

06.3

Осаждение прозрачных покрытий Al_2O_3 с экстремальными свойствами смачивания методом наносекундной лазерной абляции алюминия в фоновом кислороде

© А.А. Родионов^{1,2}, А.В. Мельник^{1,2}, В.С. Суляева³, Ю.Г. Шухов¹, М.М. Васильев^{1,2}, С.В. Старинский^{1,2}

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: alderad@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 30 июня 2023 г.

Принято к публикации 5 июля 2023 г.

Методом наносекундного лазерного осаждения в фоновом кислороде синтезированы прозрачные наноструктуры оксида алюминия с экстремальными свойствами смачивания. Проанализированы прозрачность и морфология образцов. Обнаружено немонотонное поведение коэффициента пропускания при варьировании давления фонового кислорода в диапазоне 20–140 Па, обусловленное различиями в кинетике разлета продуктов абляции. Исследована эволюция контактного угла смачивания от ~ 5 до $\sim 120^\circ$ при хранении покрытий на воздухе при нормальных условиях.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, тонкие пленки, оксид алюминия, лазерная абляция в фоновом газе.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56083.19596

Интерес к контролируемому изменению свойств смачиваемости, в особенности к получению супергидрофильных и супергидрофобных покрытий, существенно возрос за последние 20 лет [1]. Такие покрытия имеют широкую область применения: повышение эффективности сбора воды [2], антизапотевание [3], предотвращение обрастания поверхностей биоорганизмами [4], использование в биооборудовании, например снижение сопротивления катетеров, глазных линз и т. д. [5]. Особое внимание уделяется супергидрофобным или супергидрофильным покрытиям, обладающим высокой прозрачностью. Это может значительно расширить область их применения в солнечной энергетике, „умных“ окнах, объективах камер, оптоэлектронных приборах и т. п. [6]. В частности, сообщается о повышении износостойкости оптических приборов (при сохранении прозрачности) в результате лазерного осаждения на их поверхность наноструктур оксида алюминия [7].

Согласно уравнению Вензеля [8], морфология и поверхностная энергия определяют смачиваемость покрытий:

$$\cos \theta_{\text{rough}} = r \cos \theta,$$

где θ_{rough} — краевой угол смачивания, r — параметр шероховатости, θ — равновесный краевой угол чистой поверхности. Угол θ имеет сильную зависимость от состава поверхности, что накладывает ограничения на выбор исходного материала. Универсальным по отношению к выбору материалов является метод импульсной лазерной абляции, который обладает рядом принципиальных достоинств: высокая локальность и чистота получаемых пленок, вариативность по отношению к

составу фонового окружения. Лазерный синтез в газовой среде позволяет менять пористость осаждаемых наноструктур. Это в свою очередь позволяет управлять смачиваемостью покрытий [9], так как нанопористые структуры могут связывать –ОН-группы, в результате чего поверхность становится супергидрофильной [10].

Зачастую прозрачность и шероховатость являются взаимоисключающими характеристиками, так как с ростом шероховатости может повышаться рассеяние света. Настоящая работа посвящена подбору оптимальных параметров лазерного осаждения для получения прозрачных наноструктур с экстремальными свойствами смачивания на примере оксида алюминия. Исследовано влияние давления фонового газа на прозрачность, морфологию и смачиваемость наноструктур оксида алюминия.

Синтез наноструктур Al_2O_3 проводился методом наносекундной лазерной абляции алюминия в атмосфере фонового кислорода. В ходе экспериментов варьировались давление кислорода (20–140 Па) и число лазерных импульсов (20 000–60 000). Анализ полученных наноструктур проводился методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп JEOL JSM-6700F) и спектrophотометрии (спектрофотометр СФ-2000). Откачку вакуумной камеры до давлений $P \sim 10^{-4}$ Па (вакуумметр Мерадат-ВИТ-19ИТ (-ВИТ19ИТ2)) обеспечивала безмасляная система на базе форвакуумного (ANEST IWATA Corporation ISP-500C) и турбомолекулярного (KYKY FF-200/1300E) насосов. Конструкция камеры позволяла осуществлять контролируемый напуск фонового газа (применялся двухканальный регулятор расхода газа УФПГС-2). Угол между мишенью

