

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НАНОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА СТЕКЛЕ ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

И. И. Ташлыкова-Бушкевич¹, Е. С. Мойсейчик²,
Р. Д. Лобач¹, Д. В. Суходольский¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: iya.itb@bsuir.by,*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь*

В данной работе рассмотрены вопросы, касающиеся анализа поверхностного нанорельефа, а также взаимосвязь параметров шероховатости тонких металлических пленок с их физико-химическими свойствами. Показано, как компьютерная обработка полученных с помощью атомно-силовой микроскопии изображений поверхности тонких пленок молибдена на стекле позволяет получить количественную информацию о поперечных и продольных характеристиках шероховатости поверхности, а также распределении высот и впадин нанорельефа в зависимости от условий формирования покрытий. Предложено использование нового исследовательского гибридного параметра k , который количественно характеризует форму неровностей профиля. Установленная зависимость равновесного краевого угла смачивания пленок водой от k демонстрирует, что смачиваемость системы Мо/подложка определяется особенностями нанорельефа поверхности.

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение; сканирующая зондовая микроскопия; смачиваемость; молибден.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF SURFACE NANORELIEF OF METALLIC FILMS ON GLASS SUBSTRATE USING SCANNING PROBE MICROSCOPY DATA

I. I. Tashlykova-Bushkevich¹, E. S. Moyseychik²,
R. D. Lobach¹, D. V. Sukhodolsky¹

¹⁾ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Brovki str. 6, 220013 Minsk, Belarus,*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: I. I. Tashlykova-Bushkevich (iya.itb@bsuir.by)*

This work considers questions related to the analysis of surface nanorelief and a relationship between the roughness parameters of thin metallic films and their physicochemical properties. It is shown how computer processing of atomic-force microscopy images of surface of thin molybdenum films on glass allows obtaining the quantitative information on amplitude and spacing characteristics of surface roughness as well as a distribution of nanorelief heights and valleys depending on deposition conditions of the coatings. New research hybrid parameter k is proposed to quantitatively characterize the shape of surface profiles. The revealed dependence of equilibrium water contact angle of the films on k shows that surface wettability of Mo/substrate system is affected by features of surface nanorelief.

Key words: ion-assisted deposition; scanning probe microscopy; wettability; molybdenum.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время многочисленные исследования металлических, металл-диэлектрических и композитных многослойных пленок для устройств современной электроники демонстрируют, что изучение микро- и нанорельефа поверхности полученных структур позволяет управлять физико-химическими свойствами пленок, например, модифицировать их проводящие и отражающие свойства, а также изменять степень гидрофильности/гидрофобности поверхности образцов [1, 2]. Определение в этом случае структурных характеристик пленки с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) включает визуализацию и количественный анализ геометрических параметров рельефа, чтобы охарактеризовать и классифицировать морфологию поверхности образца. Использование в частности атомно-силового микроскопа (АСМ) позволяет получить изображение поверхности пленки из проводящего или непроводящего материала, которое содержит информацию как о форме, так и высоте профиля поперечного сечения выбранного участка. При этом на практике для количественного описания топографии поверхности исследователи преимущественно используют только амплитудные параметры шероховатости, зависящие от высоты профиля, например, среднеарифметическую шероховатость R_a , среднеквадратичную шероховатость R_q и максимальную высоту неровности профиля R_m . Однако в результате такого упрощенного подхода пленки, полученные с использованием, например, ионных пучков, с разным рельефом поверхности могут характеризоваться близкими значениями шероховатости. Поэтому очевидно, что для анализа морфологии поверхности тонких пленок использование только таких параметров,

как R_a , R_q и R_m , недостаточно, так как они не содержат информации о форме профиля поверхности. Несмотря на достаточно большое количество стандартизированных общепринятых параметров [3], остается открытым вопрос об универсальном наборе параметров шероховатости, отражающих свойства поверхности тонких пленок и позволяющих наиболее полно описывать изменение их структуры при различных условиях получения.

