

## СИНТЕЗ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Al – Cr/СТЕКЛО МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ САМООБЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

И.И. Ташлыкова - Бушкевич<sup>1)</sup>, Ю.С. Яковенко<sup>2)</sup>, И.А. Бушкевич<sup>3)</sup>, О.Г. Бобрович<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013, Минск, Беларусь, *iya.itb@bsuir.by*

<sup>2)</sup>Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка,  
ул. Советская 18, 220050 Минск, Беларусь,

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>4)</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь

Микроструктура и смачиваемость поверхности пленок сплава Al – 1.0 ат.% Cr, полученных осаждением на стекло при ионном ассистировании, исследованы с помощью сканирующей зондовой и растровой электронной микроскопии, а также метода покоящейся капли. На поверхности образцов обнаружено наличие микрокапельной фракции осаждаемого покрытия, средний размер которой в зависимости от условий получения пленок изменяется от 0.2 мкм до 1.9 мкм. Установлено, что пленки сплава Al-Cr обладают гидрофильными свойствами. Рассмотрен механизм гетерогенного смачивания пленок Al-Cr водой, когда рост шероховатости поверхности пленок приводит к снижению степени гидрофильности покрытия.

### Введение

В настоящее время приоритетным вектором развития научных и производственных отраслей является создание материалов с заранее заданными физическими свойствами. Используя вакуумные методы модификации поверхностей металлов, можно успешно решать поставленную задачу [1].

В данной работе исследовано влияние условий формирования покрытия на микроструктуру и смачивающие свойства пленок сплава Al – 1.0 ат.% Cr, характеризующегося высокой термической стабильностью и перспективного в качестве материала для лицевых контактов солнечных элементов [2], полученных методом осаждения на стекло покрытий при ассистировании собственными ионами (ОПАСИ).

### Методика эксперимента

Эксперименты по ионно-ассистированному осаждению металлических пленок на стекло проводились с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника (вакуум  $10^{-2}$  Па) [3] в двух режимах: при отсутствии ускоряющего потенциала и при  $U=3$  кВ. В качестве электродов установки использовался сплав Al-1.0 ат.% Cr. Время осаждения покрытий составляло 3, 6, 9 ч (при  $U=0$ ) и 10 ч (при  $U=3$  кВ) при скорости осаждения покрытия  $\sim 0.1$  нм/мин. В соответствии с методикой, предложенной Р. Sigmund [4], скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов) имела значение  $10^{12}$ - $10^{13}$  К/с.

Изучение микроструктуры поверхности образцов было выполнено с применением атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-206 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки LEO-1455 VP. Смачиваемость дистиллированной водой поверхности структур пленка/стеклянная подложка, полученных методом ОПАСИ, определялась по величине равновесного краевого угла смачивания (РКУС), который измерялся методом покоящейся капли. Объем капли составлял 9.3 мкл. Погрешность измерения РКУС составила  $\sim 1\%$  [5].

### Результаты и их обсуждение

Экспериментально измеренные значения шероховатости поверхности и краевых углов смачивания пленок сплава Al – 1.0 ат.% Cr в зависимости от режима и времени осаждения приведены в таблице 1. Поверхность исходной стеклянной подложки характеризовалась мелко-элементной морфологией со средней арифметической шероховатостью ( $R_a$ ) 2.5 нм. После нанесения покрытия топография поверхности заметно меняется. Получено, что нанесение пленки Al-Cr в течение трех часов приводит к увеличению шероховатости исходной стеклянной подложки в 3.5 раза (табл. 1). При этом, согласно данным РЭМ, на поверхности пленки присутствуют каплеобразные структуры – фракция материала осаждаемого покрытия (рис. 1).

