

УДК 541.64:539.43

## ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РОСТА ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ ПТФЭ

© 2003 г. В. П. Казаченко, О. С. Киселевский, А. И. Егоров

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

Поступила в редакцию 24.04.2001 г.

В работе представлены результаты изучения методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии покрытий политетрафторэтилена (ПТФЭ) на начальных этапах формирования. Покрытия получали на монокристалле кремния из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования исходного полимера в вакууме. В процессе роста покрытий выявлены структурные образования двух типов, имеющие фрактальную и нефрактальную природу. Обработка АСМ-изображений показала, что эти надмолекулярные структуры образуют фрактальный кластер, монофрактальная и мультифрактальная размерность которого стремится, соответственно, к значениям  $1.51 \pm 0.03$  и  $2.9 \pm 0.02$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Начальные стадии роста покрытий во многом определяют последующую структуру и свойства сформированных слоев. Процессы самоорганизации при росте покрытий часто приводят к образованию фрактальных структур. Фрактальные структуры экспериментально наблюдались при образовании как неорганических, так и органических покрытий [1–3]. Исследования фрактальной размерности микроскопической структуры плазмополимеризованных пленок стирола и октаметилтрисилоксана показали ее корреляцию с механическими свойствами и зависимость от режимов нанесения [1]. Фрактальные структуры обнаружены на начальных стадиях нанесения медных покрытий на кварцевые подложки в вакууме, причем экспериментальные значения их фрактальной размерности хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования [4].

Компьютерное моделирование фрактальных структур является основным методом изучения поверхностных фрактальных кластеров [5]. Отметим, что хорошие результаты дает моделирование начальных стадий роста покрытий методом Монте-Карло при различных температурах подложки с учетом поступления атомов, их диффузии и реиспарения [4].

Восстановление механизма роста фрактального кластера по экспериментально определенным значениям фрактальной размерности является, как все обратные задачи, довольно трудно решаемой проблемой. Однако расчет и анализ фрактальных параметров реальных объектов позволяет получать информацию о возможных механизмах образования новой фазы, судить об особенностях их формирования.

В настоящей работе с точки зрения фрактальной геометрии анализируются АСМ-изображе-

ния начальных стадий образования покрытия ПТФЭ на монокристалле кремния, делается попытка выяснить процессы, преимущественно протекающие при формировании структуры реальных покрытий.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Мультифрактальная размерность поверхности вычислялась методом, основанным на теореме Мандельброта [6]. Согласно этой теореме, при пересечении шероховатой поверхности горизонтальными секущими плоскостями в сечении образуются “острова”, суммарная площадь  $A$  и периметр  $L$  которых связаны соотношением:

$$L(\delta) \sim [A(\delta)]^{D'/2}$$

или

$$\lg(L(\delta)) = \frac{D'}{2} \lg(A(\delta)) + \text{const}, \quad (1)$$

где  $D'$  – фрактальная размерность “островов”;  $\delta$  – высота уровня сечения. Размерность поверхности  $D$  равна:

$$D = D' + 1.$$

Коэффициент  $D'/2$  в выражении (1) равен тангенсу угла наклона  $\alpha$  линейной части графика зависимости:  $\lg(L(\delta)) = f(\lg(A(\delta)))$ . Таким образом

$$D = 1 + 2 \text{tg} \alpha. \quad (2)$$

Уровни секущих плоскостей выбирались в пределах параметра гиррации [6], при этом фрактальный график  $\lg L(\lg A)$  имеет линейный характер. Параметр гиррации определялся как среднеквадратичное отклонение поверхности относительно ее средней линии. Значение  $\text{tg} \alpha$  в формуле (2) вы-

числялось как коэффициент линейной регрессии графика  $\lg L(\lg A)$ .

Разрешающая способность по вертикали микроскопа позволяла производить мультифрактальный анализ по 4000 уровням сечений. Максимальное количество точек изображения равнялось  $256 \times 256$ , что дает возможность изучать фрактальные свойства поверхности в пределах двух порядков изменения масштаба.

