

УДК 539.23.234:538.975:546.621

ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННОЙ КОНУСООБРАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОМЕТРОВЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА Al–Fe ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТЕКЛО

© 2024 г. И. И. Ташлыкова-Бушкевич*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, 220013 Беларусь

*e-mail: iya.itb@bsuir.by

Поступила в редакцию 28.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Исследованы морфология, топография и смачивание дистиллированной водой пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe толщиной 25–90 нм, формируемых на стекле ионно-ассистированным осаждением с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Методом сканирующей зондовой микроскопии показано, что в зависимости от режима и времени осаждения изменяются продольные и поперечные параметры шероховатости, а также параметры — безразмерные комплексы, измерение которых позволило количественно описать процессы конусообразования в системе сплав Al–Fe/стекло. Среднеарифметическая шероховатость пленок растет с длительностью осаждения в интервале 20–40 нм. В условиях самооблучения обнаружен переход от островкового роста пленок к послойному. Установлено влияние рельефа подложки на продольные шаговые параметры топографии пленок. Размер и поверхностная плотность частиц микрокапельной фракции изучены методом растровой электронной микроскопии. Частотные распределения микрокапельной фракции по размерам удовлетворительно аппроксимируются логнормальным распределением. В режиме облучения собственными ионами размер 60–70% микрочастиц составляет до 0.8 мкм. Впервые для аппроксимации гистограмм распределения локальных максимумов и минимумов рельефа пленок использована двойная функция Гаусса, что позволило повысить точность описания по сравнению с нормальным законом. Показана эффективность этого подхода при анализе структурообразования нанометровых пленок на различных стадиях роста. С привлечением модели бигауссовой поверхности определена роль топографических характеристик при управлении смачиванием модифицированных покрытий. Обсуждается механизм гетерогенного смачивания гидрофильных пленок в состоянии Касси с краевыми углами контакта в интервале 50°–80°. В потенциальном режиме при увеличении продолжительности нанесения до 10 ч распределение рельефа пленок близко к нормальному закону, и формирование на поверхности развитой субмикронной конусообразной морфологии приводит к смешанному смачиванию.

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение, сканирующая зондовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, шероховатость, смачиваемость, гидрофильность, сплавы Al–Fe.

DOI: 10.31857/S1028096024030144, EDN: HDSIZW

ВВЕДЕНИЕ

Оптические пленки металлов на диэлектрических подложках, синтезируемые ионно-лучевыми методами осаждения покрытий, широко применяются в технике, включая устройства солнечной

фотоэнергетики, а также нано-, микро- и оптоэлектроники [1, 2]. Тонкопленочные структуры на основе алюминия используют как оптические пленки и лицевые контакты солнечных элементов [3–5]. Важной задачей является поиск путей моди-

фикации характеристик поверхностей тонкопленочных металлических покрытий, осажденных в условиях неравновесного затвердевания, для управления их физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Поэтому в настоящее время значительное внимание уделяют вопросам влияния условий осаждения на нано- и микро-неоднородности рельефа поверхности системы покрытие—подложка [6, 7]. Однако на практике при структурно-морфологическом изучении поверхности образцов часто используют амплитудные параметры шероховатости, несмотря на то, что они не содержат информацию о форме профиля. В то же время недостаточно внимания уделяют шаговым параметрам. Поэтому определение универсального набора дискретных и интегральных параметров, достоверно описывающих наноструктуру реальных рельефов шероховатых поверхностей, актуально для изучения физических процессов формирования морфологии нанометровых пленок, а также эксплуатационного поведения изделий [8–10].

При большой номенклатуре используемых металлических материалов основные тенденции промышленности в настоящее время заключаются не столько в разработке новых композиций сплавов, сколько в модификации известных материалов и усовершенствовании технологических процессов синтеза. Получение тонких пленок металлов с помощью ионных пучков в неравновесных условиях при гипервысоких скоростях охлаждения в диапазоне 10^{12} – 10^{13} К/с позволяет синтезировать уникальные по структуре материалы, свойства которых зависят как от способа формирования и выбора подложки, так и от химического состава и пространственной структуры поверхностных нанослоев. Как известно, в последние годы методы центробежной закалки, спиннингования, левитации, обработки поверхности электронным или лазерным лучом, а также аддитивные технологии, обеспечивающие высокие скорости охлаждения расплава в интервале 10^6 – 10^8 К/с, широко используются в современных экспериментальных разработках и промышленных технологиях получения алюминиевых сплавов [11]. Однако несмотря на рост работ в области ионно-лучевой модификации алюминиевых материалов [12] и большое количество публикаций, в том числе обзорных (например, [7, 13, 14]), посвященных физико-химическим основам формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками, количество систематических исследований воздействия ионного облучения на структурно-фазовое состояние алюминиевых сплавов пока ограничено. Это указывает на

перспективность развития данного направления и стимулирует использование ионно-лучевых методов для формирования тонкопленочных покрытий из алюминиевых сплавов и расширения областей их применения, в том числе в качестве оптических пленок. В частности, процессы осаждения пленок на диэлектрические подложки, включая влияние начальных стадий роста на морфологию пленок, на протяжении последнего десятилетия представляют особый интерес при разработке и совершенствовании существующих технологий ионно-ассистированного нанесения тонкопленочных структур [1, 15, 16] для приборов нано-, микро- и оптоэлектроники, а также солнечной фотоэнергетики. Стекланные поверхности, например, используют при изготовлении систем металлическое покрытие—подложка для наноустройств благодаря оптимальным для практических применений свойствам (оптической прозрачности, механической прочности, термостойкости) и характеризуются высокой степенью гладкости.

При разработке моделей шероховатости поверхности в рамках статистического подхода профиль поверхности рассматривают как реализацию случайного процесса, и частотная структура профиля описывается функцией спектральной плотности [17]. Поскольку аналитические методы профильного и топографического анализа достаточно сложны, интенсивные исследования в области разработки научных основ инженерии поверхности покрытий из металлов и сплавов нацелены на поиск корреляционных связей параметров топографии и апробацию/внедрение в практику дополнительных комплексных параметров шероховатости [9, 18–23]. Ранее при изучении нанорельефа, формирующегося на поверхности тонких пленок алюминия и его бинарных сплавов с марганцем и никелем, изготовленных на стекланных подложках ионно-ассистированным осаждением [9], было получено, что поверхность системы пленка—подложка можно рассматривать как реализацию случайного нормального процесса. При легировании алюминия морфологическая неоднородность покрытий снижается, что приводит к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности. Однако для определения закономерностей процессов формирования покрытий ионным и ионно-ассистированным осаждением необходимо расширение диапазона легирующих элементов в качестве модифицирующих добавок алюминия, а также варьирование условий процесса осаждения.

Целью настоящей работы было комплексное изучение морфологии, топографии и смачи-

ваемости нанометровых пленок сплава Al–Fe, полученных с помощью резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы, в зависимости от режима и времени осаждения на стекло. Тонкопленочные покрытия были сформированы методом осаждения при ассистировании собственными ионами. Применение ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих ионов обеспечивает получение пленок без введения примесей инертных газов [24, 25] и необходимые свойства материалов в тонких поверхностных слоях, а также хорошее сцепление покрытия с подложкой [26]. Пленки исследованы методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Применение разработанного методологического подхода к анализу рельефа топографических карт поверхности [9] дает возможность, определяя поперечные и продольные геометрические характеристики поверхности тонкопленочной системы на стеклянной подложке, оценить нерегулярность локальной структуры пленки. При описании нанорельефа вместе с параметрами шероховатости стандартов ИСО дополнительно рассчитаны параметры – безразмерные комплексы (μ [19, 20], ψ [18, 27] и k [9, 28]). Поскольку защитные свойства пленок зависят в том числе от характера их взаимодействия с водой, в качестве индикатора, чувствительного к состоянию поверхности пленок, в работе использован краевой угол контакта покрытие–капля воды. Равновесный краевой угол смачивания поверхности пленок дистиллированной водой измерен методом покоящейся капли.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки осаждали из сплава Al–1.5 ат. % Fe на подложки из силикатного стекла в вакуумной камере с использованием резонансного плазменно-дугового источника при рабочем давлении 10^{-2} Па. Схема и методика изготовления металлических пленок методом осаждения при ассистировании собственными ионами описаны в патенте [29]. В режиме пассивного ионного осаждения при отсутствии ускоряющего напряжения ($U = 0$) в процессе осаждения металла нейтральная фракция генерируется из материала электродов источника ионов. Время нанесения пленок в пассивном режиме составляло 3 и 6 ч. В режиме ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющем напряжении между источником и мишенью $U = 3$ кВ поток ассистирующих положительных ионов металла генерируется из плазмы вакуумно-дугового разряда одновременно с нейтральным потоком атомов. В процессе осаждения

сила ионного тока и его плотность составляли 100 мкА и 5.1 мкА/см² соответственно. Отношение плотности ионного потока к плотности потока нейтральных атомов j_i/j_A составляло 0.1–0.4. В указанном режиме осаждение осуществлялось в течение 6 и 10 ч.

