

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фотофизические свойства в водных растворах синтезированного в РЦПЧ БГУ нового мероцианинового красителя, который является модификацией синтезированного ранее бензотиазольного красителя транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлорат (ДМАСЕБТ) – аналог флуоресцентного зонда тиофлавина Т для обнаружения амилоидных фибрилл с улучшенными спектральными свойствами. Установлено, что краситель, модифицированный путем замещения этилового окончания масляной кислотой, в водных растворах стал склонен к образованию агрегатов, что не было отмечено у исходного красителя ДМАСЭБТ. При этом фотофизические свойства мономеров нового красителя в воде в значительной степени совпадают с таковыми для красителя ДМАСЭБТ.

Разработаны наноконплексы УДА с новым мероцианиновым красителем и исследованы их фотофизические свойства в водных растворах. Отсутствие агрегации мероцианинового красителя в комплексе с УДА по сравнению с исходным красителем, а также увеличение на порядок длительности затухания флуоресценции свидетельствуют об их конплексообразовании

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Nanodiamonds for bioapplications – specific targeting strategies / D. Terada [et. al.] // BBA – General Subjects – 2020. – Vol. 1864. – P. 129354.
2. Effect of substituents on tict rate in thioflavin t based fluorescent molecular rotors / V. Stsiapura [et.al.] // Int. Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, №. 3-4. – P. 1940046
3. Trans-2-[4-(dimethylamino) styryl]-3-ethyl-1, 3-benzothiazolium perchlorate-New fluorescent dye for testing of amyloid fibrils and study of their structure / A. I. Sulatskaya [et al.] // Dyes and Pigments. – 2018. – T. 157. – С. 385-395

ДИАГНОСТИКА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ Al-Fe/СТЕКЛО МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

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*

Методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и покоящейся капли проведено комплексное исследование морфологии и свойств тонкопленочных наноструктур системы Al–Fe/стекло, полученных с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы с электродами, изготовленными из сплава Al–1,5 ат. % Fe, в режимах пассивного и ионно-ассистируемого ($U = 3$ кВ) осаждения. Скорость нанесения покрытий составила 0,1–0,2 нм/мин. В рамках выполненного аналитического анализа СЗМ-изображений определены амплитудные и шаговые характеристики шероховатости образцов, а также параметры-безразмерные комплексы (ψ и k), позволяющие выявить, как степень неоднородности поверхности коррелирует с процессом формирования пленок. Показано, что в зависимости от ре-

жима и времени осаждения модификация наноструктуры пленок сопровождается изменением поперечных и латеральных размеров элементов рельефа. Рассмотрено влияние структурной неоднородности субмикронной конусообразной морфологии поверхности на особенности метастабильного гетерогенного смачивания пленок водой.

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

DIAGNOSTICS OF THIN FILM NANOSTRUCTURES OF Al-Fe/GLASS SYSTEM BY SCANNING PROBE MICROSCOPY

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)*

Complex study of morphology and properties of thin film nanostructures of Al–Fe/glass system produced using a resonance ion source of vacuum arc plasma with electrodes made from Al–1.5 at. % Fe alloy in passive and ion-assisted ($U = 3$ kV) deposition modes was performed by scanning probe microscopy (SPM) and sessile drop method. Coating deposition rate was of 0.1–0.2 nm/min. Amplitude and spatial characteristics of roughness of specimens, as well as parameters-dimensionless complexes (ψ and k) have been determined within the framework of carried out analytical analysis of SPM-images and allow to reveal how the degree of heterogeneity of surface correlates with the process of film formation. Depending on the mode and time of deposition, it is shown that the modification of the nanostructure of films is accompanied by a change in the transverse and lateral dimensions of the relief elements. The influence of structural heterogeneity of sub-micron cone-shaped surface morphology on features of metastable heterogeneous wetting of films by water is considered.