Монофрактальная размерность рассчитывалась из монохромных АСМ-изображений горизонтальных сечений поверхностных структур покрытий. Монофрактальная размерность определялась как показатель степени в выражении, которое связывает линейный размер  $R$  и "массу"  $N$  участка фрактального кластера:

$$N \sim R^D$$

или

$$\lg(N(\delta)) = D \lg(R(\delta)) + \text{const.} \quad (3)$$

Под "массой" участка кластера понимается количество частиц, которые принадлежат этому участку и обладают минимальным элементарным размером. Минимальный элементарный размер определяется разрешающей способностью используемого метода микроскопии. Для наших объектов максимальный размер АСМ-изображений был равен  $25 \times 25$  мкм. При этом они включали в себя все характерные анализируемые структуры. Изображения, получаемые на атомно-силовом микроскопе НАНОТОП-203, как уже отмечалось, состояли из  $256 \times 256$  точек, таким образом, элементарный размер был меньше  $0.1$  мкм.

Вычисление монофрактальной размерности проводилось при последовательном увеличении размеров участка кластера с центром, совпадающим с его "центром масс". Размер выбираемой части не превышал радиуса гиррации. Он опреде-

лялся как среднеквадратичное значение расстояния от элементарных точек кластера до "центра масс", т.е. имел максимальное значение, при котором возможно достоверное определение фрактальной размерности. Значение фрактальной размерности вычислялось как коэффициент  $D$  в уравнении линейной регрессии (3) графика  $\lg N(\lg R)$  [5].

Погрешность вычисления моно- и мультифрактальных размерностей рассчитывалась как среднеквадратичное отклонение точек фрактального графика от функции линейной регрессии. Для этого фрактальные графики  $\lg N(\lg R)$  и  $\lg L(\lg A)$  аппроксимировались графиками функций линейной регрессии, построенными по методу наименьших квадратов.

Вычислительная программа Fractal 2.3 [7], реализующая эти методы, позволяет работать как с данными, представляющими собой числовые файлы, полученные непосредственно с атомно-силового микроскопа НАНОТОП-203, так и с изображениями и участками этих изображений, представленными в стандартных цифровых форматах. Программа была протестирована числовыми моделями фрактальных кластеров и поверхностей с известной размерностью, которые приведены в [6]. Результаты проверки показали, что расхождение между вычисленным значением фрактальной размерности и значением, указанным в литературе, составляет не более 2%.

Покрытия ПТФЭ наносились методом осаждения из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме [8]. Эффективная массовая толщина и скорость нанесения покрытия измерялись кварцевым резонатором, температура поверхности подложек составляла  $300$  К, начальное давление остаточных газов в вакуумной камере  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Па. В качестве подложек использо-