В ряде работ [30–33] механизмы образования дефектов при бомбардировке твердых тел ассистирующими ионами рассматривают исходя из представлений о процессах в каскадах атомных столкновений, создаваемых в твердом теле ускоренными ионами при торможении. Как известно, время развития каскада атомных столкновений при торможении ассистирующих ионов 10^{-13} – 10^{-12} с [34]. Чтобы рассчитать плотность энергии Θ , выделенной в каскадах атомных столкновений при торможении ассистирующих ионов в осаждаемой пленке, был определен средний заряд Q в дуговой плазме, равный 1.43 для катода из сплава алюминия с железом согласно [35]. Это означает, что с учетом характерных значений энергии ионов при ионном облучении с ускоряющей разностью потенциалов U средняя плотность энергии Θ , выделенная в каскадах атомных столкновений в расчете на один атом мишени, составила ~ 0.4 эВ/ат. в соответствии с методикой [36]. Согласно оценкам [37] такое значение Θ эквивалентно термодинамической температуре порядка 10^3 К. Если каскадная область охлаждается до окружающей температуры мишени за время около 10^{-11} с, то скорость “кристаллизации” (охлаждения каскадов атомных столкновений) в экспериментах составляет 10^{12} – 10^{13} К/с. При средней скорости осаждения покрытий ~ 0.1 – 0.2 нм/мин толщина нанометровых пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных в течение 3, 6 и 10 ч, в среднем составила 25, 50 и 90 нм.

Для изучения тонкопленочных наноструктур на стеклянных подложках использовали методы СЗМ (атомно-силовой микроскоп (АСМ) NT-206 с зондами CSC-38) в контактном режиме и РЭМ (микроскоп марки LEO1455VP с приставкой HKL CHANNEL5) в режиме регистрации обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. АСМ-изображения размером 20×20 мкм обрабатывали с помощью программы Surface Explorer [38]. Шероховатость каждого образца определяли, усредняя данные, полученные при анализе четырех–пяти площадок. Статистическая обработка топографических карт в математическом пакете OriginPro включала построение графиков функции плотности вероятности высот профиля $f(z)$ (ординат) в виде гистограмм. Положение средней линии z_{mean} , вблизи которой максимально сосредоточены структурные

элементы рельефа, численно определяли с помощью программы Surface Xplorer. Погрешность измерения дискретных параметров шероховатости была около 5%. Для того чтобы определить средний размер $\bar{D}$, объемную долю V и удельную поверхность границ $s_{уд}$ микрочастиц капельной фракции, РЭМ-изображения были обработаны методом секущих [39] по стандартным формулам. Погрешность измерений составила ~15%. Полигоны относительных частот $f(z)$ высот выступов/впадин нанорельефа поверхности относительно средней линии аппроксимировали функцией Гаусса, а также составной функцией — двойной функцией Гаусса с общим центральным значением. При аппроксимации частотных распределений микрокапельной фракции по размерам было использовано логнормальное распределение.

Для отобранных типичных АСМ-площадок поверхности был определен набор из 10 дискретных параметров шероховатости, который включал амплитудные параметры (среднеарифметическую шероховатость R_a , среднеквадратичную шероховатость R_q , асимметричность R_{sk} , островершинность R_{ku} , высоту неровностей профиля по 10 точкам R_{10z} , наибольшую глубину профиля относительно средней линии R_v , общую высоту профиля R_t , наибольшую высоту неровностей профиля R_z) и шаговые параметры (средний шаг неровностей профиля S_m и средний шаг между выступами профиля S). В настоящей работе параметр шероховатости R_{10z} [18, 19] — это высота неровностей профиля по 10 точкам (ГОСТ 25142-82 в редакции до 2017 г.). Поскольку программа Surface Xplorer не вычисляет R_{10z} , а шаговые параметры шероховатости измеряют только для отдельного профиля, дополнительно к служебным функциям программы Surface Xplorer была выполнена математико-статистическая обработка данных АСМ по стандартным формулам [40] в рамках методологии подсчета пересечений с уровнем квантования профиля [9]. В результате были определены следующие дискретные параметры — безразмерные комплексы: параметр относительного расположения средней линии по высоте шероховатого слоя $\mu = R_v/R_t$ [19, 20], параметр соотношения шаговых параметров $\psi = S/S_m$ [18, 27], характеризующий ширину спектра профиля, и гибридный параметр $k = R_{10z}/S$ [9, 28], описывающий форму неровностей профиля нанорельефа. Для контроля корректности аналитической обработки АСМ-изображений был использован параметр R_a . При шаге растрового сканирования $\Delta u = 2$ мкм площадок 20×20 мкм набор анализируемых профилей АСМ-изображения включал 11 линий. Отклонение величины R_a ,

рассчитанной аналитически, от значения, полученного с помощью программы Surface Xplorer, составляло 5–15%.

Для исследования смачиваемости дистиллированной водой тонкопленочной системы сплав Al–1.5 ат. % Fe—подложка краевой угол смачивания θ измеряли методом покоящейся капли на установке, описанной в [41]. Температура окружающей среды составляла $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Объем капли был 9.3 мкл, время стабилизации составляло 60 с. Погрешность измерения θ не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-исследования поверхности пленок

Типичные 2D АСМ-изображения субмикронной конусообразной морфологии тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe в зависимости от условий их формирования показаны на рис. 1. Синтезированные тонкопленочные наноструктуры сплошные и характеризуются поверхностью без локальных деформаций. Измеренные параметры шероховатости, описывающие горизонтальные и вертикальные размеры неоднородностей микрорельефа, представлены в табл. 1. В случае беспотенциального режима нанесения характерные топографические неоднородности на поверхности пленок сплава алюминия с железом соответствуют островковой структуре. Среднеарифметическая шероховатость в среднем составляет 22 нм и практически не зависит от толщины исследованных пленок. Исследование пленок толщиной 25 нм показало, что средний диагональный размер островковых элементов высотой до 200 нм составляет 4–7 мкм (рис. 1а). С увеличением толщины пленки до 50 нм высота и диаметр островковых структур снижаются до 100 нм и 2 мкм соответственно (рис. 1б).

Изменение шероховатости R_a со временем осаждения хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 2а). Коэффициент достоверности аппроксимации $COD (R^2)$ составил 0.72. Переход в режим ионно-ассистированного осаждения приводит к формированию развитого микрорельефа. Поверхность пленок содержит субмикронные конусы и локальные холмики, высота и плотность которых растет с продолжительностью нанесения. На рис. 3а приведен пример типичного профиля поперечного сечения нанорельефа пленки, синтезированной при $U = 3$ кВ в течение 6 ч, измеренного вдоль линии сканирования, показанной на рис. 1в. Как следует из табл. 1, средняя шероховатость (R_a и R_q) пленок толщиной 50 нм при подаче ускоряющего напряжения на держатель

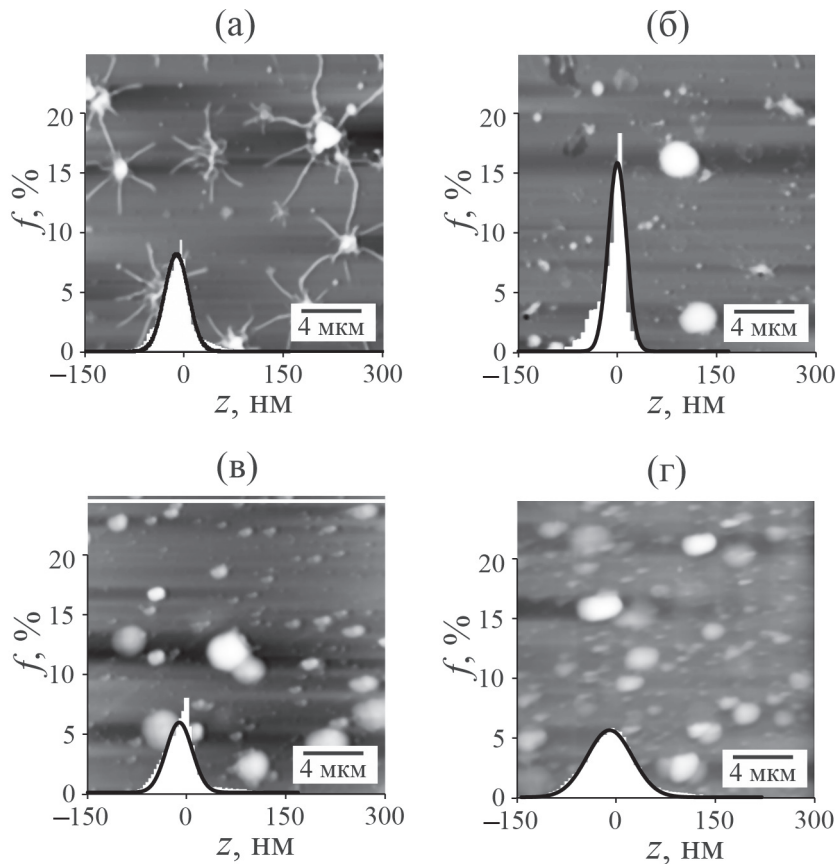


Рис. 1. АСМ-изображения нанорельефа поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученных в режимах пассивного (а, б) и ионно-ассистированного при $U = 3$ кВ осаждения (в, г) в течение 3 (а), 6 (б, в) и 10 ч (г), с соответствующими гистограммами распределения высот/впадин нанорельефа поверхностей, аппроксимированными распределением Гаусса.

