

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СМАЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА НАНОМЕТРОВЫХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ

И. И. Ташлыкова-Бушкевич¹, И. А. Столяр²

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

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Беларусь,
e-mail: uyluana@gmail.com*

Исследовано влияние морфологии поверхности на смачивающие свойства нанометровых пленок алюминия и бинарных сплавов Al–Me (Me = Mn; Fe, Ni) на стеклянных подложках методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и покоящейся капли. Пленки синтезированы методом осаждения при ассистировании собственными ионами при ускоряющем напряжении $U = 3$ кВ. Путем измерения набора дискретных параметров шероховатости, дополненных параметрами-безразмерными комплексами и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности были определены общие закономерности

структурно-морфологических особенностей покрытий. В рамках модели бигауссовой поверхности установлена роль топографических характеристик при управлении смачиванием пленок. Обсуждены механизмы гомогенного (режим Дерягина–Венцеля), гетерогенного (режим Касси–Бакстера) и смешанного (гибридный режим Касси–Венцеля) смачивания пленок дистиллированной водой с краевыми углами контакта в интервале 70° – 80° .

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение; сканирующая зондовая микроскопия; бигауссовая поверхность; смачиваемость; сплавы Al–Fe.

SURFACE MORPHOLOGY AND WETTING PROPERTIES OF NANOMETER-THICK FILMS OF ALUMINUM ALLOYS AFTER ION-ASSISTED DEPOSITION

I. I. Tashlykova-Bushkevich¹, I. A. Stoliar²

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

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

The influence of surface morphology on wetting properties of nanometer-thick films of aluminium and Al-Me (Me = Mn; Fe, Ni) alloys on glass substrates has been investigated by scanning probe microscopy (SPM) and sessile drop method. The films were synthesized by ion-assisted deposition at accelerating voltage $U = 3$ kV. By measuring a set of discrete roughness parameters, supplemented with dimensionless parameter complexes and a parameter-function of the probability density function of heights of protrusions/depressions of the nanorelief surface, the general patterns of structural and morphological features of the coatings were determined. The role of topographic characteristics in controlling film wetting was established within the framework of the bi-Gaussian surface model. The mechanisms of homogeneous (Deryagin-Venzel mode), heterogeneous (Cassie-Baxter mode), and mixed (hybrid Cassie-Venzel mode) wetting of films with distilled water with edge contact angles in the range of 70° – 80° have been discussed.

Key words: ion-assisted deposition; scanning probe microscopy; bi-Gaussian surface; wettability; Al–Fe alloys.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование и изучение свойств тонкопленочных наноструктур, осажденных на диэлектрические подложки ионно-лучевыми методами, представляют особый интерес при создании материалов для нано-, микро- и оптоэлектроники, а также фотоэнергетики. В последнее время ионно-лучевая модификация широко используется для синтеза пленок из алюминиевых сплавов [1], свойства которых зависят как от метода осаждения, природы подложки, так и химического состава, и морфологии поверхности. В связи с этим одним из актуальных направлений исследований является разработка научных основ инженерии поверхности покрытий на основе алюминия, включая оптические пленки, что позволит управлять характеристиками поверхности материалов и, следовательно, их физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Ранее в рамках профильного и топографического подходов для аналитического анализа СЗМ-изображений металлических пленок на стекле нами был предложен набор дискретных параметров шероховатости, дополненных безразмерными параметрами-комплексам и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности [2], что позволило в том числе выявить влияние исходного рельефа подложки на параметры неоднородностей поверхности пленок. Были определены количественные соотношения, связывающие микрогеометрию поверхности пленок сплавов алюминия с условиями их осаждения, а также рассмотрено влияние начальных стадий роста покрытий на их морфологию. Позднее в работе [3] впервые была использована модель бигауссовой поверхности [4] при анализе структурообразования нанометровых пленок сплава Al–Fe на различных стадиях роста. Настоящая работа представляет продолжение изучения структурно-морфологических особенностей металлических пленок с использованием модели бигауссовой поверхности. Цель данного исследования состоит в том, чтобы изучить влияние морфологии поверхности на смачивающие свойства нанометровых пленок алюминия и сплавов Al–Me (Me = Mn; Fe, Ni) на стеклянных подложках, полученных методом осаждения при ассистировании собственными ионами (ОПАСИ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Металлические покрытия на подложках из силикатного стекла изготавливались с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы, в которой положительные ионы и нейтральная фракция генерируются из электродов. В качестве электродов были использованы образцы из Al (99,995%) и бинарных сплавов Al–2,1 ат.% Mn, Al–1,5 ат.% Fe и Al–1,4 ат.% Ni. Подробно метод ОПАСИ описан в [3]. Скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов атомных столкновений) была 10^{12} – 10^{13} К/с [3]. В режиме ионно-ассистированного осаждения при ускоряющем напряжении между источником и мишенью $U=3$ кВ время нанесения пленок составило 6 ч (сплавы Al–Fe и Al–Ni), 9,1 ч (сплав Al–Mn) и 10 ч (Al и сплав Al–Fe). Скорость осаждения металла была 0,1–0,2 нм/мин. Толщина пленок в среднем составила 50 нм (6 ч), 80 нм (9,1 ч) и 90 нм (10 ч).