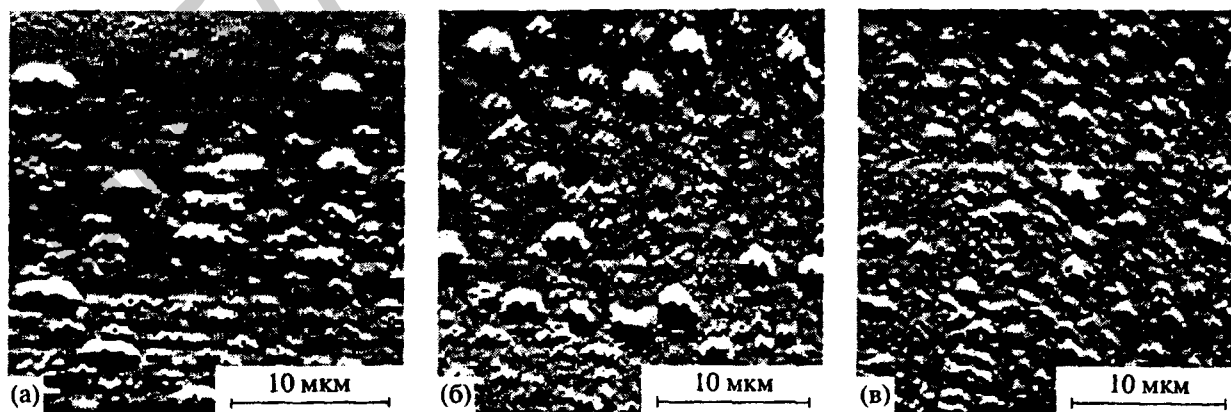


Рис. 1. АСМ-изображения поверхностей с покрытием ПТФЭ на различных стадиях роста:  $2 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> (а),  $4 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> (б),  $8 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> (в). Горизонтальный размер  $25$  мкм/ $256$  точек, вертикальное разрешение  $60$  нм/ $750$  уровней.

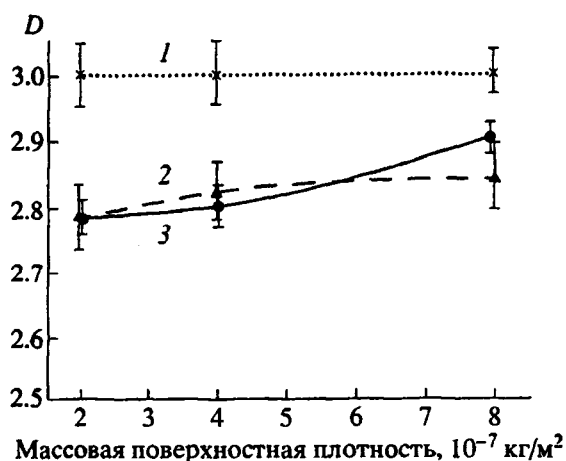


Рис. 2. Зависимости мультифрактальной размерности  $D$  от массовой поверхностной плотности покрытия ПТФЭ: 1 — участки поверхности с малыми структурными образованиями; 2 — участки с крупными образованиями; 3 — на всем образце в целом.

вали пластины из полированного монокристаллического кремния.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы считаем, что мультифрактальная размерность дает количественную характеристику степени самоподобия формы структурных образований. Монофрактальная размерность является характеристикой упорядоченности взаимного расположения частиц в кластерном агрегате на плоскости.

АСМ-изображения поверхности с покрытием ПТФЭ на ранних стадиях роста с эффективной массовой толщиной  $2 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup>,  $4 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> и  $8 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> представлены на рис. 1. Результаты мультифрактального анализа поверхности как на всем снимке в целом, так и на отдельных его участках приведены на рис. 2.

Были выявлены надмолекулярные образования двух типов. Образования первого типа имеют размеры до 500 нм в длину, до 200 нм в ширину, высоту до 25 нм и нефрактальную самоафинную структуру. Расчет мультифрактальной размерности на участках поверхности, содержащих только малые образования первого типа, показал, что их размерность равна трем. Отметим, что размерность этих образований не зависит от эффективной массовой толщины покрытия ПТФЭ (кривая 1, рис. 2). Таким образом, как сами надмолекулярные образования, так и адсорбционные слои на поверхности кремния не являются фрактальными. На их морфологию, очевидно, оказывает влияние структура подложки, которая также нефрактальна.

Образования второго типа имеют каплеобразную форму с размерами до 2500 нм, высотой до 60 нм, их поверхность обладает мультифрактальной размерностью  $D = 2.34 \pm 0.07$ . Размерность поверхности этих надмолекулярных образований в процессе осаждения покрытия также не изменяется. Отметим, что значение мультифрактальной размерности было получено при анализе изображения с большим увеличением. По нашему предположению эти надмолекулярные структуры образуются в результате кластерной агрегации из более мелких частиц.

При увеличении эффективной массовой толщины мультифрактальная размерность на всем рассматриваемом изображении увеличивается (кривая 3, рис. 2) и стремится к значению  $2.9 \pm 0.02$ . Происходит это из-за того, что рост покрытия идет, в основном, за счет разрастания фазы, имеющей нефрактальную природу. На самых ранних стадиях образования покрытия при эффективной массовой толщине  $2 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> на участках, где преобладают крупные образования, представляющие собой фрактальные структуры, мультифрактальная размерность имеет величину  $D = 2.83 \pm 0.02$  (рис. 2, кривая 2).