Таблица 1. Значения параметров, описывающих морфологию, шероховатость и смачиваемость пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных на стекло

U , кВ	t , ч	R_a , нм	R_q/R_a	R_{10z} , нм	μ	ψ	$k, \times 10^{-2}$	$\bar{D}$, мкм	V , %	$s_{уд}$, 10^{-2} мкм $^{-1}$	θ , град
0	3.0	22.87	1.65	88.85	0.31	1.14	2.90	0.68	0.72	3.49	51.90
0	6.0	21.11	1.94	138.58	0.33	1.26	6.10	0.55	0.74	4.41	51.60
3	6.0	23.42	1.58	85.27	0.39	2.23	1.73	1.01	2.83	9.14	78.20
3	10.0	38.52	1.51	134.84	0.44	1.33	3.60	0.62	4.05	21.44	81.90

мишени изменяется незначительно. Однако при увеличении времени осаждения до 10 ч наблюдается рост шероховатости. В случае пленок толщиной 90 нм ярко выраженная нерегулярная форма нанорельефа характеризуется увеличением высоты неровностей от 100 до 200 нм. Максимальные значения среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости достигают 38.52 и 58.33 нм соответственно. Отметим, что средний шаг микронеровностей профиля по средней линии, эквивалентный средней длине волны профиля λ_a [22], лежит в интервале 1.8–3.0 мкм.

На рис. 1 приведены гистограммы распределения локальных максимумов и минимумов нанорельефа пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe относительно средней линии поверхности. Гистограммы унимодальны и имеют четко выраженный максимум. Параметр z_{mean} для всех пленок находится в интервале от –5 до 0 нм. Оцифровка гистограмм позволила выполнить их статистическую обработку. На рисунке дополнительно показан результат моделирования графиков с использованием распределения Гаусса с коэффициентом детерминации (R^2) 0.85–0.99. Для сравнительного анализа гисто-

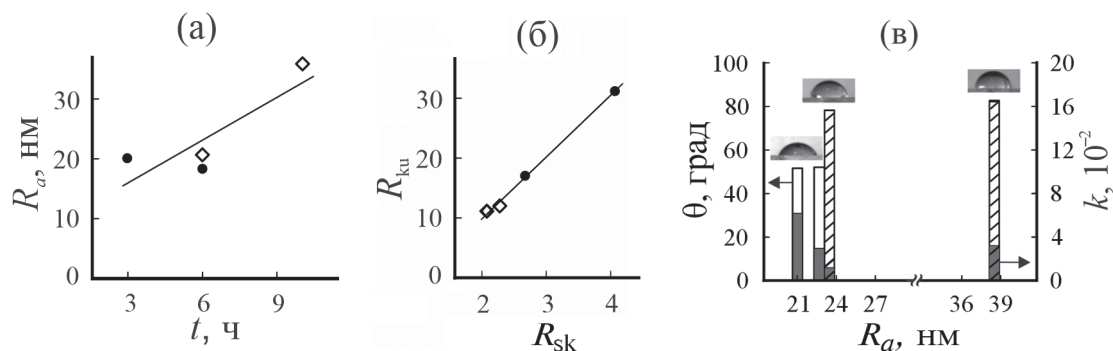


Рис 2. Корреляция между топографическими параметрами, смачиваемостью и условиями пассивного (сплошные символы) и ионно-ассистированного (пустые символы и штриховка) осаждения тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стеклянную подложку, зависимость: а – среднеарифметической шероховатости R_a от времени осаждения покрытий; б – островежности R_{ku} от асимметричности R_{sk} профиля; в – краевого угла смачивания θ и гибридного коэффициента k от среднеарифметической шероховатости пленок. Показана форма капель дистиллированной воды на поверхности пленок. Эмпирические значения коэффициентов уравнения $y = ax + b$ и COD (R^2) при аппроксимации данных: $a = 2.38 \pm 1.05$, $b = 11.58 \pm 7.1$, COD = 0.72 (а); $a = 9.95 \pm 0.40$, $b = -9.60 \pm 1.15$, COD = 1.0 (б).

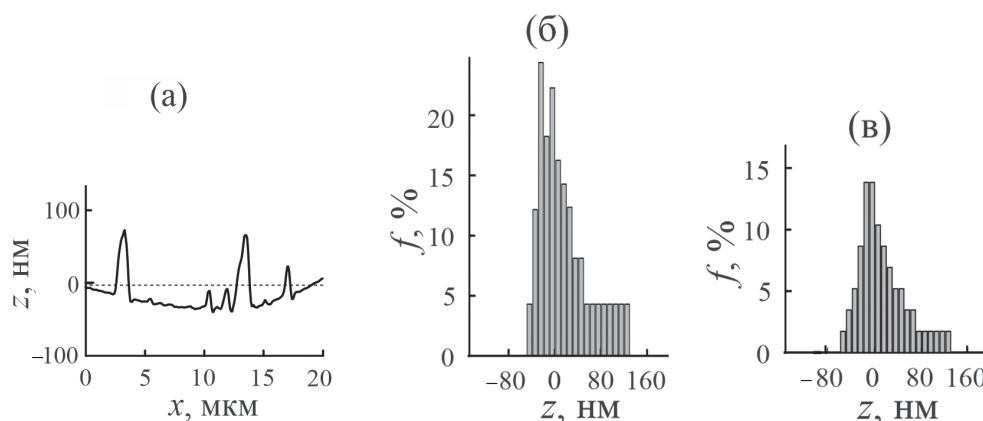


Рис. 3. К анализу АСМ-изображений тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных на стекло: профиль поперечного сечения нанорельефа вдоль линии сканирования на рис. 1в (а); аналитически рассчитанные гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа для профиля поперечного сечения (б) и всей поверхности пленки (в) на рис. 1в. Значения R_a , измеренные аналитически, а также значения σ , σ_1/σ_2 : б – 14.92 нм, 28.89, 1:4.2; в – 21.92 нм, 29.80, 1:2.5.

грамм распределения высот/впадин неровностей пленок сплава Al–Fe, синтезированных в разных условиях, их характеристические параметры R_{sk} и R_{ku} , полученные с помощью Surface Xplorer, и параметры аппроксимации (площадь под кривой A и среднеквадратичное отклонение σ), определенные с использованием OriginPro, представлены в табл. 2. Чем выше стандартное отклонение σ , характеризующее ширину распределения, тем больше “гетерогенность” нанорельефа и тем удовлетворительнее поверхность описывается кривой Гаусса. Обнаружено, что коэффициенты асимметрии и эксцесса функции распределения $f(z)$ принимают положительные значения: R_{sk} варьируется от 2 до 4, R_{ku} – от 11 до 31. Установлен линейный рост R_{ku} при увеличении R_{sk} в зави-

симости от условий получения пленок (рис. 2б). Коэффициент R^2 составил 1.0.

С целью описания характерных особенностей морфологии поверхности пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe в поперечном и продольном сечениях была также выполнена аналитическая обработка АСМ-изображений. На рис. 3 приведен пример профильного и топографического анализа пленки толщиной 50 нм, полученной в режиме ионно-ассистированного осаждения (соответствующее АСМ-изображение на рис. 1в). Численный анализ статистических характеристик шероховатости поверхности пленки позволил аналитически измерить частотный состав поверхности пленки. На рис. 3б показана гистограмма распределения высот/впадин профиля попе-

Таблица 2. Значения параметров, описывающих гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа осажденных на стекло пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe (рис. 1)

Материал		Surface Xplorer				OriginPro				
U , кВ	t , ч	R_{sk}	R_{ku}	z_{mean} , нм	f_{max} , %	z_c , нм	f_{max} , %	A , усл. ед.	σ , нм	COD (R^2)
0	3.0	2.66	17.13	–4.99	9.79	–6.72	9.40	329.76	14.0	0.98
0	6.0	4.05	30.69	0	21.18	1.49	17.88	682.46	15.22	0.96
3.0	6.0	2.27	12.28	0	8.38	–7.62	6.94	331.21	19.05	0.94
3.0	10.0	2.07	11.45	–4.40	6.03	–14.17	5.68	495.80	34.82	0.99

речного сечения нанорельефа, полученного при сканировании АСМ-площадки (рис. 1в) вдоль отмеченной линии сканирования. Результат топографического анализа всего участка поверхности пленки представлен на рис. 3в. При сравнении гистограмм (рис. 1в, 3б, в) наблюдается масштабная зависимость от участка анализа поверхности: при усреднении по всей поверхности в Surface Xplorer высота итоговой гистограммы закономерно понижается. Растровое сканирование типичных АСМ-площадок также позволило оценить на основе данных, полученных для наборов отдельных профилей в Surface Xplorer, диапазон средних высот наибольших неровностей профиля R_{10z} исследованных образцов – от 85 до 140 нм. С увеличением времени осаждения наблюдается рост R_{10z} (табл. 1). Максимальный перепад высот рельефа поверхности обнаружен у пленки толщиной 50 нм, осажденной в отсутствие ускоряющего напряжения.