Поверхностный нанорельеф пленок с помощью СЗМ исследовался на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 с зондами марки CSC-38 и управляющим программным обеспечением SurfaceScan. Изображения размером 20×20 мкм были обработаны в программах SurfaceXplorer и SurfaceView (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Набор из 10 дискретных параметров шероховатости включал амплитудные параметры (R_a , R_q , R_{sk} , R_{ku} , R_{10z} , R_v , R_t , R_z) и шаговые параметры (S_m и S). Дополнительно в рамках методологии, изложенной в [2, 3], был вычислен ряд дискретных параметров – безразмерных комплексов: параметр относительного расположения средней линии по высоте шероховатого слоя $\mu = R_v/R_t$, параметр соотношения шаговых параметров $\psi = S/S_m$, характеризующий ширину спектра профиля, и гибридный параметр $k = R_{10z}/S$, описывающий форму неровностей профиля нанорельефа. Погрешность измерения дискретных параметров шероховатости составила 5–15%. Статистическая обработка поверхностного рельефа пленок включала аппроксимацию графиков функции плотности вероятности ординат (высот выступов/впадин) профиля $f(z)$ функцией Гаусса, а также составной негауссовой функцией – двойной функцией Гаусса с общим центральным значением. Для определения равновесного краевого угла смачивания (РКУС) использовали метод покоящейся капли. При измерении

смачиваемости пленок объем капли дистиллированной воды был 9,3 мкл, время стабилизации – 60 с. Погрешность измерения θ не превышала 5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В режиме ионно-ассистированного осаждения Al и сплавов Al–Me формируются тонкопленочные наноструктуры с развитым микрорельефом. В рельефе покрытий отсутствуют доминирующие периодические структуры одного масштаба. Аналитический анализ СЗМ-изображений субмикронной конусообразной морфологии системы металлическая пленка/стекло позволил определить поперечные и продольные характеристики геометрии поверхности пленок, включая параметры-безразмерные комплексы, представленные в табл. Наблюдается рост шероховатости пленок при увеличении времени осаждения, достигающей следующих максимальных значений: $R_a = 38,52$ нм и $R_q = 58,33$ нм для пленки толщиной 90 нм из сплава Al–Fe. Вид выборочного линейного уравнения регрессии $R_q = 1,25R_a + 1,56$ (коэффициент корреляции COD (R^2) = 1,0) отличается от известного соотношения для гауссовской случайной поверхности наличием свободного члена.

Ненулевые значения асимметричности R_{sk} и то, что островершинность R_{ku} рельефа пленок выше трех, также свидетельствуют о том, что поверхность пленок отклоняется от гауссовой поверхности с симметричным распределением высот/впадин ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$). Обнаружено, что численные значения коэффициента эксцесса R_{ku} и коэффициента асимметрии R_{sk} удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью вида $y = ax + b$ с коэффициентом корреляции COD (R^2) = 0,79, где коэффициенты $a = 8,25 \pm 1,15$ и $b = 1,94 \pm 0,56$. Профиль поверхности пленки толщиной 50 нм из сплава Al–Ni с отрицательным коэффициентом асимметрии ($R_{sk} = -0,80$) имеет глубокие впадины в сравнительно гладких плато ($R_a = 17,09$ нм), в то время как частотные распределения высот/впадин остальных образцов характеризуются положительной асимметрией, т.е. высокими неровностями при неглубоких впадинах. Параметр островершинности пленок R_{ku} изменяется в интервале от 7 до 16 и, следовательно, частотные распределения имеют острый пик из-за наибольшего сосредоточения структурных элементов вблизи средней линии профиля. Таким образом, можно заключить, что процесс формирования остроконечных выступов в режиме ионно-ассистированного осаждения преобладает над сглаживанием крупных пиков, приводя к формированию субмикронной конусообразной морфологии с преобладанием выступов (пиков) относительно небольшой высоты.

