные свойства пленок будут определять механизмы адсорбции и формирования наноразмерных молекулярных слоев на рабочей поверхности преобразователя ППР. Поэтому не возникает сомнения в том, что использование тонкопленочных металлических покрытий в сенсорном приборостроении требует их тщательной характеристики с точки зрения связи технология—свойства [3].

В работе рассмотрены морфологические и топографические особенности тонкопленочных структур Ст-Ау, нанесенных методом термического испа-

рения в вакууме на полированные кварцевые подложки без подогрева и модифицированных низкотемпературным отжигом в интервале температур 80—200 °С.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для напыления пленок применяли полированные кварцевые подложки с низкой среднеквадратической шероховатостью поверхности ($\sim 1,1$ нм). Подложки механически очищали, используя мелкодисперсный порошок (Regipol Vitesse), затем подвергали химической обработке (выдержка в хромовой смеси, содержащей 10 г $K_2Cr_2O_7$ на 350 мл H_2SO_4 , с последующей промывкой в большом количестве дистиллированной воды и использованием ультразвуковой ванны); финишную обработку выполняли в тлеющем разряде непосредственно перед напылением [4].

Пленки золота толщиной (40 ± 5) нм наносили методом термического испарения в вакууме (ВУП-4; остаточное давление паров $4 \cdot 10^{-4}$ Па) на улучшающий адгезию слой хрома (толщина ~ 1 нм) без подогрева подложки и скорости напыления 40—50 Å/с.

Полученные образцы подвергали термическому отжигу на воздухе в течение 30 мин в интервале температур 80—300 °С.

Для исследования особенностей кристаллической структуры золотых пленок на различных подложках широко используется метод дифракции рентгеновского излучения [5—7]. В данной работе дифракционные исследования выполнены с помощью модифицированного двухкристаллического спектрометра ДРОН-3М. Монохроматические компоненты излучения рентгеновской трубки с медным антикатодом получали с использованием кристаллического монохроматора из германия. Для улучшения точности применили асимметричную схему измерений: исследуемый образец помещали под углом 3° к падающему пучку рентгеновских лучей и проводили запись спектра посредством сканирования детектором в диапазоне углов от 0 до 90° .

Топографию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [8, 9] с использованием микроскопа (Nanoscope IIIa Dimension 3000, Digital Instrument, Santa-Barbara), оборудованного 80 мкм пьезосканером. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре на упругом консольном элементе с коэффициентом упругости 0,01—0,6 Н/м, применяя фирменные зонды из нитрида кремния с номинальным радиусом кривизны острия ~ 10 нм. Трехмерные изображения поверхности исследуемых образцов были получены в режиме периодического контакта (tapping mode) с частотой сканирования около 1 Гц. Для наиболее полного описания процесса реконструкции поверхности золотой пленки под воздействием термического отжига использовали комплексный анализ характеристик АСМ изображений поверхности [10]: проведена оценка размера зерен в плоскости подложки, среднеквадратической шероховатости поверхности (СШ), функций спектральной плотности мощности (PSD) и гистограмм распределения по высоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено угловое распределение максимумов дифракции рентгеновского излучения $Cu_{K\alpha 1}$ для пленок золота, нанесенных при температуре подложки $T_{\text{п}} = 20$ °С и отожженных при различных темпе-