С помощью Surface Xplorer и растрового сканирования АСМ-площадок для всех образцов были рассчитаны гибридные параметры – безразмерные комплексы μ , ψ и k (табл. 1). Значения параметра μ изученных поверхностей лежат в интервале от 0.31 до 0.44, приближаясь к 0.5 в случае пленки толщиной 90 нм, осажденной при ионном ассистировании. Измеренный для пленок на стекле параметр ψ близок к значению исходной стеклянной подложки ($\psi = 1.23$ [9]), отличаясь не более чем на 10%, за исключением пленки толщиной 50 нм, нанесенной при $U = 3$ кВ. В указанном случае при осаждении сплава в условиях ионного ассистирования в течение 6 ч величина ψ возрастает в 1.8 раз до 2.23. Также сравнение значений гибридного параметра k , определенных для разных режимов нанесения пленок, показывает, что при беспотенциальном режиме величина k увеличивается в 2.1 раза с ростом времени осаждения от 3 до 6 ч и достигает 6.1×10^{-2} для пленки толщиной 50 нм. При приложении ускоряющего напряжения рост k с увеличением времени осаждения от 6 до 10 ч составляет 2.7 раз: $k = 3.2 \times 10^{-2}$ для пленки толщиной 90 нм.

РЭМ-исследования поверхности пленок

Типичные РЭМ-изображения показали сходную морфологию поверхности всех тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных на стекло (рис. 4). На поверхности образцов наблюдались как одиночные частицы, так и скопления микрочастиц капельной фракции из плазмы вакуумно-дугового разряда. Осажденные микрокапли имеют размеры в диапазоне от нанометров до 1–2 мкм и в сечении преимущественно равноосные. Средний измеренный диаметр микрочастиц капельной фракции уменьшается со временем осаждения пленок: в беспотенциальном режиме от 0.68 до 0.55 мкм, в режиме ионно-ассистированного осаждения от 1.01 до 0.62 мкм (табл. 1). Поверхностная плотность микрочастиц капельной фракции согласно измеренным значениям V и $s_{уд}$ увеличивается в случае пленок, осажденных при $U = 3$ кВ (рис. 3в, г). Размер 60–70% микрочастиц на поверхности пленок, полученных в условиях облучения собственными ионами, составляет до 0.8 мкм. Моделирование гистограмм распределения микрокапель по размерам показало, что они удовлетворительно описываются логнормальным законом с коэффициентом достоверности аппроксимации COD (R^2) 0.57–0.83 (рис. 4). Статистические параметры логнормального распределения, включая модальное z_{max} , медианное z_c и среднее $\langle z \rangle$ значения, приведены в табл. 3. Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что интервалы погрешности определения среднего диаметра микрочастиц методом секущих и с помощью построения функции логнормального распределения удовлетворительно перекрываются, если в качестве характеристики размера микрокапель брать значения $\langle z \rangle$. В пленках, полученных в условиях самооблучения, распределение по размерам микрочастиц более однородно, поскольку среднее стандартное отклонение σ принимает наименьшие значения. Коэффициент вариации CV, характеризующий степень однородности данных, ниже 33% (случай однородной совокупности). В случае пленок сплава, синтезированных при

Таблица 3. Рассчитанные значения параметров логнормального распределения, аппроксимирующего гистограммы распределения частиц микрокапельной фракции по размерным группам на поверхности осажденных на стекло пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe (рис. 4)

Материал		OriginPro							
U , кВ	t , ч	$z_{\max}$, МКМ	z_c , МКМ	$\langle z \rangle$, МКМ	$f_{\max}$, %	A , усл. ед.	σ , МКМ	CV, %	COD (R^2)
0	3.0	0.52	0.57	0.59	37.54	14.89	0.18	17.72	0.73
0	6.0	0.64	0.72	0.77	29.02	17.34	0.28	28.34	0.57
3.0	6.0	0.63	0.77	0.86	26.53	16.63	0.41	43.27	0.72
3.0	10.0	0.38	0.55	0.65	23.90	16.32	0.43	44.68	0.83

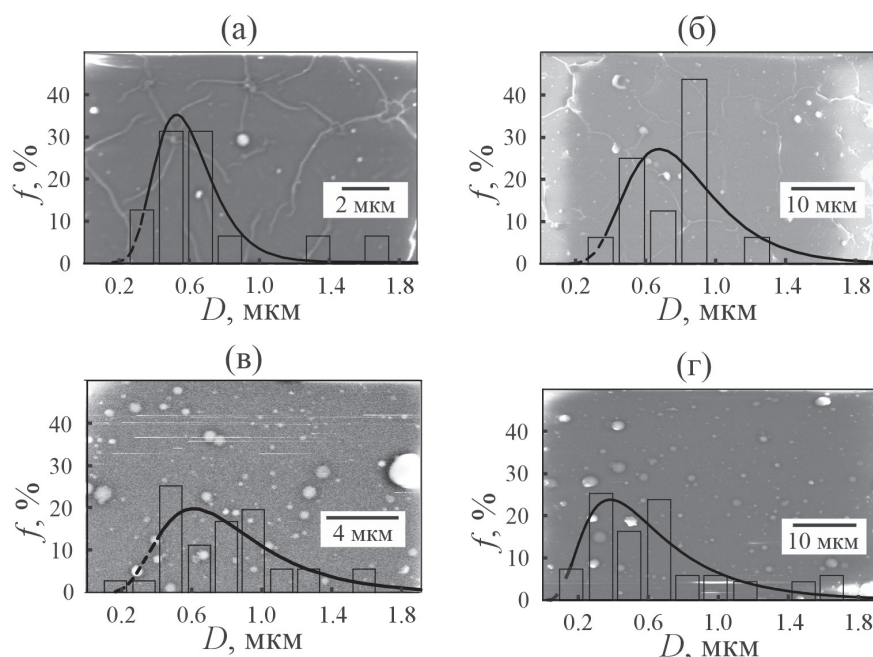


Рис. 4. Типичные РЭМ-изображения поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученных в режимах пассивного (а, б) и ионно-ассистированного при $U = 3$ кВ осаждения (в, г) в течение 3 (а), 6 (б, в) и 10 ч (г), с соответствующими гистограммами распределения микрочастиц капельной фракции по размерам, аппроксимированными логнормальным распределением.

приложении ускоряющего напряжения, σ возрастает и CV в среднем составляет 44%.

Исследование смачивания тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe дистиллированной водой показало существенные различия в краевых углах смачивания при изменении режима осаждения покрытий. Изменение формы капель на поверхности пленок в зависимости от условий получения представлено на рис. 2в. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что в отличие от пленок, осажденных при $U = 0$, для которых наблюдается хорошее смачивание — $\theta \approx 52^\circ$, поверхность пленок, сформированных при ионно-ассистированном осаждении, ограниченно смачивается водой, и краевой угол смачивания достигает 80° и более.

Статистический анализ характеристик рельефа поверхности пленок

Рассмотрим статистическое описание топографии поверхности пленок как ансамбля неровностей разного масштаба. В метрологии поверхности для статистической обработки данных широко используют функцию Гаусса, однако реальные шероховатые поверхности твердых тел имеют рельефы различных типов, и во многих случаях их топография отличается от нормальной (гауссовой) модели. Форма гистограммы распределения высот/впадин рельефа твердого тела как индикатора степени гладкости поверхности зависит от соотношения случайной и детерминированной (периодической) компонент профиля. Поскольку случайный профиль, описывающий

случайный нормальный процесс, характеризуется симметричным распределением ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$), детерминированность процесса формирования поверхности приводит к отклонению формы кривой распределения от гауссовой. В настоящей работе ионно-лучевой синтез наноструктурных пленок сплава алюминия с железом на прозрачных подложках из стекла выполнен методом осаждения при ассистировании собственными ионами. Методом СЗМ ранее было показано, что используемые в экспериментах подложки из силикатного стекла гладкие и имеют мелкоэлементную морфологию с шероховатостью менее 1 нм [9]. Установлено, что функция плотности вероятности высот выступов/впадин подложек из стекла с высокой точностью описывается нормальным распределением ($R_q = 1.25R_a$, $R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$). Однако измеренные статистические параметры топографии тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле (рис. 1) указывают на отклонение экспериментального распределения высот/впадин шероховатой поверхности образцов от нормального. Во-первых, при рассмотрении корреляционной связи между амплитудными параметрами R_a и R_q , получено, что при выборочном коэффициенте регрессии 1.25 вид линейного уравнения регрессии $R_q = 1.25R_a + 10.38$ (коэффициент детерминации равен 0.91) отличается от известного соотношения для нормального случайного профиля наличием свободного члена. Отметим также, что из экспериментального соотношения параметров R_q/R_a следует, что поверхность пленок ближе к случайной, чем к регулярной и, таким образом, в рельефе отсутствуют доминирующие периодические структуры одного масштаба. Во-вторых, ненулевые значения параметра асимметричности R_{sk} и величина эксцесса R_{ku} выше трех дополнительно указывают на отклонение поверхности пленок от так называемой “гауссовой” поверхности с симметричным распределением высот/впадин. В-третьих, полученный для пленок комплексный параметр $\mu < 0.5$ в отличие от симметричного профиля, для которого $\mu \rightarrow 0.5$, так как линии выступов и впадин, а также средняя линия эквидистантны.