Значения параметров, описывающих морфологию, шероховатость и смачиваемость стеклянной подложки и пленок алюминия и сплавов Al–Me, осажденных на стекло

Образец	t , ч	R_a , нм	R_q/R_a	R_{sk}	R_{ku}	μ	ψ	$k, 10^{-2}$	σ_1/σ_2	σ	$\theta, ^\circ$
Стекло	–	0,17	1,29	–0,40	4,03	0,63	1,23	0,04	2,86	0,17	22,0
Al	10,0	31,51	1,63	1,72	10,11	0,42	1,23	2,14	1,88	22,0	73,20
Al–Mn	9,1	23,87	1,67	2,76	15,64	0,38	1,27	3,19	1,46	15,95	74,40
Al–Fe	6,0	23,42	1,58	2,27	12,28	0,39	2,23	1,73	2,52	19,05	78,20
Al–Fe	10,0	38,52	1,51	2,07	11,45	0,44	1,33	3,60	1,14	34,82	81,90
Al–Ni	6,0	17,09	1,80	–0,80	7,35	0,41	1,28	2,13	2,08	15,77	81,30

Из определенных в работе комплексных параметров шероховатости параметр μ , равный отношению наибольшей глубины впадины профиля к его общей высоте, позволяет оценить расположение средней линии профиля относительно высоты шероховатого поверхностного слоя, в котором происходит изменение рельефа поверхности. Получено, что для пленок Al и сплавов Al–Me значения $\mu < 0,5$. Это соответствует поверхности с расположением материала преимущественно в нижних участках шероховатого слоя и редкими высокими выступами в отличие от случая симметричного профиля, когда $\mu \rightarrow 0,5$. Обозначенные особенности экспериментальных профилей хорошо согласуются с численными значениями параметра асимметричности R_{sk} , см. табл.

Представляет интерес сравнение измеренных значений безразмерного комплексного параметра ψ для пленок и стеклянной подложки. Выявлено влияние исходного рельефа стекла-подложки на продольные параметры структурных неоднородностей поверхности пленок. Расхождение между значениями этого параметра в случае легирования алюминия зависит от времени осаждения покрытий и указывает на взаимосвязь шаговых параметров шероховатости. Максимальное значение параметра ψ равное 2,23 обнаружено у пленки толщиной 50 нм из сплава Al–Fe: величина параметра в 1,8 раз выше, чем ψ алюминиевой пленки и подложки из стекла ($\psi = 1,23$).

Найдено, что гибридный параметр k , связывающий пространственную неоднородность и форму нанорельефа, в общем случае нелинейно и немонотонно изменяется в зависимости от шероховатости пленок. Для сплавов отмечается общая закономерность увеличения k с ростом толщины пленки, что, по-видимому, связано с присутствием частиц микрокапельной фракции на поверхности покрытия [2, 3], размер и плотность которых зависят от времени осаждения. Наибольшие значения определены для пленок сплавов толщиной 80 нм ($3,19 \cdot 10^{-2}$, сплав Al–Mn) и 90 нм ($3,60 \cdot 10^{-2}$, сплав Al–Fe) при том, что соответствующие амплитудные значения их шероховатости напротив различаются в 1,6 раз. Наименьшая величина параметра k определена у пленки толщиной 50 нм из сплава Al–Fe, характеризующейся максимальным значением параметра ψ , что объясняется относительно большим средним шагом микронеровностей по вершинам выступов S при малой толщине покрытия.

Установлено, что при изменении состава сплавов Al–Me, а также в зависимости от условий ионно-ассистированного осаждения степень гидрофильности пленок изменяется. Нанесение покрытия в потенциальном режиме значительно понижает степень гидрофильности поверхности стеклянной подложки ($\theta = 22,0^\circ$). Однако для пленок толщиной 50 нм (сплав Al–Fe) и 80 нм (сплав Al–Mn) сглаживание рельефа при легировании алюминия марганцем и железом не изменяет РКУС в пределах погрешности измерений, см. табл., в то время как в случае легирования никелем смачиваемость ухудшается и θ возрастает на 11 % для пленки толщиной 50 нм до $81,30^\circ$. Рост времени осаждения покрытия из сплава Al–Fe с 6 до 10 ч приводит к формированию пленки толщиной 90 нм с наибольшими значениями шероховатости, дисперсии ($\sigma = 34,82$) и РКУС, равным $81,90^\circ$.

Выполненный выше анализ амплитудных и комплексных параметров свидетельствует о том, что топография реальных рельефов пленок Al и его сплавов Al–Me отличается от нормальной (гауссовой) модели. Поэтому в работе применены модельные представления бигауссовой поверхности [4] для установления роли топографических характеристик при управлении смачивающими свойствами покрытий. В табл.