Таблица 1. Шероховатость и равновесные краевые углы смачивания дистиллированной водой поверхности пленок Al-1.0 ат.% Cr/стекло

	Материал				
	стекло	Al-1.0 ат.% Cr/стекло			
U, кВ	-	0	0	0	3
t, ч	-	3	6	9	10
d, нм	-	20	35	50	
$R_a$ , нм	2.5	8.9	18.5	21.6	19.8
$\theta$ , град	22.0	60.9	74.4	79.8	68.7

Установлено, что увеличение времени нанесения покрытия в беспотенциальном режиме приводит к увеличению шероховатости его поверхности (см. табл. 1). По данным РЭМ (рис. 1) при времени нанесения покрытия  $t=3$  ч средний измеренный размер микрокапельной фракции изменяется в диапазоне 0.2 – 0.5 мкм; при  $t=6$  ч – в диапазоне 0.2 – 1.1 мкм; при  $t=9$  ч – в диапазоне от 0.4 до 1.6 мкм. При этом средняя измеренная высота пикообразных элементов морфологии поверхности, согласно АСМ-изображениям, при времени нанесения 3 ч составляет до 50 нм, при 6 и 9 ч  $\sim 110$  нм, снижаясь до  $\sim 80$  нм, когда плен-

ки были осаждены в течение 10 ч при  $U=3$  кВ, рис. 2.

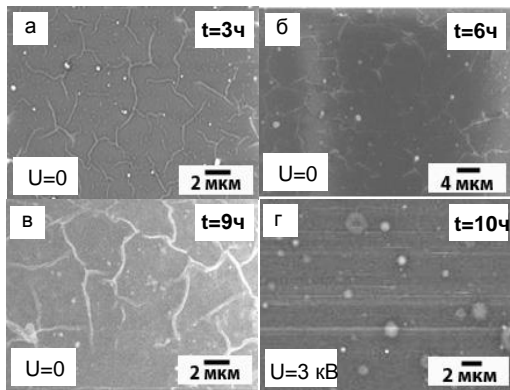


Рис. 1. РЭМ – изображения поверхности пленки Al-1.0 ат.% Cr/стекло в зависимости от режима и времени осаждения покрытия

Отметим, что при ускоряющем потенциале  $U=3$  кВ (время нанесения 10 ч) мы получили значение шероховатости 19.8 нм, соизмеримое с данными  $R_a$  для пленок того же состава, нанесенных в течение 6 и 9 часов при отсутствии ускоряющего потенциала. Микрокапельные фракции осаждаемого покрытия при данном режиме формирования пленки оказались самыми крупными и «частыми» по сравнению с аналогичными структурами, полученными в беспотенциальном режиме: их средний измеренный размер составляет 0.2-1.9 мкм, однако встречается и капельная фракция значительно большего размера ~ 2.9 мкм.

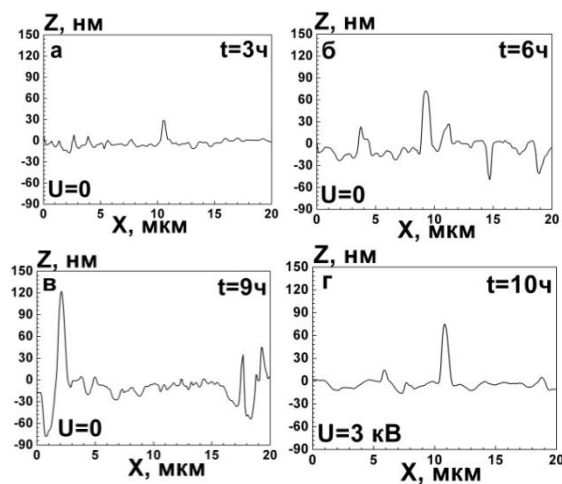


Рис. 2. Типичные АСМ - профили сечения поверхности пленок Al-1.0 ат.% Cr/стекло в зависимости от режима и времени осаждения покрытия

Шероховатость поверхности является ключевым фактором, определяющим качество поверхности изделия, и влияет на характер смачивания покрытия. Рисунок 3а наглядно демонстрирует зависимость шероховатости поверхности от времени нанесения пленки при разных режимах. Учитывая скорость осаждения покрытий, толщина пленки, нанесенной в беспотенциальном режиме,

изменяется от 20 нм (при  $t=3$  ч) до 50 нм (при  $t=9$  ч). Определение точного значения толщины пленки, полученной при  $U=3$  кВ, требует дополнительных измерений.