При описании характеристик реальных рельефов несмотря на то, что часто рассматривают не гауссовы случайные рельефы, только относительно недавно внимание исследователей привлекли не гауссовы поверхности, называемые “бигауссовыми” и описываемые двумя распределениями Гаусса с общим центром. Теоретические и эмпирические результаты показывают, что мультифункциональные поверхности хорошо аппроксимируются моделью унимодальной двой-

ной (“сдвоенной”) гауссианы с различающимися дисперсиями на левом и правом плечах распределения [42, 43]. Например, стратифицированная ($\mu > 0.5$) поверхность, полученная плосковершинным хонингованием, представлена как суперпозиция двух составляющих: глубокие впадины описывает гауссова функция, обозначаемая как “нижняя”, которая усечена на некоторой высоте другой гауссовой функцией, называемой “верхней” и соответствующей большим плато, разделяющим впадины [43, 44]. Это приводит к тому, что суперпозиция верхней и нижней компонент рельефа, имеющих различные значения шероховатости, носит избирательный характер. В результате отдельные высокие пики (выступы) в верхних участках шероховатого слоя “удаляются”, тогда как в нижних участках сохраняется исходная шероховатость с отдельными глубокими впадинами. Однако несмотря на то, что состояния данного типа возможны для многих поверхностей, число работ с топографическим анализом бигауссовых поверхностей весьма ограничено. В публикациях последних лет в рамках такого подхода авторы, разрабатывая физико-математические модели, как правило, рассматривают смешанные структуры, образующиеся при разнообразных технологических процессах обработки при формировании и модификации поверхности металлических материалов. Вместе с тем в имеющейся литературе отсутствуют результаты апробации бигауссовой модели поверхности для тонкопленочных структур. Следует учитывать, что свойства металлических пленок зачастую отличаются от массивных образцов из-за размерного фактора и различий в морфологии [3]. С учетом вышесказанного, несмотря на то, что физико-химические процессы ионно-ассистированного осаждения покрытий отличаются от процессов получения стратифицированных поверхностей (абразивной обработки, химического вакуумного напыления и других процессов), представляется целесообразным применить выбранный подход для изучения процессов формирования поверхности тонкопленочных покрытий на стекле, топографию которых ($\mu < 0.5$) можно рассматривать как инверсную топографии стратифицированной поверхности ($\mu > 0.5$).

Таким образом, чтобы повысить точность аппроксимации поверхностного рельефа тонких пленок сплава Al–Fe на стекле, в работе впервые проведено сравнение экспериментально измеренных распределений высот/впадин шероховатости не только с аппроксимирующей функцией Гаусса (рис. 1), но и с двойной функцией Гаусса, сходной по форме с полученными кривыми (рис. 5). Для сравнительного анализа точности аппроксима-

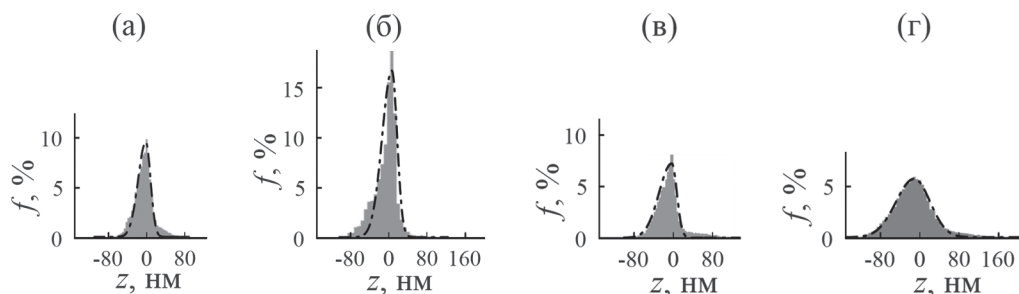


Рис. 5. Сравнение экспериментальных гистограмм распределения высот/впадин нанорельефа поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученных в режимах пассивного (а, б) и ионно-ассистированного при $U = 3$ кВ осаждения (в, г) в течение 3 (а), 6 (б, в) и 10 ч (г), с аппроксимирующими кривыми двойной функции Гаусса с общим центральным значением (штрихпунктир).

Таблица 4. Рассчитанные значения параметров двойной функции Гаусса, аппроксимирующей гистограммы распределения высот

Материал		OriginPro								
U , кВ	t , ч	z_c , нм	$f_{\max}$, %	A , усл. ед.	A_{n1} , %	A_{n2} , %	σ_1 , нм	σ_2 , нм	σ_1/σ_2	COD (R^2)
0	3.0	–3.18	9.48	329.79	62.0	38.0	8.61	5.27	1.63	0.99
0	6.0	6.20	17.83	693.64	65.0	35.0	10.09	5.44	1.85	0.97
3.0	6.0	0.52	7.21	326.93	71.56	28.44	12.95	5.15	2.52	0.97
3.0	10.0	–11.68	5.70	494.59	53.35	46.65	18.49	16.16	1.14	0.99

ции гистограмм указанными функциями были подобраны оптимальные подгоночные параметры аппроксимации на левом и правом плечах бигассового распределения (нормированные площади под кривой A_{n1} , A_{n2} и среднеквадратичные отклонения σ_1 , σ_2) в соответствии с критерием повышения коэффициента детерминации R^2 . Полученные параметры аппроксимации, включая пространственное положение максимума распределения и его высоту, представлены в табл. 4.

Результаты измерений $f(z)$ вместе с аппроксимацией двойной функцией Гаусса (рис. 5) показывают, что в отличие от нормального рельефа с той же высотой шероховатости данный подход позволяет получить дополнительную информацию о состоянии поверхности и оценить долю таких структурных элементов, как высокие неровности (вершины) и впадины нанорельефа поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле. Для пленок толщиной 25 и 50 нм, полученных в условиях самооблучения, а также пленки толщиной 50 нм, синтезированной ионно-ассистированным осаждением, обнаружено следующее морфологическое сходство: на долю мелкомасштабных шероховатостей ниже средней линии приходится 60–70% шероховатого слоя. Отношение σ_1/σ_2 лежит в интервале от 1.6 до 2.5. При более длительном ионно-ассистированном нанесении по-

лучено, что для пленки толщиной 90 нм σ_1/σ_2 принимает значение 1.1 и нормированные площади A_1 и A_2 становятся приблизительно одинаковыми. Следовательно, можно полагать, что в этом случае без существенной потери точности приближения функция приобретает вид нормального распределения Гаусса (табл. 2, 4). Действительно, как известно, если параметр асимметрии, характеризующий степень симметричности распределения высот/впадин поверхности относительно средней линии, близок к двум, а параметр эксцесса, описывающий крутизну профиля, близок к 10 [45], то допустимо считать распределение нормальным. Наряду с этим параметр $\mu = 0.44$ пленки толщиной 90 нм отличается только на 12% от теоретического значения 0.5 нормального случайного профиля. Таким образом, пленка сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученная при ускоряющем напряжении в течение 10 ч, характеризуется наименьшим отклонением распределения рельефа поверхности образца по высоте от нормального. Ее напыление можно рассматривать как реализацию случайного нормального процесса. Этот результат согласуется с данными, ранее полученными в сходных экспериментах для пленок алюминия и его слабелегированных бинарных сплавов с марганцем и никелем на стеклянных подложках [9]. Установлено [9], что распределение нанорельефа пленок

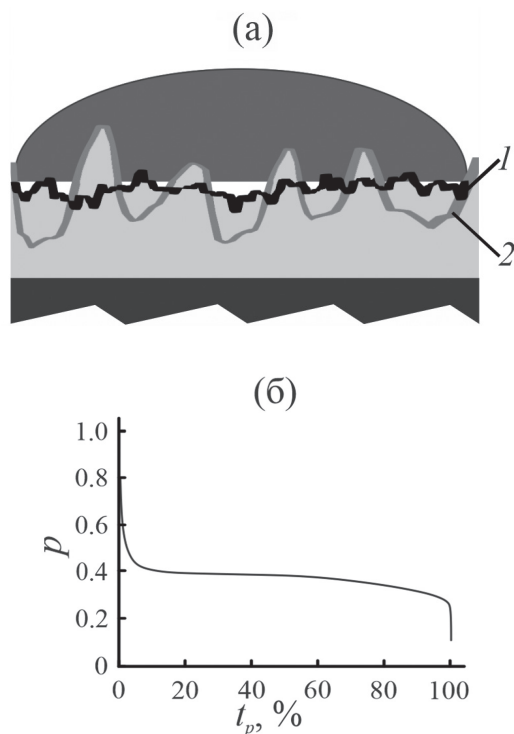


Рис. 6. Модель бигауссовой поверхности пленки на твердой (диэлектрической) подложке, смачивание которой идет по механизму Касси–Бакстера: а – схема, иллюстрирующая суперпозицию компонент профиля поверхности и их вклад в общую топографию (кривые 1 и 2 моделируют нижнюю и верхнюю гауссианы топографического нанорельефа); б – типичная опорная кривая профиля поверхности.

при длительном осаждении в условиях ассистирования собственными ионами удовлетворительно аппроксимируется функцией Гаусса.

Бигауссова модель поверхности пленок

С учетом вышесказанного на основе модельных представлений о топографии бигауссовой поверхности на рис. 6 схематически показано формирование рельефа тонкопленочной системы на твердой (диэлектрической) подложке. Наличие “равнинной” составляющей профиля пленки сплава Al–Fe (рис. 6а), описываемой “нижней” гауссианой, приводит к небольшому разбросу характеристик шероховатости пленок, синтезированных методом осаждения при ассистировании собственными ионами. В то же время локальные образования в виде конусов и холмиков, возникающие в процессе осаждения, определяются “верхней” гауссовой компонентой рельефа. В качестве интегральной оценки шероховатости построена опорная кривая (кривая Аббота–Файрстоуна), типичная для поверхности с заданной формой неровностей профиля (рис. 6б): относительная

опорная длина профиля t_p на уровне p сечения профиля выражена в процентах от базовой длины. На графике уровень p определяется в процентах от максимальной высоты профиля рельефа и откладывается по линии выступов. Вид опорной кривой обусловлен несимметричным распределением материала пленки сплава по высоте шероховатого слоя: шероховатость поверхности характеризуется редкими высокими выступами с преобладанием выступов относительно небольшой высоты (рис. 3а). Заметим, что параметр асимметричности R_{sk} хорошо согласуется с указанными особенностями морфологии пленок.