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

ВВЕДЕНИЕ

Практический и научный интерес к синтезированию оптических пленок металлов на диэлектрических подложках с помощью ионно-лучевых методов осаждения покрытий вызван перспективами их использования в устройствах современной электроники и солнечной фотоэнергетики [1]. Для модификации характеристик и управления физико-механическими свойствами тонкопленочных металлических покрытий требуется понимание влияния условий осаждения на структуру поверхности системы покрытие/подложка. В частности, при комплексном изучении морфологии и шероховатости пленок актуально применение статистического подхода, в рамках которого профиль поверхности представляется реализацией случайного процесса [2], описываемого функцией спектральной плотности, которая характеризует частотную структуру профиля. Интенсивно проводятся теоретические и экспериментальные исследования [3, 4], чтобы определить универсальный набор дискретных и интегральных параметров для информативного описания наноструктуры шероховатых поверхностей, включая нанорельеф, распределение неровностей по высоте и др.

Целью данной работы является выполнение профильного и топографического анализа тонких пленок сплава алюминия с железом на стеклянных подложках, полученных при пассивном осаждении и в условиях ионного ассистирования, используя резонансный ионный источник вакуумной электродуговой плазмы. В комплексе с методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) данные равновесного краевого угла смачивания (РКУС) поверхности пленок дистиллированной водой использованы для оценки состояния поверхности системы покрытие/подложка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Металлическое покрытие (сплав Al–1,5 ат. % Fe) осаждалось на стеклянные подложки с применением вакуумного резонансного плазменно-дугового источника (вакуум 10^{-2} Па) [5], одновременно генерирующего нейтральный поток атомов и поток ионов осаждаемого сплава в двух режимах. При отсутствии ускоряющего потенциала (режим пассивного осаждения) время нанесения покрытия составляло 3 и 6 ч, а при ускоряющем напряжении $U = 3$ кВ (режим ионно-ассистируемого осаждения) – 6 и 10 ч. Скорость осаждения покрытий была $\sim 0,1\text{--}0,2$ нм/мин. В соответствии с методикой, предложенной Р. Sigmund [6], скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов атомных столкновений) была $10^{12}\text{--}10^{13}$ К/с.

Морфология и топография, включая шероховатость, поверхности тонкопленочных наноструктур исследовались методом СЗМ на атомно-силовом микроскопе NT-206 с зондами CSC-38 в контактном режиме на воздухе. Для каждого образца, используя программу SurfaceXplorer, был выполнен анализ не менее 7 площадок размером 20×20 мкм². Значение среднеарифметической шероховатости R_a определялось усреднением полученных данных. Затем отбиралась типичная площадка, для которой был выполнен дальнейший аналитический анализ СЗМ-изображения с использованием набора 7 дискретных параметров шероховатости: среднеарифметическая шероховатость R_a , среднеквадратичная шероховатость R_q , высота неровностей профиля по десяти точкам R_{10z} , асимметричность R_{sk} и островершинность R_{ku} (амплитудные параметры), а также среднее значение шага между выступами профиля S и средний шаг неровностей профиля S_m (шаговые параметры). Дополнительно определялись параметры-безразмерные комплексы: соотношение шаговых параметров профиля $\psi = S / S_m$ [7] и исследовательский гибридный коэффициент $k = R_{10z} / S$ [4], зависящий от амплитуды и шага шероховатости нанорельефа. Алгоритм расчета гибридного коэффициента k описан в [4]. Цифровая обработка полигонов частот, определенных для ординат профиля, была выполнена, чтобы сравнить экспериментальные результаты с теоретической функцией плотности вероятности $f(z)$ распределения Гаусса, используя OriginPro. Погрешность измерения дискретных параметров шероховатости было около 5%.

Измерение смачиваемости поверхности системы Al–Fe/стекло проведено методом покоящейся капли. Объем капли был 9,3 мкл, время стабилизации – 60 с. Погрешность измерения РКУС θ не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методом СЗМ тонкопленочных наноструктур системы Al–Fe/стекло показало формирование субмикронной конусообразной морфологии. Изменяя условия нанесения сплава (время и режим осаждения) получены пленки различной тол-

щины с разными значениями шероховатости и РКУС. Результаты аналитического анализа полученных СЗМ данных приведены в табл., включая значения θ .