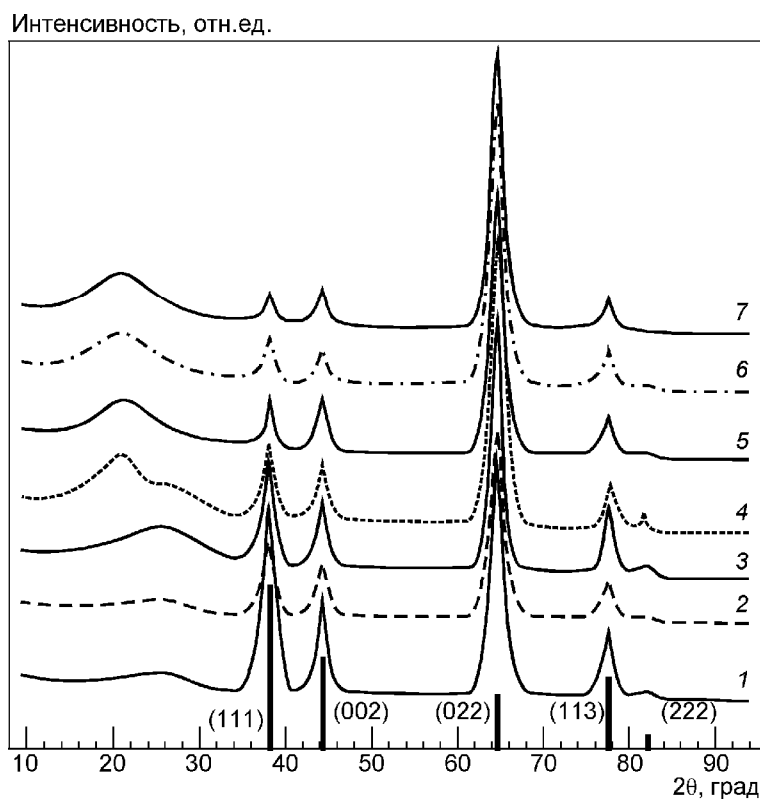


Рис. 1. Рентгенограммы для пленок золота, нанесенных при $T_n = 20$ °С (1) и отожженных при разных температурах $T_{отж}$ (2 — 80; 3 — 120; 4 — 150; 5 — 200; 6 — 250; 7 — 300 °С) в сравнении с эталонным поликристаллом золота

ратурах $T_{отж}$. Вертикальными линиями (внизу) схематически показан стандартный спектр поликристалла золота [11].

Как видно из рисунка, исходные пленки имеют поликристаллическую структуру и характеризуются незначительным преобладанием ориентации кристаллитов по плоскостям $\langle 011 \rangle$. В результате повышения температуры отжига увеличивается интенсивность пика $\langle 022 \rangle$ и одновременно уменьшаются интенсивности других пиков, что свидетельствует о возрастании степени текстуры исследуемых пленок. Широкий максимум в области углов $14\text{--}32^\circ$, не соответствующий поликристаллическому золоту, можно связать с наличием в пленке квазиаморфной фазы золота с характерным размером зерен порядка $5\text{--}10$ Å. С возрастанием температуры отжига интенсивность пика увеличивается, а после отжига при 150 °С (кривая 4) в районе малых углов появляется еще один максимум, тогда как предыдущий исчезает, что может быть обусловлено увеличением размера зерен квазиаморфной фазы. Оба приведенные выше эффекта уменьшают неоднородность пленок и могут приводить к уменьшению рассеяния и, соответственно, коэффициента экстинкции тонкой пленки золота.

Результаты исследования топографических особенностей пленок золота с помощью АСМ показали, что их поверхности не являются атомарно гладкими и коррелируют с результатами рентгеноструктурного анализа. На рис. 2 приведены гистограммы распределения по размеру зерен в плоскости подложки для исследуемых образцов, полученные на основе программы (Scion Image) для численного анализа АСМ-изображений. При таком подходе все объекты поверхности (отдельные