В данной работе на примере пленок молибдена, полученных осаждением на стекло при ассистировании собственными ионами, выполнен анализ морфологии поверхности образцов с помощью данных СЗМ, позволяющий получить количественную информацию о поперечных (высотных) и продольных характеристиках нанорельефа. Представленный аналитический подход к описанию структуры образцов по АСМ изображениям включает определение для пленок ряда параметров шероховатости стандартов ИСО и аппроксимацию экспериментальных данных нормальным законом распределения. Дополнительно в качестве исследовательского параметра предложено использовать новый параметр k , чтобы экспериментально оценить влияние степени неоднородности поверхности на такое поверхностное свойство пленок, как их смачиваемость водой, что важно для диагностики качества поверхности системы пленка/подложка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для количественного анализа нанорельефа поверхности металлических пленок были использованы образцы тонких пленок Мо, нанесенные методом ионно-ассистированного осаждения на стекло в условиях самооблучения с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника ионов при отсутствии ускоряющего напряжения и при $U = 10$ кВ [2]. Время осаждения покрытий составляло 3, 6, 9 ч ($U = 0$) и 5 ч ($U = 10$ кВ). При скорости осаждения покрытий $\sim 0,1$ нм/мин скорость "кристаллизации" (охлаждения каскадов) была 10^{12} - 10^{13} К/с. Изучение топографии поверхности образцов было выполнено по АСМ изображениям размером 20×20 мкм [2, 4], полученным с помощью атомно-силового микроскопа NT-206 в контактном режиме и обработанным с помощью фильтров в программе SurfaceXplorer (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). С использованием SurfaceXplorer для образцов были измерены амплитудные параметры шероховатости: R_a , асимметричность R_{sk} и островершинность R_{ku} профиля. Как известно, возможно управлять смачиванием водой образцов, например из алюминиевых сплавов [5], изменяя отношение высоты H и ширины W пиков соседних пилообразных структур поверхности, поскольку параметр H/W позволяет установить взаимосвязь между микрорельефом поверхности и объемом капли воды, проникающей в углубления поверхности. Учитывая аperiodичность структурных элементов нанорельефа поверхности металлических пленок, в данной работе рассчитан новый гибридный исследовательский параметр, зависящий как от амплитуды, так и от шага шероховатости: параметр $k = R_z/S$, где R_z – высота неровностей профиля, S – среднее значение шага между выступами профиля. Поскольку программа SurfaceXplorer не вычисляет R_z , а также не позволяет определить шаговые параметры шероховатости, дополнительно был разработан и реализован алгоритм анализа и статистической обработки данных АСМ при помощи программного пакета Microlab Origin и электронных таблиц MS Excel для расчета параметров R_z и S по стандартным формулам [6]. Параметр среднеарифметической

шероховатости был выбран для контроля корректности результатов обработки изображений. Отклонение значения R_a , рассчитанного нами аналитически, от величины этого параметра, определенного программой SurfaceXplorer, не превышало 4%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано типичное АСМ изображение поверхности пленки Мо, осажденной на стекло в беспотенциальном режиме в течение 9 ч. Для расчета относительно средней линии профиля усредненных параметров шероховатости R_a , R_z и S для образцов, полученных при разных условиях, было выполнено построение профилей поперечного сечения $z(x, y)$ поверхности каждой пленки вдоль 20 горизонтальных линий. На рис. 1б приведен пример профиля поперечного сечения поверхности пленки молибдена ($U = 0$, $t = 9$ ч), полученный при сканировании вдоль линии с порядковым номером 4 на АСМ изображении рис. 1, а. Сравнение на рис. 1, б пленок, осажденных в течение 3, 6 и 9 ч при отсутствии ускоряющего потенциала, демонстрирует случай, когда профили с различной формой неровностей, построенные вдоль выделенных линий на поверхности разных образцов, имеют одинаковое значение среднеарифметической шероховатости ($R_a = 1,4$ нм).