Значения параметров, описывающих морфологию, шероховатость и смачиваемость стеклянной подложки и пленок сплава Al–1,5 ат.% Fe, осажденных на стекло

Образец	t , ч	U , кВ	R_a , нм	R_q , нм	R_{sk}	R_{ku}	ψ	k , 10^{-2}	θ , °
Стекло	–	–	0,17	0,22	-0,40	4,03	1,23	0,04	22,0
Al–Fe	3,0	–	22,87	37,70	2,66	17,13	1,13	2,90	51,90
	6,0	–	21,11	40,92	4,05	30,69	1,26	6,10	51,60
	6,0	3,0	23,42	36,98	2,27	12,28	3,13	1,20	78,20
	10,0	3,0	38,52	58,33	2,07	11,45	1,33	3,20	81,90

Получено, что в режиме пассивного осаждения нейтрального потока атомов металла, генерируемого ионным источником без включения ускоряющего напряжения на держатель мишени, среднеарифметическая шероховатость остается практически неизменной, составляя в среднем около 22 нм, что в 129 раз выше R_a стеклянной подложки. В результате изменения режима осаждения, когда металлические пленки сплава осаждаются на стекло при ускоряющем потенциале на мишени в 3 кВ, наблюдается повышение среднеарифметической шероховатости, достигающей 38,52 нм после 10 ч нанесения в условиях ионного ассистирования.

Результирующие гистограммы распределения высот/впадин неровностей пленок сплава Al–Fe имеют ярко выраженный максимум и по форме близки к распределению Гаусса. Анализ гистограмм с использованием параметров асимметричности и островершинности позволяет оценить то, насколько точно экспериментальные гистограммы стеклянной подложки и пленок аппроксимируются функцией плотности вероятности $f(z)$ нормального распределения. Примером наименьшего отклонения распределения рельефа поверхности образца по высоте от нормального ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$) является стекло, см. табл. В то же время наблюдается асимметрия гистограмм пленок в области положительных значений z ($R_{sk} = 2,07$ – $4,05$), что свидетельствует о большем числе локальных максимумов относительно средней линии профиля поверхности по сравнению с гауссовым распределением. Следует также отметить, что при повышении R_{sk} параметр R_{ku} растет. Наибольшим эксцессом ($R_{ku} = 30,69$) характеризуется тонкая пленка, полученная после пассивного осаждения в течение 6 ч.

Значения краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности пленок, сформированных при ионно-ассистированном осаждении, достигают 80° и выше в отличие от пленок, осажденных при $U = 0$, для которых $\theta \approx 52^\circ$. Несмотря на то, что нанесение пленок сплава Al–Fe независимо от условий формирования снижает степень гидрофильности поверхности стеклянной подложки ($\theta = 22^\circ$), обнаружено, что в случае $U = 3$ кВ при времени осаждения 6 ч величина РКУС скачкообразно увеличивается на 52 % до $78,2^\circ$ по сравнению с пассивным осаждением без облучения, хотя увеличение шероховатости пленки незначительно и составляет 11 %.

На основании полученных результатов можно заключить, что использование только амплитудных параметров недостаточно, чтобы описать аperiodичность элементов наноструктуры пленок и исследовать влияние рельефа их поверхности на свойства системы Al–Fe/стекло. Корреляционная связь между параметрами R_a и R_q такова, что коэффициент пропорциональности колеблется в интервале 1,7–1,9 раз для пленок, нанесенных в условиях пассивного осаждения, снижаясь до значений