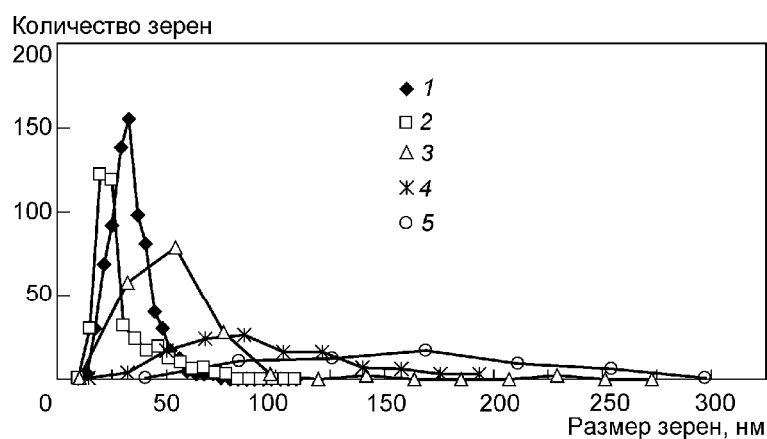


Рис. 2. Гистограммы распределения по размеру зерен в плоскости подложки для поликристаллических пленок золота, полученных при $T_n = 20^\circ\text{C}$ (1) и модифицированных температурным отжигом при разных $T_{отж}$ (2 — 80; 3 — 120; 4 — 150; 5 — 200 °C)

кристаллиты, их кластеры и т. д.) аппроксимировали эллипсом, большую ось которого считали диаметром зерна.

Наиболее вероятный диаметр зерен для пленок, нанесенных при 20°C и $T_{отж} = 80^\circ\text{C}$, находится в диапазоне от 20 до 40 нм, затем наблюдается незначительное смещение максимума гистограммы до 50 нм для $T_{отж} = 120^\circ\text{C}$ и более резкое — для $T_{отж} = 150^\circ\text{C}$ (80 нм) и $T_{отж} = 200^\circ\text{C}$ (150 нм), сопровождающееся его расширением.

Среднеквадратическая шероховатость поверхности (СШ) — статистический параметр, характеризующий вариацию высоты шероховатой поверхности в направлении перпендикулярном к подложке без учета пространственного соотношения [12]. СШ определяется как корень квадратный из средней величины расстояний от точек поверхности до среднего уровня поверхности:

$$\delta = \frac{1}{i} \sqrt{(x_i - x_0)^2} . \quad (1)$$

Для пленок, нанесенных при 20°C , она составляет 0,93 нм, а затем нерегулярно изменяется с повышением температуры отжига: первоначально возрастает до 1,1 нм при 80°C , потом уменьшается до 0,84 нм при 120°C , увеличивается при 150°C до 0,95 нм и уменьшается до 0,68 нм при 200°C . Немонотонный характер изменения СШ при низкотемпературном отжиге для тонких поликристаллических пленок выходит за пределы экспериментальной погрешности и согласуется с известными литературными данными [13].

Функция спектральной плотности мощности (PSD) является пространственно-частотным спектром шероховатой поверхности [14], измеряется в единицах обратной длины параллельно плоскости подложки и дает информацию о пространственных частотах, вызывающих рассеяние света.

Смысл функции PSD можно пояснить, если провести сечение реальной поверхности плоскостью, перпендикулярной к средней плоскости поверхности. Такое сечение даст одномерный профиль, который можно представить суперпозицией синусоидальных волн с разными амплитудами, периодами и фазами, т. е. рядом Фурье. Коэффициенты $F(x)$ при различных частотах составляющих в ряду Фурье и определяют функцию спектральной плотности мощности. Точнее, функции PSD

есть квадрат фурье-преобразования от исходного профиля шероховатой поверхности $u(x)$:

$$F(x) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} u(x) \cdot e^{i \frac{2\pi x}{\lambda} dx} \right|^2. \quad (2)$$

Очевидно, что величина $F(\lambda)$ характеризует количество структур с данной длиной волны и может быть рассмотрена как доля площади, занимаемой ими.

Зависимость $F(\lambda)$ для исследуемых образцов Au/Cr (на рис. 3) имеет вид s-образной кривой в логарифмических координатах, наклон которой $d \lg F/d \lg \lambda$ составляет примерно 4, 6 и 2 для участков соответственно $\lambda < 10$ нм, $10 < \lambda < 60$ нм, $\lambda > 60$ нм. Это свидетельствует о присутствии на поверхности некоторого набора локальных структур с размерами от единиц до сотен нанометров. Как видим, общий вид кривых PSD функций не зависит от температуры отжига, однако в каждом из указанных диапазонов имеются особенности.