Анализ комплексных параметров шероховатости

Чтобы описать геометрию поверхности пленок и ее функциональные свойства, амплитудных параметров, как известно, недостаточно, поскольку они не чувствительны к шагу неровностей. С помощью параметров – безразмерных комплексов ψ и k в настоящей работе выявлена корреляция между неоднородностями пространственного рельефа поверхности и процессом формирования пленок на стеклянных подложках.

Влияние рельефа подложки на морфологию пленок сплава Al–Fe проявляется в том, что их продольные параметры S и S_m взаимосвязаны. При сравнении соотношений шаговых параметров шероховатости ψ для пленок (табл. 1) и стекла ($\psi = 1.23$ [9]) получено, что с изменением высоты микронеровностей нанорельефа расхождение между этими параметрами лежит в интервале $\pm 10\%$ за исключением пленки толщиной 50 нм, осажденной при $U = 3$ кВ. В этом случае ψ принимает максимальное значение, которое выше исходной величины, характеризующей подложку без пленки, в 1.8 раз. Это объясняется тем, что средний шаг микронеровностей по вершинам выступов S этой пленки достигает наибольшего значения, приводя к снижению параметра k до наименьшей величины.

При росте высоты микронеровностей установлено, что гибридный параметр k пленок изменяется немонотонно (рис. 2в). Поскольку линейная зависимость между k и R_a отсутствует, это дает основание использовать параметр k для характеристики исследуемых поверхностей, чтобы идентифицировать особенности формы неровностей нанорельефа. При любом режиме осаждения с увеличением длительности процесса нанесения, а значит и толщины пленки, k увеличивается. Например, скачок k указывает на относительное уменьшение расстояния между выступами неровностей профиля при росте их высоты (табл. 1). В то же время при приложении ускоряю-

шего потенциала k ниже примерно в два раза, чем в случае пассивного осаждения. Оба параметра R_a и k увеличиваются с ростом объемной доли микрокапельной фракции осаждаемого сплава на поверхности пленок. Объяснение этой закономерности достаточно очевидно, если учесть, что размер и плотность микрокапельной фракции на поверхности пленок зависят от режима и времени осаждения. Замуровывание ранее осажденных микрочастиц по мере роста пленки с течением времени нанесения приводит к снижению размера капель, которые попадают в пленку в процессе электродугового осаждения как из плазменного потока, формируемого катодной областью дугового разряда, так и после многократного отражения от элементов конструкции вакуумной камеры [46]. Несмотря на то, что форма большинства микрочастиц на поверхности пленки близка к сферической, форма некоторых микрочастиц неправильная в силу того, что они попадают на поверхность в расплавленном состоянии, оказываясь в результате расплюснутыми, а другие с формой, близкой к сферической, падают на поверхность в твердом состоянии [47]. Дополнительно заметим тот факт, что присутствие микрочастиц микрокапельной фракции на поверхности пленок не приводит к бимодальности частотного распределения $f(z)$ из-за выступов на поверхности пленок, образующихся при конденсации капельной фракции (рис. 1, 5). Бимодальное распределение может иметь место при ионном ассистировании в случае низкой мощности источника [48]. Следовательно, морфология исследованных тонких металлических пленок сплава алюминия с железом на стекле определяется в основном механизмом их роста в процессе синтеза.

Особенности и механизмы роста пленок

Изучение в настоящей работе субмикронной конусообразной морфологии поверхности нанометровых пленок сплава Al–Fe в условиях самооблучения и ионно-ассистированного осаждения на стекло позволяет установить общие закономерности ее формирования. Как показал АСМ-анализ, морфология поверхности пленок претерпевает значительные изменения в процессе их роста при варьировании условий осаждения. Повышение значений параметров – безразмерных комплексов (μ , ψ и k) в процессе формирования нанорельефа покрытий в беспотенциальном режиме с длительностью нанесения свидетельствует о смене механизмов роста пленок. На начальной стадии пассивное осаждение пленок приводит к появлению и коалесценции трехмерных островков по описанному в [49] механизму Фольмера–Вебера. С увеличением толщины пленки до 50 нм

за счет роста количества осаждаемого материала разброс высот островков уменьшается, и поверхность характеризуется высоким острым пиком на гистограмме (рис. 1). Согласно модельным расчетам [50] этот этап соответствует переходу от островкового роста к послойному (двумерному) осаждению (механизм Франка–ван дер Мерве [51, 52]). Металлическая пленка заполняет участки между островками, которые трансформируются в сглаженные структуры конусообразной формы. Высота островков растет медленнее, чем увеличивается их продольный размер. Заметим также, что положительная асимметрия R_{sk} распределения высот профиля пленок, которая определяет степень скошенности гистограмм, свидетельствует о присутствии на поверхности высоких неровностей и неглубоких впадин. Чем выше параметр асимметричности, тем больше параметр эксцесса R_{ku} , т.е. островершинность распределения высот профиля и, следовательно, наблюдается большее сосредоточение структурных элементов вблизи средней линии профиля (рис. 2б). Наибольшим эксцессом ($R_{ku} = 30.69$) характеризуется тонкая пленка, полученная после пассивного осаждения в течение 6 ч, что объясняется формированием остроконечных выступов субмикронной конусообразной морфологии. В условиях осаждения в потенциальном режиме R_{ku} снижается, что указывает на сглаживание крупных пиков. Схожая морфология поверхности наблюдалась в [53, 54], где формирование подобных островковых структур на пленках молибдена, осажденных на стекло при ассистировании собственными ионами в различных режимах, было результатом комбинации механизмов островкового и послойного роста.

Влияние характеристик рельефа на смачивающие свойства пленок

Модифицируя поверхность металлов, достаточно сложно выяснить влияние морфологических особенностей поверхности на изменение смачивающих свойств с учетом роли композиционного состава и химического состояния приповерхностного слоя материала, так как при контакте водной капли с металлическим покрытием краевой угол смачивания зависит от концентрации ОН-групп на поверхности. Очевидно, что нанесение пленок сплава Al–Fe независимо от условий формирования снижает степень гидрофильности поверхности стеклянной подложки ($\theta = 22^\circ$). К сожалению, с помощью микрорентгеноспектральной приставки РЭМ не представляется возможным изучить состав покрытия/микрокапель, поскольку тонкопленочные наноструктуры системы сплав Al–Fe/стекло нанесены на диэлектрические стеклянные под-

ложки, низкая электропроводность которых приводит к зарядению поверхности металлических образцов. Для послойного элементного анализа поверхности пленок планируется проведение дополнительных исследований с использованием метода резерфордовского обратного рассеяния. Результаты [55, 56] наглядно показали эффективность этого метода для профилирования как легких (C, O), так и более тяжелых элементов (металлов) в пленках на стекле. Наличие в поверхностных адсорбционных или оксидных слоях металлических покрытий кроме кислорода также водорода и углерода обусловлено их осаждением из остаточной атмосферы вакуумной камеры [57]. О роли неоднородности поверхностного оксидно-гидроксидного слоя, гетерогенные области которого имеют различный химический состав, в процессах смачивания тонких пленок и быстро затвердевших фольг алюминия и его сплавов, а также ряде причин ограниченного смачивания алюминиевых образцов, когда вместо ожидаемых значений в области 20° краевой угол смачивания достигает 70° – 80° и выше, сообщалось в [9, 58, 59].

Как показывают измерения смачиваемости покрытий, изменение условий осаждения позволяет синтезировать пленки сплава алюминия с железом с разной степенью гидрофильности. Рост шероховатости с повышением времени осаждения приводит к ухудшению смачиваемости пленок. Следовательно, гидрофильное поведение нанометровых пленок указывает на метастабильный гетерогенный режим смачивания дистиллированной водой. Согласно модели Касси–Бакстера [60] увеличение краевого угла смачивания наблюдается при снижении доли смачиваемой площади гидрофильной поверхности. В так называемом состоянии Касси граница раздела между водой и пленкой гетерогенная, поскольку впадины полностью или частично заполнены воздухом. Поэтому шероховатая поверхность пленки, контактирующая с каплей, гетерофазная. Однако на первый взгляд остается необъяснимым скачкообразное увеличение на 52% краевого угла смачивания при неизменной толщине пленок, полученных в режиме ионно-ассистированного осаждения, по сравнению с образцами, сформированными в режиме пассивного осаждения без облучения. Действительно, при одинаковой продолжительности нанесения (6 ч) в разных режимах увеличение шероховатости пленки незначительно, 11%. В то же время при осаждении в течение 10 ч ($U = 3$ кВ) рост шероховатости пленки на 40% не приводит к заметным отличиям смачивающих свойств пленок. Эти факты отсутствия явной функциональной зависимости между

краевым углом смачивания и R_a (рис. 2в) свидетельствуют о чувствительности смачивания к характеристикам рельефа поверхности и могут быть объяснены с привлечением модели бигауссовой поверхности и механизма смачивания шероховатых мультифункциональных поверхностей, впервые предложенного в [44, 61]. Процесс смачивания гидрофильных и гидрофобных поверхностей интерпретирован в рамках разработанной двойной гауссовой стратифицированной теории, рассматривающей топографический рельеф как многослойную структуру. Поскольку смачиваемость материала зависит от характерных размеров неоднородности поверхности, регулируя вклад верхней/нижней компоненты в рельеф поверхности, можно управлять не только амплитудой шероховатости, но и площадью контакта между каплей и поверхностью и, следовательно, краевым углом смачивания. Другая важная особенность поведения смачивания такой поверхности состоит в том, что обе компоненты рельефа (гауссово распределение высот шероховатости для каждой) могут находиться как в одном и том же состоянии (гомогенный режим смачивания), так и в разных состояниях (гетерогенный режим смачивания).