1,5–1,6 раз после ионно-ассистированного осаждения. В итоге для данной группы образцов при выборке $n = 4$ получено, что выборочный коэффициент регрессии равен 1,25, а вид выборочного линейного уравнения регрессии $R_q = 1,25R_a + 10,27$ (коэффициент корреляции Пирсона $r = 0,96$) отличается от известного соотношения для гауссовской случайной поверхности наличием свободного члена. Сравнение значений параметра ψ для поверхностей, осажденных при $U=0$ и 3 кВ, свидетельствует о том, что измеренные для пленок значения достаточно хорошо совпадают, находясь в интервале 1,26–1,33, и близки к значению $\psi = 1,23$ стеклянной подложки, за исключением пленок, нанесенных в течение 3 ч ($U = 0$) и 6 ч ($U = 3$ кВ). В первом случае в беспотенциальном режиме величина данного параметра, характеризующего соотношение шаговых параметров профиля, уменьшается на 11%, а во втором случае при ионном ассистировании возрастает значительно на 154%. Гибридный параметр k пленок немонотонно изменяется при росте их шероховатости. С увеличением длительности процесса осаждения, а значит, и толщины пленки, значение k повышается. В то же время при приложении ускоряющего потенциала величина k снижается. При том, что максимальное значение $k = 6,10 \cdot 10^{-2}$ соответствует случаю осаждения пленки в течение 6 ч при $U=0$, в режиме ионно-ассистированного нанесения сплава полученное тонкопленочное покрытие характеризуется напротив минимальным значением $k = 1,20$ ($t = 6$ ч при $U=3$ кВ). Увеличение значений обоих параметров R_a и k для пленки, осажденной 10 ч при $U = 3$ кВ, по-видимому, связано с образованием микрокапельной фракции осаждаемого сплава. Как известно, размер капель и их концентрация значительно влияют на шероховатость покрытия.

Выполненный аналитический анализ СЗМ-изображений поверхности системы Al–Fe/стекло и изучение смачивания пленок позволили определить продольные (шаговые) и поперечные (амплитудные/высотные) характеристики геометрии поверхности пленок, включая параметры-безразмерные комплексы, и выявить как эволюция наноструктуры поверхности влияет на ее смачиваемость при ионно-ассистированном нанесении покрытий. Обнаружено, что пленки с одинаковым R_a могут проявлять разные поверхностные свойства. Можно сделать вывод, что, если при увеличении среднего шага местных выступов, когда растет расстояние между вершинами соседних пиков, распределение неровностей по высоте сохраняется и их амплитуда изменяется незначительно, то степень гидрофобности тонкой пленки сплава Al–Fe возрастает. Однако, уменьшение среднего шага местных выступов вместе со снижением среднего шага неровностей профиля при «неизменном» частотном составе шероховатости не приводит к большему растеканию капли воды и закономерному снижению степени гидрофобности пленок, например, см. случай пассивного режима осаждения при $t = 6$ ч в табл. Характер зависимости РКУС от R_a указывает на метастабильный гетерогенный режим смачивания пленок сплава Al–Fe водой и описывается моделью Касси-Бакстера. По-видимому, это объясняет нелинейную связь между амплитудой неровностей поверхности и степенью ее смачиваемости, поскольку вода не заполняет все полости нанорельефа из-за наличия воздуха в углублениях. При этом закономерности изменения рельефа покрытий, обнаруженные при пассивном осаждении (см. изменение параметров ψ и k в табл.), свидетельствуют о том, что пленки находятся на разных этапах роста в зависимости от времени нанесения. Комбинация механизмов островкового и послойного роста пленок при $t = 6$ ч ($U = 0$) приводит к тому, что рост высоты островков происходит медленнее, чем увеличение продольно-