В первой области все кривые проявляют одинаковую зависимость от поверхностной длины волны и отвечают, вероятно, за свойства рельефа малой высоты на вершинах и во впадинах кристаллитов. Следующий диапазон поверхностных длин волн характеризует особенности распределения высоты в области размеров отдельных кристаллитов и впадин, а значительные изменения PSD спектра наблюдаются здесь при температурах 150 и 200 °С. Область выше 60 нм (точка перегиба функций) — статистическое распределение групп кристаллитов на поверхности.

Таким образом, можно заключить, что размер зерен доминирующих кристаллитов незначительно изменяется при низкой температуре отжига, а микрорельеф поверхности для пленок, отожженных при температуре 150 и 200 °С, отличается от остальных и его можно охарактеризовать более организованной структурой поверхности. Кроме того, статистические свойства рельефа поверхности исследуемых пленок можно разделить на две группы: с более высокими значениями $F(\lambda)$ (отожженные при 80 и

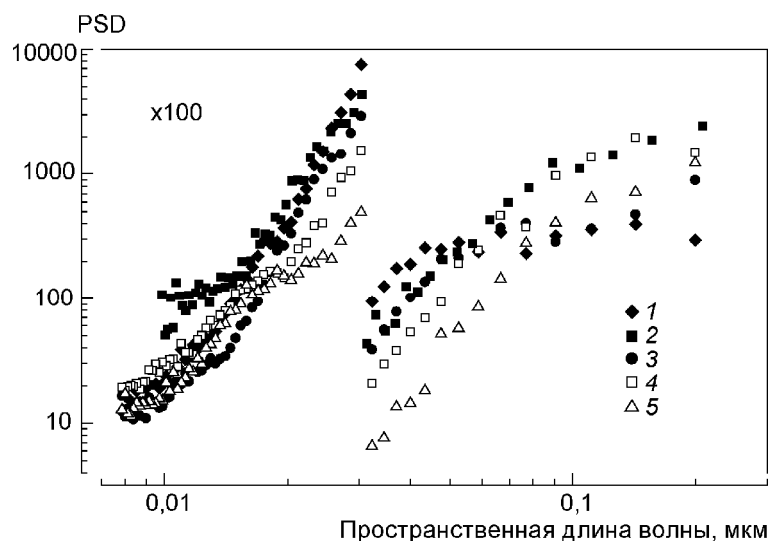


Рис. 3. Зависимость функций спектральной плотности мощности (PSD) от пространственной длины волны поверхности для пленок золота, полученных при $T_n = 20$ °С (1) и модифицированных температурным отжигом при разных $T_{отж}$ (2 — 80; 3 — 120; 4 — 150; 5 — 200 °С)

150 °С) и более низкими значениями $F(\lambda)$ (без отжига и отжиг при 120 °С и 200 °С), что коррелирует со значениями СШ.

Такой анализ АСМ-изображений отражает лишь статистические особенности исследуемых шероховатых поверхностей, тогда как физический механизм их реконструкции при температурном отжиге остается не изученным. Главная причина этого — потеря информации о локальной структуре, обусловленная статистическим усреднением, не учитывающим зависимость свойств поверхности от ее высоты.

Функция распределения по высоте представляет собой гистограмму, показывающую долю значения высоты поверхности, которая приходится на интервал между данной высотой и увеличенным на бесконечно малое приращение значением высоты. Основными параметрами оценки свойств поверхности в данном анализе являются асимметрия и эксцесс. Асимметрия — мера симметричности профиля относительного среднего уровня поверхности (нулевого уровня). Эксцесс — мера остроты функции распределения по высоте и характеризует локализацию неровностей относительно среднего уровня поверхности.