Тогда на основании представленных данных использование модели бигауссовой поверхности позволяет сделать следующие выводы о смачивании тонкопленочных покрытий сплава Al–Fe на стекле дистиллированной водой. Нижняя компонента рельефа поверхности находится в метастабильном состоянии Касси, и ее неровности служат ловушками для воздуха. Верхняя компонента рельефа поверхности находится, напротив, в состоянии Венцеля [62], и, следовательно, конусообразные вершины смачиваются водой (рис. 6а). Для пленки толщиной 50 нм, полученной в пассивном режиме, когда $\psi \approx \psi_{\text{стекло}}$ и k максимально, обнаружено, что ряд изменений верхней компоненты (уменьшение среднего шага местных выступов вместе со снижением среднего шага неровностей профиля и ростом их высоты) не приводит к большей смачиваемости поверхности по сравнению с пленкой, осажденной за 3 ч. Вероятно, углубление впадин относительно среднего уровня препятствует растеканию капли воды. Обсуждаемое ухудшение смачивания тонких пленок сплава Al–Fe толщиной 50 нм, полученных ионно-ассистированным осаждением, в свою очередь можно связать со следующими изменениями характеристик верхней гауссовой компоненты (ψ максимально, k минимально): при увеличении среднего шага местных выступов расстояние между вершинами и продольные размеры пиков растут, а высота снижается. В результате степень

гидрофобности пленки сплава Al–Fe возрастает из-за увеличения размеров и, следовательно, площади участков нанорельефа, не заполненных водой. Однако в случае режима ионно-ассистированного нанесения увеличение толщины пленки до 90 нм сопровождается не только возрастанием амплитуды шероховатости рельефа. Степень отклонения распределения высот/впадин неровностей от нормального становится минимальной. Это свидетельствует о морфологическом переходе, при котором характеристики топографической структуры пленки изменяются таким образом, что поверхность можно считать близкой к гауссовой. Гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности сохраняется: площадь контакта капли воды с поверхностью пленки и, следовательно, краевой угол смачивания не изменяются по сравнению с пленкой, осажденной за 6 ч при $U = 3$ кВ. Полученные результаты указывают на то, что субмикронная конусообразная морфология и смачиваемость пленок тесно связаны, и обнаруженный морфологический переход к гауссовой поверхности, по-видимому, приводит к смешанному (неоднородному) смачиванию, которое, протекая по гетерогенному механизму, представляет собой гибридное состояние Касси–Венцеля [63, 64]. В таком случае следует ожидать увеличения глубины проникновения воды в углубления шероховатой поверхности. В свете полученных сообщений [9] о гомогенном режиме смачивания Венцеля (в отечественной литературе Дерягина–Венцеля) водой гидрофильных пленок алюминия и его слаболегированных бинарных сплавов с марганцем и никелем, осажденных на стекло при ассистировании собственными ионами в потенциальном режиме. Распределение их рельефа, во-первых, удовлетворительно аппроксимируется нормальным законом. Во-вторых, сглаживание рельефа увеличивает краевой угол поверхности образцов, т.е. ухудшает ее смачиваемость.

Полученные результаты демонстрируют, как использование ионно-плазменных технологий при формировании тонкопленочных микроструктур позволяет управлять их физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Для выявления различий в субмикронной конусообразной морфологии поверхности металлических пленок, в том числе с близкими амплитудными значениями шероховатости, показана информативность гибридных параметров μ , ψ и k , зависящих от продольных и поперечных параметров шероховатости. Особо следует отметить результаты оценки характеристик субмикронной конусообразной морфологии поверхности нанометровых тонких

пленок сплава Al–Fe при различных условиях ионно-ассистированного осаждения на стекло с использованием модели бигауссовой поверхности. Представляет интерес аппроксимировать распределение высот/впадин шероховатости как статистической характеристики случайно-шероховатой поверхности двойной функцией Гаусса в случае других негауссовых рельефов тонких пленок как из легкоплавких сплавов алюминия, так и из тугоплавких металлов. Очевидно, что указанный подход к моделированию шероховатых негауссовых поверхностей перспективен и предоставляет широкие возможности для описания аперидичности элементов наноструктуры металлических пленок и исследования влияния рельефа поверхности, зависящего от толщины пленок и режима осаждения, на их физико-химические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование морфологии поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, включая процессы конусообразования, при осаждении на стекло в различных режимах при ассистировании собственными ионами изучены с помощью СЗМ, РЭМ и метода покоящейся капли. Анализ структурно-морфологических изменений и влияния поверхностных неоднородностей на смачивающие свойства покрытий, синтезированных как в условиях самооблучения, так и при ассистировании собственными ионами, выполнен путем измерения набора дискретных параметров шероховатости, дополненных параметрами – безразмерными комплексами и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности. Среднеарифметическая шероховатость пленок варьируется от 20 до 40 нм в зависимости от толщины пленок (25–90 нм) и режима нанесения. Влияние исходного рельефа стеклянной подложки на морфологию тонких пленок обнаружено при исследовании продольных параметров шероховатости. Степень этого влияния зависит от режима и длительности осаждения. Средний диаметр микрочастиц капельной фракции снижается со временем осаждения пленок до 0.62 мкм в режиме ионно-ассистированного осаждения. Частотные распределения микрочастиц капельной фракции по размерам носят логнормальный характер.

Впервые проведена аппроксимация экспериментальных гистограмм распределения высот/впадин шероховатости пленок с разной степенью отклонения от нормального закона с помощью

двойной функции Гаусса. К преимуществам использования модели бигауссовой поверхности следует отнести возможность связать геометрические особенности нанорельефа пленок как с технологическими условиями синтеза, так и со смачиваемостью их поверхности. Профиль поверхности тонкопленочного покрытия представлен в виде суперпозиции нижней и верхней гауссиан, описывающих профили равнинных участков и выступов соответственно. При пассивном осаждении пленок островковый рост сменяется послойным. С увеличением толщины пленки от 25 до 50 нм доля аномальных выступов на поверхности снижается. При ионно-ассистированном режиме нанесения в течение длительного времени (толщина пленки 90 нм) степень “негауссовости” рельефа минимальна, и бигауссова поверхность вырождается в гауссову. С увеличением времени осаждения краевой угол смачивания пленок изменяется в интервале от 50° до 82°. Обсуждается механизм гетерогенного смачивания гидрофильных пленок и переход из состояния Касси в гибридное состояние Касси–Венцеля (случай смешанного смачивания). Обнаруженные в работе закономерности структурообразования нанометровых пленок сплава алюминия с железом могут быть применены для регулирования процесса осаждения покрытий и использованы для управления физико-химическими свойствами тонкопленочных структур, в частности прогнозирования их смачиваемости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках программы ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (2016–2020 гг., подпрограмма “Материаловедение и технологии материалов”, задание 1.40, № ГР 20161123).

Автор благодарен О.Г. Бобровичу (БГТУ) и Ю.С. Яковенко (БГПУ) за помощь при получении образцов методом ионно-ассистированного осаждения и проведении измерений методами СЗМ и покоящейся капли.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macleod H.A.* // Optical Thin Films and Coatings / Eds. Piegari A., Flory F. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2018. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102073-9.00001-1>
2. *Mbam S.O., Nwonu S.E., Orelaja O.A., Nwigwe U.S., Gou X.-F.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 12. P. 122001.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab52cd>
3. *Холодкова Н.В., Холодков И.В.* // Электронная обработка материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 75.
4. *McEvoy A.J., Castaner L., Markvart T.* Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. Academic press: Amsterdam, 2013. 600 p.
5. *Rau U., Schock H.W.* // Clean Electricity from Photovoltaics. V. 1. / Eds. Archer M.D, Hill R. Singapore: Imperial College Press, 2001. P. 277.
<https://doi.org/10.1142/p139>
6. *Иешкин А.Е., Черныш В.С., Киреев Д.С., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А.* // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. Вып. 11. С. 34.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.11.55536.19447>
7. *Комаров Ф.Ф., Борздов В.М., Комаров А.Ф., Жевняк О.Г., Галенчик В.О., Миронов А.М.* // Выбранные научные работы Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта: Т. 4. Фізіка / Рэд. Анішчык В.М. Мн.: БДУ, 2001. С. 550.
8. *Афанасьева Л.Е., Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С. 68.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050022>
9. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Столяр И.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050022>
10. *Исламова А.Г., Феоктистов Д.В., Орлова Е.Г.* // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2021. Т. 7. № 1 (25). С. 60.
<https://doi.org/10.21684/2411-7978-2021-7-1-60-78>
11. *Pinomaa T., Laukkanen A., Provatas N.* // MRS Bull. 2020. V. 45. P. 910.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2020.274>
12. *Лунин Л.С., Девицкий О.В., Сысоев И.А., Пашенко А.С., Касьянов И.В., Никулин Д.А., Ирха В.А.* // Письма в журн. тех. физики. 2019. Т. 45. Вып. 24. С. 21.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.24.48797.18006>
13. *Itoh T.* Ion Beam Assisted Film Growth. Netherlands: Elsevier, 2012. 438 p.
14. *Шугуров А.Р., Панин А.В.* // Журн. тех. физики. 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1971.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.12.50417.38-20>
15. *Комаров А.Ф.* // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. 2004. № 2. С. 23.
16. *Ковивчак В.С., Панова Т.В., Бурлаков Р.Б., Князев Е.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 94.
<https://doi.org/10.7868/S0207352815100133>
17. *Антонец И.В., Голубев Е.А., Щеглов В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 85.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021060030>