В ходе проведенных исследований мы установили, что нанесение пленки Al-1.0 ат.% Cr при  $U=0$  на стекло при изменении времени нанесения покрытия от 3 до 9 часов, когда шероховатость ее поверхности увеличивается от 8.9 нм до 21.6 нм, сопровождается увеличением значения краевого угла  $\theta$  от  $60.9^\circ$  до  $79.8^\circ$  (рис. 3б). При  $U=3$  кВ величина РКУС составила  $68.7^\circ$  при величине шероховатости поверхности пленки 19.8 нм.

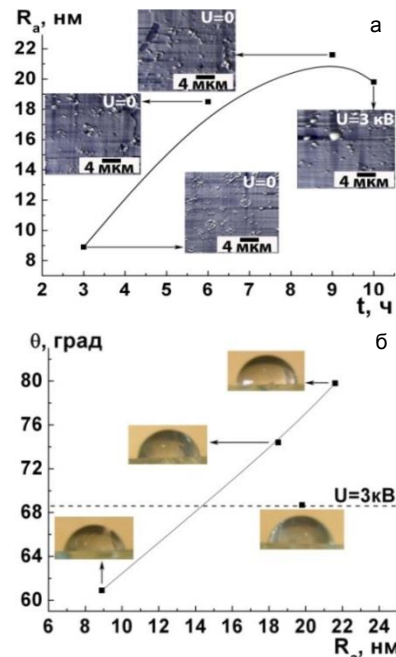


Рис. 3. Зависимости шероховатости поверхности (с соответствующими 2D АСМ-изображениями) от времени нанесения покрытия (а) и РКУС от шероховатости поверхности с соответствующими изображениями каплей (б), полученные для пленок Al-1.0 ат.% Cr/стекло при  $U=0$  и  $U=3$  кВ

Таким образом, обнаружено, что все исследованные пленки сплава Al-Cr обладают гидрофильными свойствами. Несмотря на то, что значения шероховатости при нанесении пленки в беспотенциальном режиме в течение 9 ч и при  $U=3$  кВ ( $t=10$  ч) оказались близки, тем не менее степень гидрофильности образца, полученного при наличии ускоряющего напряжения, оказалась выше. Установлено, что величина РКУС растет с увеличением шероховатости поверхности пленок. Такое поведение капли воды на поверхности образца указанного состава свидетельствует о гетерогенном режиме смачивания и может быть объяснено в рамках модели Касси – Бакстера [6, 7]:

$$\cos \theta_{\text{ш}} = -1 + \phi_s (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где  $\phi_s$  – доля поверхности образца, контактирующей с каплей,  $\theta$  – угол смачивания идеально гладкой поверхности того же материала.

Согласно уравнению (1) для гидрофильной поверхности увеличение измеряемого РКУС при

одном и том же химическом составе материала поверхности наблюдается при снижении доли смачиваемой площади. Последнее обусловлено тем, что жидкость расположена на своеобразной воздушной подушке, создаваемой пузырьками воздуха внутри полостей рельефа изучаемой поверхности, рис. 2.

Покрытие Al-Cr в настоящей работе наносилось на стекло с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Данный источник создает плазму вакуумного электродугowego разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов. Нейтральный поток, кроме атомов напыляемого металла, содержит и микрокапельную фракцию, размер и плотность которой зависит от режима и времени осаждения покрытия, как свидетельствуют РЭМ изображения на рис. 1.