На рис. 4 приведены гистограммы функции распределения по высоте для отожженных пленок в сравнении с необработанными образцами. Как видим, функции имеют форму колокола (близкую к гауссовой) и центрованы вблизи нулевого уровня. Результатом отжига при 80 °С является только перераспределение функции при $H < 0$, т. е. ниже нулевого уровня. А именно, количество неоднородностей, которые существуют при низких значениях $H < -1,2$ нм, увеличивается для пленок отожженных при 80 °С по сравнению с неотожженными образцами. Обратный эффект наблюдается для функции в области $1,2 \text{ нм} < H < 0$ нм, что указывает на небольшое сглаживание долин шероховатой поверхности, вероятно из-за уменьшения количества частиц золота, которые первоначально были локализованы на вершинах короткоразмерных неоднородностей внутри этих долин. Совпадение правой стороны двух функций распределения по высоте указывает, что для изломов, локализованных на вершинах кристаллитов, не происходит изменений.

Сравнение гистограмм образцов отожженных при 120 °С с необработанными свидетельствует о поверхностной трансформации в сторону увеличения функции около нулевой плоскости ($H = \pm 0,5$ нм) и одновременного уменьшения для низких и высоких значений H . Эти данные могут характеризовать короткомасштабное сглаживание по всему рельефу, как в долинах, так и на вершинах. Поскольку форма гистограмм не изменяется существенно в результате этой реконструкции, можно предположить, что длинномасштабный профиль поверхности остается неизменным.

Функция распределения по высоте для образцов отожженных при 150 °С не изменяется существенно по сравнению с образцами, отожженными при 120 °С. Однако можно различить малые изменения около долин и начало роста около нулевого уровня. Поэтому можно сделать предположение, что при 150 °С начинают формироваться новые топографические структуры. В результате дальнейшего увеличения температуры отжига до 200 °С значительно сужается гистограмма, отражая существенное изменение структуры границы раздела.

Таким образом, проанализировав среднеквадратическую шероховатость поверхности, функции спектральной плотности мощности и функции распределения по высоте для исследуемых образцов, можно предположить следующий механизм реконструкции микрорельефа поверхности поли-