приведены полученные при аппроксимации $f(z)$ отношения дисперсий σ_1/σ_2 на левом и правом плечах распределения. В рамках указанного подхода поверхность пленок, полученных методом ОПАСИ, представляется в виде суперпозиции двух компонент рельефа, имеющих различные значения шероховатости. «Верхняя» гауссовая функция соответствует выступам, имеет повышенную шероховатость и усечена на некоторой высоте «нижней» гауссианой, описывающей равнинные участки. Возможность связать таким образом геометрические особенности нанорельефа пленок как с режимами осаждения, так и со смачиваемостью их поверхности на различных стадиях роста впервые была продемонстрирована нами при исследовании нанометровых пленок сплава Al–Fe [3]. Например, степень смачивания пленок сплава Al–Fe толщиной 50 нм (ψ максимально, k минимально, $R_a = 23$ нм) можно объяснить, рассматривая характеристики верхней гауссовой компоненты: в процессе ионно-ассистированного осаждения с увеличением среднего шага местных выступов расстояние между вершинами и продольные размеры пиков растут, а высота снижается. Поскольку в беспотенциальном режиме пленки сплава толщиной 25 и 50 нм, имея R_a в среднем 22 нм, характеризуются меньшим на 50 % углом РКУС ($\theta = 52^\circ$) [3], скачкообразный рост степени гидрофобности пленки сплава Al–Fe после облучения собственными ионами, по-видимому, обусловлен увеличением размеров и, следовательно, площади участков нанорельефа, не заполненных водой.

Таким образом, получено, что гидрофильное поведение пленок из Al толщиной 90 нм, а также пленок сплавов Al–Me толщиной 50–80 нм описывается гомогенным режимом смачивания Дерягина–Венцеля. Верхняя и нижняя компоненты рельефа (распределение высот шероховатости для каждой является гауссовым) находятся в состоянии Венцеля и смачиваются водой. Обнаружен морфологический переход к гауссовой поверхности при достижении пленкой сплава Al–Fe толщины 90 нм. При возрастании амплитуды шероховатости рельефа степень отклонения частотного распределения высот/впадин неровностей от нормального становится минимальной ($\sigma_1/\sigma_2 = 1,14$). Гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности сохраняется: площадь контакта капли воды с поверхностью пленки и, следовательно, краевой угол смачивания практически не изменяются по сравнению с пленкой толщиной 50 нм, так как θ увеличивается всего на 5 %. Это позволяет сделать вывод, что нижняя компонента рельефа поверхности пленки сплава находится в метастабильном состоянии Касси, и ее неровности служат ловушками для воздуха. Верхняя компонента рельефа поверхности, наоборот, находится в состоянии Венцеля, и, следовательно, конусообразные вершины смачиваются водой. Это приводит к смешанному смачиванию – гибридно-му состоянию Касси-Венцеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены морфологические особенности и поведение смачивания пленок Al и его сплавов Al–Me на диэлектрической подложке из стекла. Структура поверхности системы пленка/стекло изучена в нанометровом масштабе методом СЗМ. Для обеспечения высокой точности аппроксимации моделирование шероховатых негауссовых поверхностей выполнено с помощью двойной функции Гаусса. При определении смачиваемости образцов применена методика измерения РКУС. Установлено, что субмикронная конусообразная морфология и смачивающие свойства пленок толщиной менее 100 нм тесно связаны. Описание покрытий в рамках модели бигауссовой поверхности позволило выявить общие закономерности формирования элементов

наноструктуры пленок и их влияние на гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности, а также режимы смачивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (2016–2020 гг., подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.40, № ГР 20161123).

Авторы благодарны 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шугуров, А.Р. Механизмы возникновения напряжений в тонких пленках и покрытиях / А. Р. Шугуров, А. В. Панин // Журн. тех. физики. – 2020. – Т. 90, № 12. – Р. 1971–1994.
2. Ташлыкова-Бушкевич, И. И. Нанорельеф поверхности тонких пленок сплавов Al–Mn и Al–Ni при ионно-ассистированном осаждении на стекло / И. И. Ташлыкова-Бушкевич, И. А. Столяр // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2023. - № 3. – С. 23–39.
3. Ташлыкова-Бушкевич И. И. Формирование субмикронной конусообразной морфологии поверхности нанометровых пленок сплава Al–Fe при различных условиях ионно-ассистированного осаждения на стекло / И. И. Ташлыкова-Бушкевич // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2024. – № 3. – С. 88–104.
4. Hu, S. Bi-Gaussian stratified wetting model on rough surfaces / S. Hu [et al.] // Langmuir. – 2019. – Vol. 35, № 17. – Р. 5967–5974.