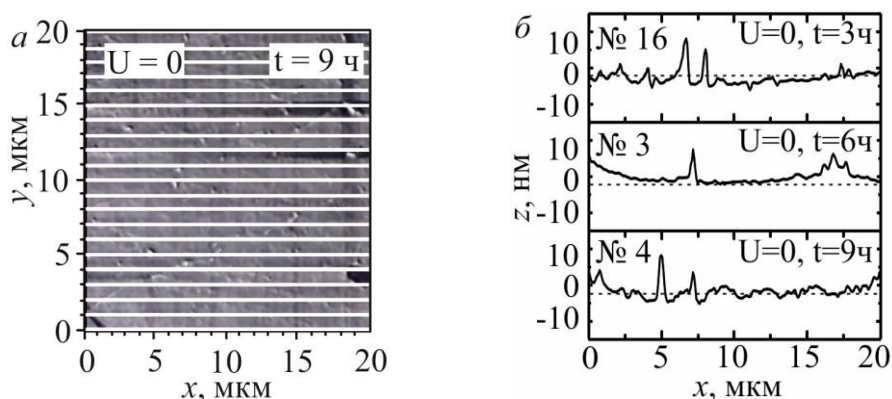


Рисунок 1. – АСМ изображение пленки Мо с нанесенными линиями сканирования поверхности (а) и профили поперечного сечения нанорельефа пленок Мо, осажденных на стекло при разных условиях (б)

Чтобы количественно оценить распределение по высоте элементов нанорельефа поверхности пленки, для каждой линии сканирования был выполнен статистический анализ пересечений построенного профиля нанорельефа с вспомогательными секущими, проведенными с интервалом 0,5 нм параллельно оси X , и получены соответствующие гистограммы (рис. 2, а). По результатам усреднения 20 гистограмм строится результирующая гистограмма распределения по размерным группам средних измеренных значений высот и впадин нанорельефа поверхности образца. Как видно на примере пленки, полученной при пассивном осаждении в течение 9 ч, результирующие гистограммы пленок Мо имеют ярко выраженный максимум и по форме близки к распределению Гаусса (рис. 2, б). В то же время некоторая асимметрия гистограммы в области положительных значений z свидетельствует о большем числе локальных максимумов относительно средней линии профиля поверхности по сравнению с гауссовым распределением.

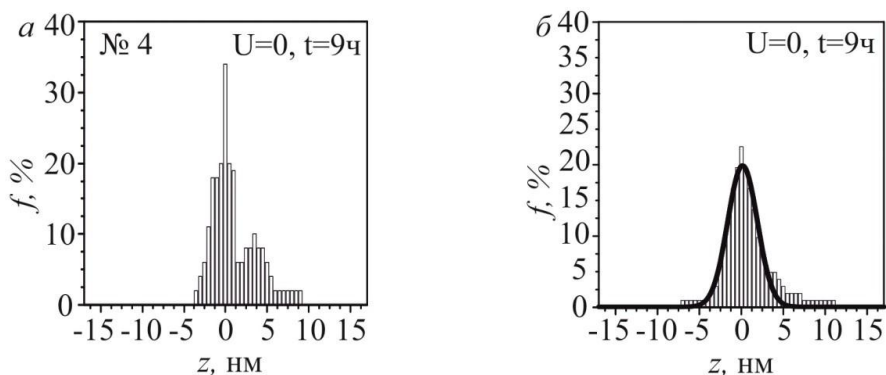


Рисунок 2. – Гистограммы распределения высот и впадин нанорельефа поверхности для разных участков анализа пленки Мо на рис. 1, а:

а – профиль поперечного сечения нанорельефа вдоль линии сканирования № 4,
 б – пространственный нанорельеф поверхности площадью $20 \times 20 \text{ мкм}^2$

Чтобы количественно оценить распределение по высоте элементов нанорельефа поверхности пленки, для каждой линии сканирования был выполнен статистический анализ пересечений построенного профиля нанорельефа с вспомогательными секущими, проведенными с интервалом 0,5 нм параллельно оси X , и получены соответствующие гистограммы (рис. 2,а). По результатам усреднения 20 гистограмм строится результирующая гистограмма распределения по размерным группам средних измеренных значений высот и впадин нанорельефа поверхности образца. Как видно на примере пленки, полученной при пассивном осаждении в течение 9 ч, результирующие гистограммы пленок Мо имеют ярко выраженный максимум и по форме близки к распределению Гаусса (рис. 2, б). В то же время некоторая асимметрия гистограммы в области положительных значений z свидетельствует о большем числе локальных максимумов относительно средней линии профиля поверхности по сравнению с гауссовым распределением.