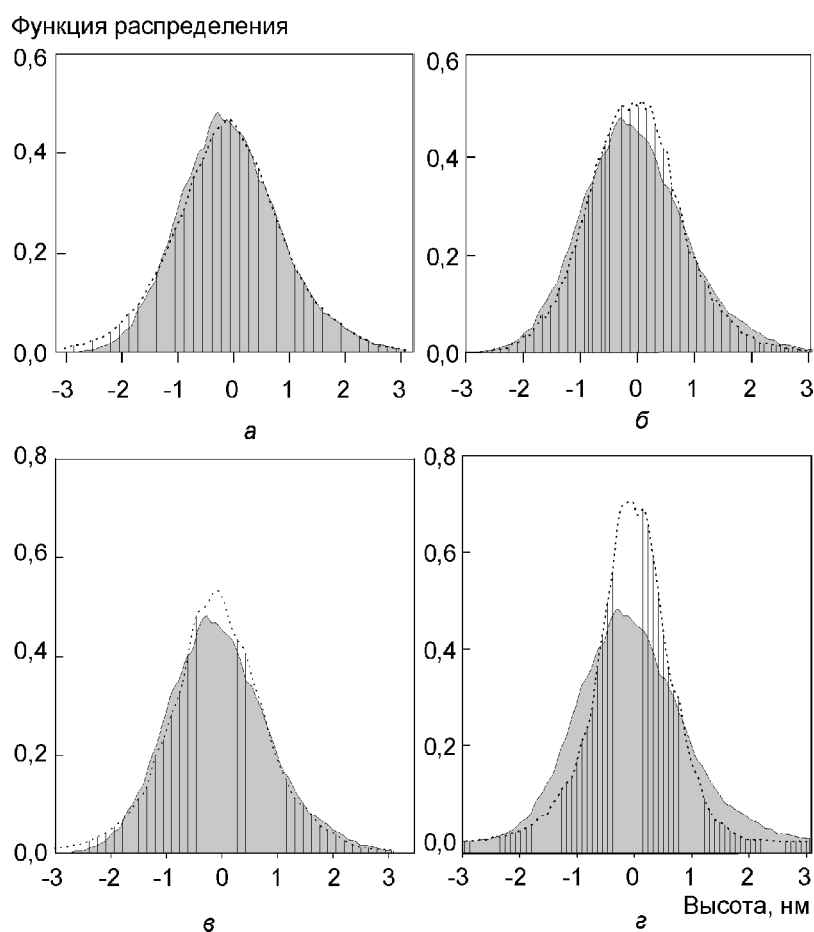


Рис. 4. Функция распределения по высоте относительно нулевой плоскости поверхности для отожженных пленок золота при разных $T_{отж}$, а — 80; б — 120; в — 150; г — 200, в сравнении с образцами без отжига (сплошная линия)

кристаллической пленки золота при температурном отжиге за счет увеличения подвижности поверхностных атомов. В области температур 20—80 °С поверхность характеризуется началом плавления мелкозернистых неоднородностей, которые локализованы на дне впадин поверхности. Согласно этому возрастает значение среднеквадратической шероховатости поверхности и PSD. Для температурного диапазона 80—130 °С реконструкция мелкозернистых неоднородных изломов происходит уже по всей поверхности кристаллитов и приводит к сглаживанию поверхности каждого кристаллита. Форма поверхностного рельефа от «шероховатой» до «плоской» изменяется только для малого масштаба, тогда как крупномасштабные изломы сохраняются. Можно предположить, что при температуре 130 °С реконструкция поверхностных долин закончена. Вследствие повышения температуры отжига до 150 °С преобразуются вершины кристаллитов. Причем результатом такого процесса является сглаживание вершинных областей кристаллитов и увеличение их размеров. Однако для каждого кристаллита температура такого процесса зависит от поверхностного натяжения и кривизны поверхности. Дальнейшее увеличение температуры (200 °С) ведет к формированию плоских областей на вершинах кристаллитов.

ВЫВОДЫ

Угловое распределение максимумов дифракции рентгеновского излучения для пленок золота, нанесенных методом термического испарения в вакууме на полированные кварцевые подложки при температуре 20 °С и отожженных на воздухе в течение 30 мин в интервале температур 80—300 °С, свидетельствует, что у пленок поликристаллическая структура с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении $\langle 011 \rangle$, а также есть квазиаморфная фаза золота с характерным размером зерен 5—10 Å. С повышением температуры отжига текстура пленок становится более выраженной и размер зерен увеличивается.

Результаты исследования топографических особенностей пленок золота с помощью атомно-силовой микроскопии показали, что их поверхности не являются атомарно гладкими и коррелируют с результатами рентгеноструктурного анализа: максимальная вариация рельефа поверхности составляет 2,5 нм, а диаметр зерен в плоскости подложки находится в диапазоне 20—200 нм.

Процесс реконструкции поверхностного микрорельефа тонких пленок золота в результате низкотемпературного отжига можно охарактеризовать следующими особенностями: 1) при температурном отжиге до ≈ 120 °С существенно не изменяется средний размер кристаллитов, а изменяется лишь рельеф золотой поверхности, существенно уменьшая мелкомасштабную шероховатость; 2) при температуре отжига выше 150 °С наблюдается фазовый переход в тонких пленках золота, обусловленный процессами рекристаллизации и приводящий к формированию кристаллитов большего размера и сглаживанию поверхностного рельефа.

Авторы благодарны П.М. Литвин, О.С. Литвин и С.И. Лысенко за помощь в проведении измерений и плодотворные дискуссии.