Исследования свойств поверхности тонких пленок, полученных методом ОПАСИ, в зависимости от условий их формирования были ранее проведены нами для системы Al-Fe/стекло [8]. Пленки сплава Al – Fe, полученные в беспотенциальном режиме, также обладают гидрофильными свойствами. Однако приложение потенциала при осаждении пленок Al-Fe, в отличие от пленок Al-Cr, приводит к росту степени их гидрофобности, когда значение РКУС приближается к 90°. Для пленок сплава Al-Fe, полученных при  $U=0$ , с увеличением времени нанесения покрытия значение шероховатости поверхности и значение краевого угла смачивания уменьшаются, а для пленок Al-Fe, полученных при  $U=3$  кВ, увеличение времени нанесения пленки приводит к согласованному росту шероховатости и краевого угла смачивания. При имеющихся различиях в результатах, полученных для двух групп образцов, влияние топографии на смачиваемость поверхности пленок сплава Al – 1.5 ат. % Fe, как и для пленок сплава Al-1.0 ат. % Cr, указывает на гетерогенный режим смачивания образцов.

### Заключение

Покрытия сплава Al - 1.0 ат. % Cr, осажденные на стекло с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы, согласно данным, полученным методом РЭМ,

содержат микрокапельную фракцию осаждаемого покрытия, размер и плотность которой зависит от режима и времени нанесения покрытий. При помощи АСМ и метода покоящейся капли обнаружено, что рост шероховатости поверхности образцов приводит к увеличению угла смачивания  $\theta$  в интервале 60.9-79.8°, что свидетельствует о гетерогенном характере смачивания (модель Касси-Бакстера).

Данные результаты демонстрируют возможность управления свойствами (шероховатостью и смачиваемостью) поверхности структур пленок сплава Al-Cr/стеклянная подложка путем контроля режима формирования покрытий при гиперскоростной кристаллизации металлических пленок, полученных ионно – асистируемым осаждением.

Работа частично финансировалась в рамках ГПНИ на 2016-2020 г. „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“ (подпрограмма „Материаловедение и технологии материалов“, (задание 1.40, № договора 798)). Авторы благодарны ведущему инженеру Гусаковой С.В. (Межвузовский центр обслуживания научных исследований, БГУ) за помощь при проведении экспериментов с использованием РЭМ.

### Список литературы

1. Кривокозов В.П., Сочугев Н.С., Соловьев А.А. Плазменные покрытия (свойства и применение). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 136 с.
2. Rau U., Schock H.W. // Series on Photo-conversion of Solar Energy. 2001. V. 1. P. 277-345.
3. Ташлыков И.С., Белый И.М. Патент РБ № 2324. 1 С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Оpubл. 1999. офиц. бюл. гос. пат. ведом. 1999. №1. С.30.
4. Sigmund P. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 3. P. 169–171.
5. Ташлыков И.С., Барайшук С.М. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. №1. С. 30-35.
6. Baxter S., Cassie A.B.D. J. // Text.Inst. 1945. V. 36. P. 67-90.
7. Muracami D, Jinnai H., Takahara A. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 2061-2067.
8. Яковенко Ю.С. // Физика конденсированного состояния: материалы XXIII респуб. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов. Гродно. 2017. С.119-121.

## SYNTHESIS OF Al-Cr/GLASS FILMS BY SELF ION-ASSISTED DEPOSITION AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

I.I. Tashlykova-Bushkevich<sup>1</sup>), Yu.S. Yakovenko<sup>2</sup>), I.A. Bushkevich<sup>3</sup>), O.G. Bobrovich<sup>4</sup>)

<sup>1</sup>Belarusian State university of informatics and radioelectronics,  
6 P. Brovki str., 220013 Minsk, Belarus, iya.itb@bsuir.by

<sup>2</sup>M. Tank Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., 220050 Minsk

<sup>3</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Belarusian State Technological University, 13a Sverdlova str., 220050 Minsk, Belarus

Microstructure and wettability of Al-1.0 at. % Cr alloy films deposited on glass by self-ion assisted deposition method have been investigated by atomic force microscopy, scanning electron microscopy and sessile drop method. The microdroplet fraction of deposited alloy was found on the sample surface, the average fraction size varies from 0.2  $\mu\text{m}$  to 1.9  $\mu\text{m}$  depending on processing conditions. All of the Al-Cr alloy films possess hydrophilic properties. The mechanism of heterogeneous wetting regime for Al-Cr films is discussed concerning the fact that an increase of film surface roughness results in a decrease of the degree of film hydrophilicity.