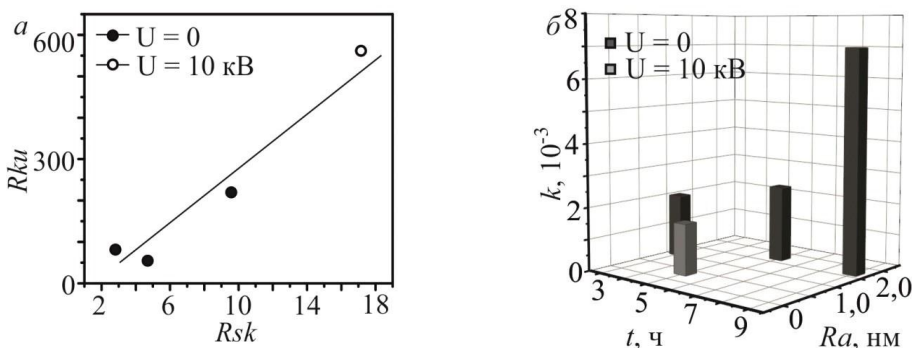


Рисунок 3. – Зависимость параметров шероховатости R_{sk} и R_{ku} (а), k и R_a (б) от времени и режимов осаждения пленок Мо

Установлен линейный рост R_{ku} при увеличении R_{sk} в зависимости от условий получения пленок Мо (рис. 3, а). При ионно-ассистированном осаждении ($U = 10 \text{ кВ}$, $t = 5 \text{ ч}$) степень отклонения распределения рельефа поверхности по высоте от нормального ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$) максимальна и в наномасштабе пики на поверхности пре-

обладают над впадинами. Высокие значения коэффициентов R_{sk} и R_{ku} , по-видимому, обусловлены их чувствительностью к отдельным выступам/впадинам.

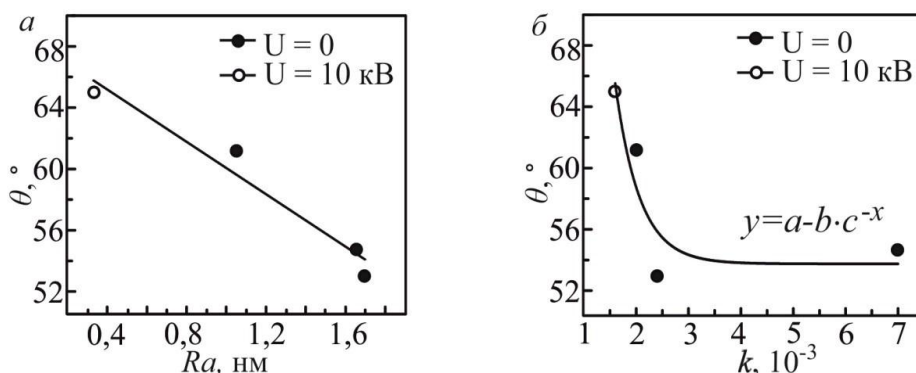


Рисунок 4. – Зависимость равновесного краевого угла смачивания θ от R_a (а) и k (б) пленок Мо. Значения параметров y : $a = 53,7$; $b = -360,2$, $c = 0,12$