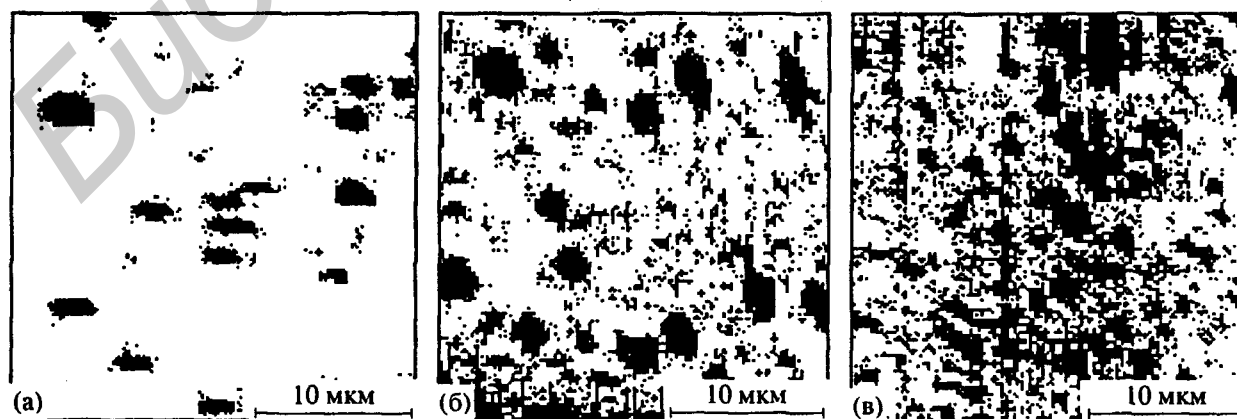


Рис. 3. Монохромные изображения сечений покрытий ПТФЭ, проведенных по средней линии. Эффективная массовая толщина  $2 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> (а),  $4 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> (б),  $8 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> (в). Горизонтальный размер 25 мкм/256 точек.



Рис. 4. Зависимости монофрактальной размерности  $D$  от массовой поверхностной плотности покрытия ПТФЭ: 1 – сечение по вершинам крупных образований; 2 – сечение по средней линии.

Кроме расчета мультифрактальной размерности нами был проведен анализ монофрактальной размерности на различных уровнях сечения АСМ-изображения покрытий.

На рис. 3 представлены изображения сечений этих поверхностей по уровню средней линии, по которым производился монофрактальный анализ, а на рис. 4 – результаты расчета монофрактальной размерности.

На уровне сечения по вершинам крупных образований монофрактальная размерность их агломерата значительно уменьшается с увеличением качества осажденного вещества, и при эффективной массовой толщине  $8 \cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup> приближается к значению  $D = 1.31 \pm 0.04$  (рис. 4, кривая 1). К сожалению, погрешность определения размерности на начальных стадиях формирования велика и равна 0.05–0.07, что связано с малым количеством крупных частиц, попадающих в анализируемый участок.

На уровне средней линии (рис. 4, кривая 2) на монофрактальную размерность значительное влияние оказывают кластерные агломераты малых надмолекулярных образований. Их количество на анализируемом участке достаточно велико, и в связи с этим значение размерности определяется с хорошей точностью порядка 0.02–0.03. Вычисления показывают, что в процессе увеличения массовой плотности конденсирующегося вещества надмолекулярные образования первого и второго типа образуют монофрактальный кластер с размерностью  $1.51 \pm 0.03$ .

Расчет монофрактальной размерности на участках изображения, где расположены частицы только первого типа, показывает, что они, несмотря на то, что сами являются нефрактальными структурами, образуют фрактальный кластер с размерностью

$1.67 \pm 0.04$ . Монофрактальную размерность близкую к 1.67 имеют фрактальные кластеры, формирующиеся в двумерном пространстве по модели диффузионно-контролируемой ассоциации (Diffusion Limited Aggregation). В этой модели рост агрегата происходит за счет присоединения к нему частиц в результате броуновского движения, причем вероятность прилипания частиц к кластеру близка к единице [5].