18. *Измайлов В.В., Афанасьева Л.Е., Новоселова М.В.* // Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования: межвуз. сб. науч. тр. / Ред. Измайлов В.В. Вып. 13. Тверь: ТГТУ, 2020. № 13. С. 4.
19. *Афанасьева Л.Е., Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С. 68.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050022>
20. *Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Вестн. Твер. гос. тех. ун-та. Сер. Тех. науки. 2020. № 3 (7). С. 5.
<https://doi.org/0.46573/2658-5030-2020-3-5-13>
21. *Lu B., Li N.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.138>
22. *Григорьев А.А.* Физика и микрогеометрия технических поверхностей. Минск: Беларуская навука, 2016. 247 с.
23. *Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval P.* // Wear. 2011. V. 271. № 3–4. P. 523.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.029>
24. *Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G.* // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 158–159. P. 498.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00287-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00287-6)
25. *Kirschner J., Engelhard H., Hartung D.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 11. P. 3853.
<https://doi.org/10.1063/1.1511791>
26. *Gailliard J.P.* // Surface Engineering. Dordrecht: Springer, 1984. P. 32.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-6216-3_2
27. *Экслер Л.И.* Метрологические и технологические исследования качества поверхности. Рига: Зинатне, 1976. С. 37.
28. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Мойсейчик Е.С., Лобач Р.Д., Суходольский Д.В.* // Материалы и структуры современной электроники: материалы VIII Междунар. науч. конф. Минск, 2018. С. 111.
29. Патент РБ № 2324. Способ нанесения покрытий. / Ташлыков И.С., Белый И.М. // Офиц. бюл. гос. пат. Ведомства Республики Беларусь, 1999. № 1. С. 30.
30. *Пранявичюс Л., Дудонис Ю.* Модификация свойств твердых тел ионными пучками. Вильнюс: Моклас, 1980. 242 с.
31. *Cheng T., Auner G.W., Alkasi M.N. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1991. V. 59/60. P. 509.
[https://doi.org/10.1016/0927-796X\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0927-796X(94)90005-1)
32. *Вавилов В.С., Ухин Н.А.* Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Атомиздат, 1969. 310 с.
33. Физические процессы в облученных полупроводниках / Ред. Смирнов Л.С. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1977. 256 с.
34. *Thompson D.A.* // Radiat. Effects. 1981. V. 56. № 3–4. P. 105.
<https://doi.org/10.1080/00337578108229885>
35. *Brown I.G., Feinberg B., Galvin J.E.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 10. P. 4889.
<https://doi.org/10.1063/1.340429>
36. *Sigmund P.* // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 3. P. 169.
<https://doi.org/10.1063/1.1655425>
37. *Кинчин Г.Х., Пиз Р.С.* // УФН. 1956. Т. 30. С. 590.
<http://microtm.com/sx/sxr.htm>
38. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.
39. *Raposo M., Ferreira Q., Ribeiro P.A.* // Modern Res. Educational Topics Microscopy. 2007. V. 1. P. 758.
40. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Шенелевич В.Г., Ташлыков И.С.* // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 3. С. 65.
41. *Pawlus P., Reizer R., Wiczorowski M.* // Tribol. Int. 2020. V. 152. P. 106530.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106530>
42. *Hu S., Brunetiere N., Huang W., Liu X., Wang Y.* // Tribol. Int. 2017. V. 110. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.029>
43. *Hu S., Reddyhoff T., Puhan D., Vladescu S.C., Huang W., Shi X., Dini D., Peng Z.* // Langmuir. 2019. V. 35. № 17. P. 5967.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00107>
44. *Наследов А.* IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб.: Питер, 2013. 416 с.
45. *Аксенов И.И., Коновалов И.И., Кудрявцева Е.Е., Кунченко В.В., Падалка В.Г., Хороших В.М.* // Журн. тех. физики. 1984. Т. 54. Вып. 8. С. 1530.
46. *Ryabchikov A.I., Sivin D.O., Bumagina A.I.* // Mater. Manuf. Processes. 2015. V. 30. P. 1471.
<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1019094>
47. *Завидовский И.А., Хайдаров А.А., Стрелецкий О.А.* // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. Вып. 12. С. 2075.
48. *Volmer M., Weber A.* // Z. Phys. Chem. 1926. V. 119. № 1. P. 277.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>
49. *Афросимов В.В., Ильин Р.Н., Карманенко С.Ф., Сахаров В.И., Серенков И.Т.* // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 6. С. 1070.
50. *Frank F.C., van der Merwe J.H.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1949. V. 198. № 1053. P. 205.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0095>
51. *Frank F.C., Van der Merwe J.H.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1949. V. 198. № 1053. P. 216.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0096>
52. *Михалкович О.М., Ташлыкова-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Куликаускас В.С., Барайшук С.М., Бобрович О.Г., Ташлыков И.С.* // Взаимодействие излучений с твердым телом: матер. 11-й Междунар. конф. Минск, 2015. С. 248.
53. *Барайшук С.М., Туравец А.И., Долгий В.К.* // Эпоха науки. 2020. № 23. С. 181.
<https://doi.org/10.24411/2409-3203-2020-12344>
54. *Tashlykov I., Mikhalkovich O., Zukowski P.* // Przegląd Elektrotechniczny. 2016. V. 92. № 11. P. 229.
55. *Колокольцев В.Н., Куликаускас В.С., Бондаренко Г.Г., Ерискин А.А., Никулин В.Я., Силин П.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 1. С. 41.
<https://doi.org/10.7868/S0207352817010139>
56. *Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., Тульев В.В., Барайшук С.М.* // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54.

57. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г., Амати М., Грегоратти Л., Кускинова М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 81.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020010197>
58. Руднев В.С., Лысенко А.Е., Устинов А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 5. С. 546.
59. Baxter S., Cassie A.B.D. // J. Text. Inst. Trans. 1945. V. 36. P. T67.
<https://doi.org/10.1080/19447024508659707>
60. Hu S., Vladescu S.C., Puhan D., Huang W., Shi X., Peng Z. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 367. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.015>
61. Wenzel R.N. // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. № 8. P. 988.
<https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
62. Yen T.H., Soong C.Y. // Phys. Rev. E. 2016. V. 93. № 2. P. 022805.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.022805>
63. Rohrs C., Azimi A., He P. // Langmuir. 2019. V. 35. № 47. P. 15421.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03002>

Formation of Submicron Conical Morphology of the Surface of Nanometer-Thick Films of the Al–Fe alloy under Various Conditions of Ion-Assisted Deposition on Glass

I. I. Tashlykova-Bushkevich^{1,*}

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013 Belarus

*e-mail: iya.itb@bsuir.by

The morphology, topography and wetting with distilled water of Al–1.5 at. % Fe alloy films with a thickness 25–90 nm, formed on glass by ion-assisted deposition using a resonance ion source of vacuum electric arc plasma, have been studied. Using scanning probe microscopy, it is shown that, depending on the mode and the time of deposition, the modification of films is accompanied by changes in longitudinal and transverse roughness parameters, as well as parameters – dimensionless complexes, the measurement of which makes it possible to quantitatively describe the processes of coning in the Al–Fe alloy/glass system. Thus, the arithmetic mean roughness of the films increases with deposition time in the range 20–40 nm. Under self-irradiation conditions, a transition from island-like film growth to layer-by-layer film growth was detected. The influence of the substrate topography on the longitudinal step parameters of the film topography has been established. The size and surface density of the microdroplet fraction particles are studied by scanning electron microscopy. The frequency distributions of the microdroplet fraction by size are satisfactorily approximated by the lognormal distribution. It is found that in the mode of irradiation with intrinsic ions, 60–70% of the microparticles have a size of up to 0.8 μm . For the first time, a double Gaussian function was used to approximate the distribution histograms of local maxima and minima of the film relief, which made it possible to increase the accuracy of the description compared to the normal law. The effectiveness of this approach in analyzing the structure formation of nanometer films at various stages of growth has been demonstrated. Using the bi-Gaussian surface model, the role of topographic characteristics in controlling the wetting of modified coatings is revealed. The mechanism of heterogeneous wetting of hydrophilic films in the Cassie mode with contact angles ranging 50°–80° is discussed. It is found that in the potential mode, with an increase in the deposition duration to 10 h, the distribution of the film relief is close to the normal law, and the formation of a developed submicron conical morphology on the surface leads to blended wetting.

Keywords: ion-assisted deposition, scanning probe microscopy, scanning electron microscopy, roughness, wettability, hydrophilicity, Al–Fe alloys.