E.V. Kostyukevych, S.A. Kostyukevych, P.E. Shepeliavi

SURFACE RECONSTRUCTION OF POLYCRYSTALLINE GOLD FILMS UNDER THE INFLUENCE OF THERMAL ANNEALING

Gold films of the thickness 40 ± 5 nm were deposited using the method of thermal evaporation in vacuum onto polished silica substrates and undergone to thermal annealing in air for 30 min within the temperature range 80—300 °С. The crystalline structure of these samples was studied using X-ray diffraction of the characteristic Cu K_{α} -line. To describe the process of surface reconstruction in these films after annealing, we used a complex analysis of surface characteristic images obtained using AFM: performed were estimation of grain sizes in the substrate plane, determination of the root-mean-square roughness (RMSR) of the surface and function of the power spectral density (PSD) as well as histograms of height distribution. It has been shown that these films possess polycrystalline structure with predominant orientation of crystallites in the direction $\langle 011 \rangle$ and contain the quasi-amorphous gold phase with the typical grain size 5—10 Å. With increasing the annealing temperature, the film texture becomes clearer pronounced, and the grain size grows. The maximum variation of the surface relief is close to 2,5 nm, while the grain sizes in the substrate plane vary within the range 20—200 nm. Thermal annealing up to the temperature approximately 120 °С does not lead to essential changes in the average sizes of crystallites but changes relief of the gold surface essentially decreasing the small-scale roughness. At the annealing temperatures higher than 150 °С, one can observe a phase transition caused by the re-crystallization processes and leading to formation of crystallites with larger sizes and smoothing the surface relief.

Keywords: thin gold films, thermal annealing, X-ray diffraction analysis, atomic force microscopy (AFM).

1. *Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевский В.Л.* Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. — Киев: Наук. думка, 1989. — 375 с.
2. *Поверхностные поляритоны* / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. — М.: Наука, 1985. — 525 с.

3. Hoa X.D., Kirk A.G., Tabrizian M. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress // *Biosensors and Bioelectronics*. — 2007. — **23**. — P. 151–160.
4. Полтавцев Ю.Г., Князев А.С. Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. — Киев: Техника, 1990. — 206 с.
5. Dutta I., Munns C.B., Dutta G. An X-ray diffraction (XRD) study of vapor deposited gold thin films on aluminum nitride (AlN) substrates // *Thin Solid Films*. — 1997. — **304**. — P. 229–238.
6. Aguilar M., Oliva A.I., Quintana P. Dynamic phenomena in the surface of gold thin films: macroscopic surface rearrangements // *Surface Sci*. — 1997. — **380**. — P. 91–99.
7. Labat S., Pichaut B., Thomas O. Microstructure and residual stresses in (111) Au/Ni multilayers // *Thin Solid Films*. — 1996. — **275**. — P. 29–34.
8. Benning G., Quate C., Gerber C. Atomic force microscope // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — **56**. — P. 930–932.
9. Володин А.П. Новое в сканирующей микроскопии // ПТЭ. — 1998. — **6**. — С. 3–42.
10. Арутюнов П.А., Толстухина А.Л. Феноменологическое описание характеристик поверхности, измеряемых методом атомно-силовой микроскопии // *Кристаллография*. — 1998. — **43(3)**. — С. 524–534.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. — М.: Гос. Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. — 1150 с.
12. Duparre A. Light scattering of thin dielectric films, in: *Handbook of optical properties* / Ed. by R.E. Hummel, K.H. Guenther — CRC Press, 1995. — **1**. — P. 123–187.
13. Elson J.M. Theory of light scattering from a rough surface with an anhomogeneous dielectric permittivity // *Phys. Rev. B*. — 1984. — **30**. — P. 5460–5480.
14. Ruppe C., Duparre A. Roughness analysis of optical films and substrates by atomic force microscopy // *Thin Solid Films*. — 1996. — **288**. — P. 8–13.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 41
03028 Киев

Получено 12.04.2013