Измеренные параметры шероховатости R_z и S позволяют рассчитать гибридный параметр k , характеризующий неоднородность пространственного нанорельефа поверхности пленок. Зависимость параметра k от времени осаждения пленок при разных режимах ($U = 0$ и $U = 10$ кВ) приведена на рис. 3, б вместе с данными R_a пленок. Обнаружена тенденция уменьшения k при снижении шероховатости R_a поверхности образцов Мо на стекле. При ионно-ассистированном осаждении поверхность пленок сглаживается, параметр k принимает наименьшее значение $1,6 \cdot 10^{-3}$. Отметим, что отсутствие линейной зависимости k от R_a позволяет продемонстрировать, как k предоставляет дополнительную информацию о форме неровностей профиля. Например, наибольшее значение $k = 7,0 \cdot 10^{-3}$ соответствует $R_a = 1,66$ нм ($U = 0$, $t = 9$ ч) в то время, как $k = 2,4 \cdot 10^{-3}$ при $R_a = 1,70$ нм ($U = 0$, $t = 6$ ч), при том что указанные значения параметра R_a получены усреднением данных сканирования не менее 5 площадок поверхности каждой пленки. Таким образом, учитывая, что между параметрами R_z и R_a , как известно, есть линейная корреляция, определено следующее: при более длительном осаждении в беспотенциальном режиме с ростом толщины пленки расстояние между выступами неровностей профиля уменьшается, что и подтверждается рис. 1, б.

Ранее было получено, что пленки Мо, нанесенные на стекло, обладают гидрофильными свойствами [2, 4]. Изменение условий получения плёнок, в частности переход от пассивного к ионно-ассистированному осаждению ($U = 10$ кВ), ухудшает смачивание поверхности образцов дистиллированной водой (рис. 4, а). Обнаружено, что зависимость значений равновесного краевого угла смачивания θ от исследовательского параметра шероховатости k хорошо коррелирует с данными рис. 4, а. Из рис. 4, б следует, что при гомогенном режиме смачивания, когда с ростом шероховатости смачивание улучшается и жидкая фаза заполняет все впадины поверхности пленки (модель Венцеля-Дерягина), $\theta = f(k)$ описывается асимптотической функцией вида $y = a \cdot b \cdot c^x$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере анализа АСМ изображений тонких пленок молибдена на стекле представлен аналитический подход к описанию нанорельефа поверхности для изучения

морфологии и структурных свойств образцов в наномасштабе. Дополнительно к параметрам шероховатости стандартов ИСО рассчитан новый гибридный параметр k , который позволяет получить информацию о количественном соотношении поперечной и продольной шероховатости изучаемого нанорельефа. Характер изменения степени смачиваемости водой поверхности пленок, полученных при разных условиях осаждения, позволяет выполнить корреляционный анализ зависимости $\theta = f(k)$.

Работа частично финансировалась в рамках ГПНИ на 2016–2020 г. «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.40, № ГР 20161123). Авторы благодарны О. Г. Бобровичу (БГТУ), О. М. Михалковичу и Ю. С. Яковенко (БГПУ) за помощь при получении образцов методом ионно-ассистированного осаждения в условиях самооблучения и проведении АСМ измерений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology / M. Mozetič [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2018. – V. 660. – P.120–160.
2. Морфология и смачиваемость поверхности структур пленка Mo, Al, Al+1at.%Cr / стекло, сформированных ионно-ассистированным осаждением / О. М. Михалкович [и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2017): матер. 11-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 23–25 сент. 2015 г.* / редкол.: В. В. Углов (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2015. – С. 248–250.
3. Зайцева, А. О. Параметры шероховатости в соответствии с требованиями международного стандарта / А. О. Зайцева // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. – 2015. – Т. 2. – С. 83–84.
4. Свойства поверхности тыльных и лицевых контактов фотоэлектронных преобразователей, осаждаемых пассивно и при ионном ассистировании / И. И. Ташлыкова-Бушкевич [и др.] // *Материалы и структуры современной электроники: матер. VII-й Междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 12–13 окт. 2016 г.* / редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2016. – С.123 – 125.
5. Versatile aluminum alloy surface with various wettability / B. Lu, N. Li // *Appl. Surf. Sci.* – V. 326. – 2015. – P. 168–173.
6. A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter in modern research and educational topics in microscopy / M. Raposo, Q. Ferreira, P. A. Ribeiro in *Modern research and educational topics in Microscopy ser. N°3. V. 2* / Ed. by A. Mendez-Vilas, J. Diaz. – Badajoz : Formatex, 2007. – P. 758–769.