го размера. Рост контактного угла θ для конструкций Al-Fe/стекло, полученных методом ионно-ассистированного нанесения в условиях самооблучения и характеризующихся более однородным рельефом, может быть дополнительно обусловлен неоднородностью поверхностного оксидно-гидроксидного слоя, гетерогенные области которого имеют различный химический состав, так как при контакте водной капли с покрытием величина краевого угла смачивания зависит от концентрации ОН-групп на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эволюция субмикронной конусообразной морфологии тонких пленок сплава Al-Fe, осажденных на стекло при ассистировании собственными ионами и без ассистирования, изучена методами СЗМ и покоящейся капли. Сочетание обоих методов позволило, выполнив аналитический анализ СЗМ-изображений с использованием параметров шероховатости стандартов ИСО, а также дополнительных параметров-безразмерных комплексов, получить информацию о морфологии и топографии системы металлическое покрытие/подложка, численно оценить структурно-морфологические изменения в зависимости от условий осаждения и изучить влияние поверхностных неоднородностей на смачивающие свойства покрытий. Среднеарифметическая шероховатость пленок сплава Al-Fe изменяется в интервале от 21 до 39 нм. По сравнению с пассивным осаждением без облучения во всех случаях ионно-ассистируемого осаждения зарегистрировано формирование пленок с развитой топографией поверхности. При увеличении толщины пленки степень неоднородности рельефа снижается с уменьшением доли аномальных выступов на поверхности. В результате при $t = 10$ ч ($U = 3$ кВ) распределение рельефа имеет близкий к идеальному гауссовый характер. Рост шероховатости приводит к ухудшению смачиваемости пленок, что удовлетворительно описывается гетерогенным характером смачивания пленок водой. Обнаруженные в данной работе закономерности структурообразования пленок алюминия, легированных железом, могут быть использованы для управления свойствами тонкопленочных структур, в частности прогнозирования их смачиваемости.

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. Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review / S. O. Mbam [et al.] // Mater. Res. Express. – 2019. – V. 6, № 12. – P. 122001-1–122001-73.
2. Антонец, И. В. Гармонический анализ топографических АСМ-изображений наноразмерных глобулярных структур / И. В. Антонец, Е. А. Голубев, В. И. Щеглов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 6. – С. 85–93.
3. Афанасьева, Л. Е. Микротопография и микроструктура поверхности быстрорежущей стали после газолазерной резки / Л. Е. Афанасьева, В. В. Измайлов, М. В. Новоселова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 5. – С. 68–75.

4. 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. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2023. - № 3. [В печати]
5. Ташлыков, И. С. Способ нанесения покрытий. Патент РБ № 2324 / И. С. Ташлыков, И. М. Белый // Офиц. бюл. гос. пат. Ведомства Республики Беларусь. – 1999. – № 1. – С. 30.
6. Sigmund, P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids / P. Sigmund // Applied Physics Letters. – 1974. – Т. 25. – №. 3. – С. 169-171.
7. Измайлов, В. В. Топография поверхности стали после лазерного воздействия / В.В. Измайлов, Л. Е. Афанасьева, М. В. Новоселова // Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования. – 2020. – № 13. – С. 4–10.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Е. В. Телеш, Н. Д. Гутенко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: etelesh@bsuir.by*

Проведено исследование влияния энергии ионов меди и аргона на скорость нанесения, удельное объемное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления наноразмерных медных пленок. Установлено, что скорость нанесения снижалась при увеличении напряжения на диафрагме. У пленок, нанесенных на кремниевые подложки при $U_d > 50-60$ В, имел место резкий рост удельного объемного сопротивления. Наблюдалось монотонное снижение температурного коэффициента сопротивления при увеличении энергии ионов в пучке, что объясняется наличием диэлектрической прослойки на границах зерен меди.

Ключевые слова: ионный пучок; энергия ионов; медные пленки; электрофизические характеристики.

CHARACTERISTICS OF NANOSIZED COPPER FILMS PRODUCED BY DIRECT DEPOSITION FROM ION BEAMS

E. V. Telesh, N. D. Gutenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: E. V. Telesh (etelesh@bsuir.by)*

A study of the influence of the energy of copper and argon ions on the deposition rate, volume resistivity, and temperature coefficient of resistance of nanosized copper films was made. It was found that the deposition rate decreased with an increase of diaphragm voltage. Films deposited on silicon substrates at $U_d > 50-60$ V exhibited a sharp increase in volume resistivity. A monotonic decrease in the temperature coefficient of resistance was observed with an increase in the energy of ions in the beam, which is explained by the presence of a dielectric layer at the boundaries of copper grains.