Таким образом, мы можем предположить, что образование монофрактального кластера из частиц первого типа идет по похожему механизму, например, при диффузии и полимеризации низкомолекулярных продуктов электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, адсорбированных на поверхности растущего покрытия.

Что касается теоретического описания роста кластера из частиц второго рода (монофрактальная размерность  $1.31 \pm 0.04$ ) и образования поверхности этих надмолекулярных структур (мультифрактальная размерность  $2.34 \pm 0.07$ ), то полученные значения размерностей не соответствуют ни одной из известных нам теоретических моделей кластерной агрегации.

Механизм роста и эволюции фрактального кластера из образований первого и второго типа, несмотря на то, что его монофрактальная размерность  $1.51 \pm 0.03$  близка к значению 1.48, характерному для модели кластер–кластерная агрегация с коэффициентом прилипания  $p = 1$  (ССА модель), и к значению 1.53, характерному для модели кластер–кластерной агрегации, лимитированной кинетикой с малой вероятностью образования новой связи (RLA модель)[9], также, по нашему мнению, не может быть адекватно описан этими теоретическими подходами. На это в том числе указывает и отличие в значениях мультифрактальной размерности поверхности реального кластера и значений размерности, вытекающих из этих моделей. Рост фрактального кластера, состоящего из образований первого и второго типа, вероятно, происходит по механизму кластер–кластерной агрегации при постоянно возрастающей плотности зародышей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что моно- и мультифрактальный анализ АСМ-изображений начальных стадий роста покрытий ПТФЭ на монокристалле кремния позволяет утверждать, что механизм образования обнаруженных частиц первого и второго типа различен. С увеличением эффективной массовой толщины самоафинные и фрактальные надмолекулярные структуры начинают ассоциироваться в агломераты и образуют фрактальный кластер с монофрактальной размерностью  $1.51 \pm 0.03$  и мультифрактальной размерностью

$2.9 \pm 0.02$ . Рост такого кластера идет, вероятно, путем кластер-кластерной агрегации при возрастании плотности центров роста кластера. По нашему мнению, возможным путем выяснения механизма роста покрытия является построение реалистической теоретической модели, основанной на данных об особенностях получения покрытий электронно-лучевым диспергированием исходного вещества в вакууме и сравнение расчетных значений фрактальной размерности с значениями определенными по изображениям покрытий, полученным в АСМ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зынь В.И., Молчатский С.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 1999. № 4. С. 66.
2. Кобелев В.Л., Кобелев Л.Я., Кобелев Я.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 1999. № 4. С. 42.
3. Helin Wei, Zuli Liu, Kailun Yao. // Vacuum. 2000. V. 56. P. 185.
4. Bieganski P., Dobierzewska-Mozzumas E., Newelski M., Pieciul E. // Vacuum. 1995. V. 46. P. 513.
5. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
6. Федер Енс. Фракталы. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 260 с.
7. Киселевский О.С. // 4-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии. Гомель: ИММС НАН РБ, 2000. Сборник докладов. С. 127.
8. Kazachenko V.P., Rogachev A.V. // High Energy Chemistry. 1999. V. 33. № 4. P. 229.
9. Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. № 6. С. 729.

### Morphology Investigation and Fractal Analysis of Initial Forming Stages of Vacuum Polytetrafluoroethylene Coatings

V. P. Kazachenko, O. S. Kisilevskii, A. I. Egorov

Results of morphology investigation of initial stages of polytetrafluoroethylene coatings formation and monofractal dimension calculations of AFM (atomic force microscopy) images are reported in this work. Coatings onto silicon single crystal were obtained from volatile product of bulk material dispersion by an electron beam in vacuum. There are two types of structure formations in a coatings deposition: with fractal and nonfractal nature. This supermolecular structures form the fractal clusters with monofractal and multifractal dimension aspiring correspondingly to  $1.51 \pm 0.03$  and  $2.9 \pm 0.02$ .