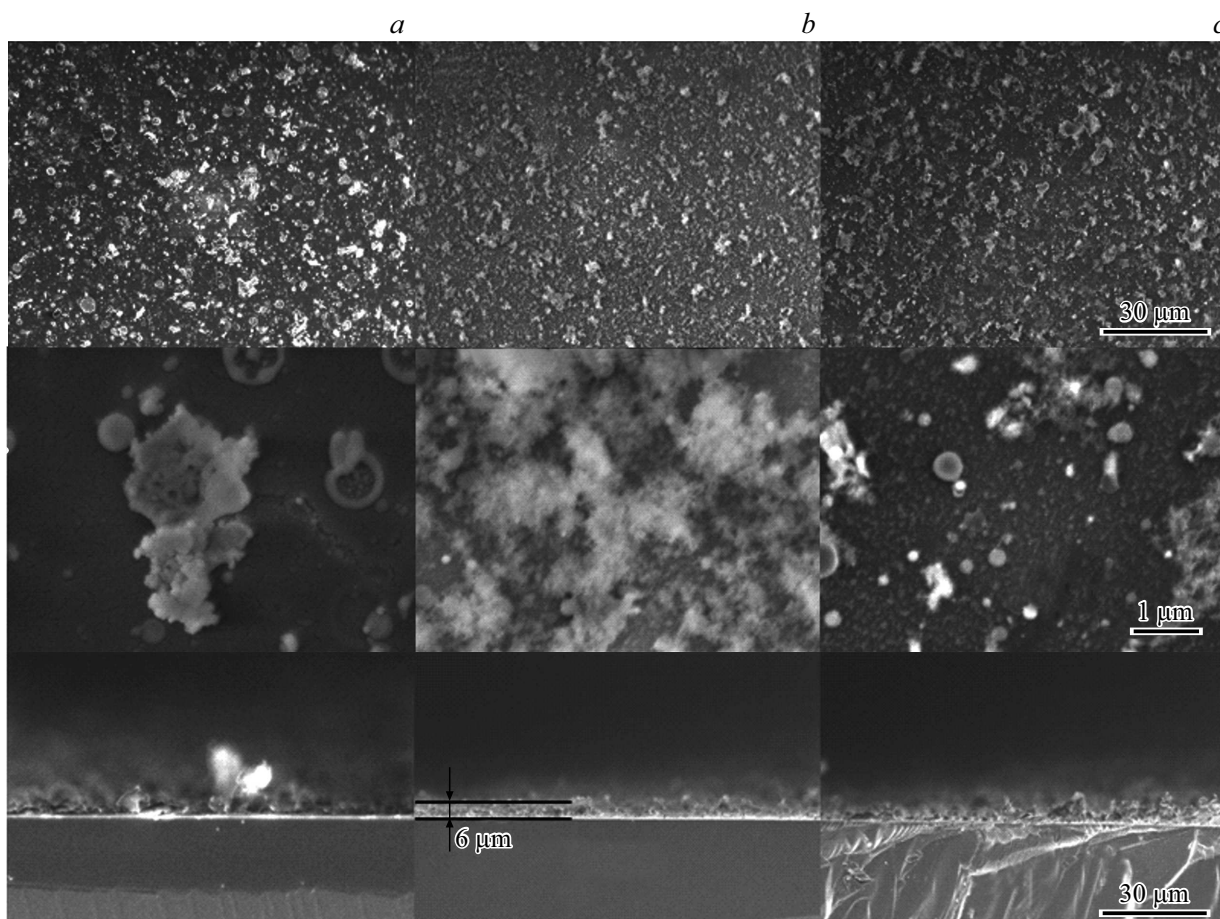


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности и сечения покрытий, синтезированных при фоновом давлении 20 (а), 80 (b) и 140 Па (с). Нижний ряд — СЭМ-изображения торцевого слома образцов.

и лазерным пучком составлял 45° . Облучение мишеней осуществлялось второй гармоникой Nd:YAG-лазера (длительность импульса 8 ns). Во избежание образования кратеров на поверхности мишени производилось сканирование лазерного пучка по ее поверхности. Пучок фокусировался линзой с фокусным расстоянием 300 mm в пятно площадью 0.1 mm^2 . Площадь пятна определялась по критерию $1/e^2$ с помощью профилометра пучка BEAMAGE-3.0-Gentec-EO. Плотность энергии лазерного излучения составляла 12.5 J/cm^2 (среднее значение пороговой плотности энергии мишени 0.6 J/cm^2), что позволило снизить число микрокапель на поверхности подложек, частота следования импульсов составляла 8 Hz. Перед использованием все материалы подвергались ультразвуковой очистке в поверхностно-активных веществах, изопропиловом спирте и дистиллированной воде. Мишени устанавливались по нормали к подложке на расстоянии 20 mm от ее поверхности. В качестве мишени использовался алюминий (чистота 99.9%), в качестве подложки — пластины монокристаллического кремния (Si (100)) и кварца размером $18 \times 12 \text{ mm}$. Осаждение на кварцевые и кремниевые подложки осуществлялось одновременно; опираясь на результаты ра-

боты [11], можно считать, что материал подложки не будет влиять на морфологию покрытий. Синтез проведен при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены СЭМ-снимки осаждаемых наноструктур. Все покрытия обладают зернистой структурой. Изменения в морфологии объясняются двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, повышение фоновое давление кислорода приводит к формированию ударных волн в лазерном факеле [12], что вызывает повышение давления и температуры в области фронта волны. Это может повысить пористость материала за счет увеличения числа химических реакций окисления при разлете факела, так как известно, что преимущественное окисление происходит именно на этапе разлета [13].

С другой стороны, при повышении давления от 20 до 140 Pa разлет лазерного факела снижается почти в 2 раза [14]. Соответственно уменьшается зона реакции и, как следствие, число протекающих реакций и число частиц, достигающих мишени.

Наибольший интерес представляют прозрачные покрытия с развитой морфологией поверхности, которая способствует достижению критических значений

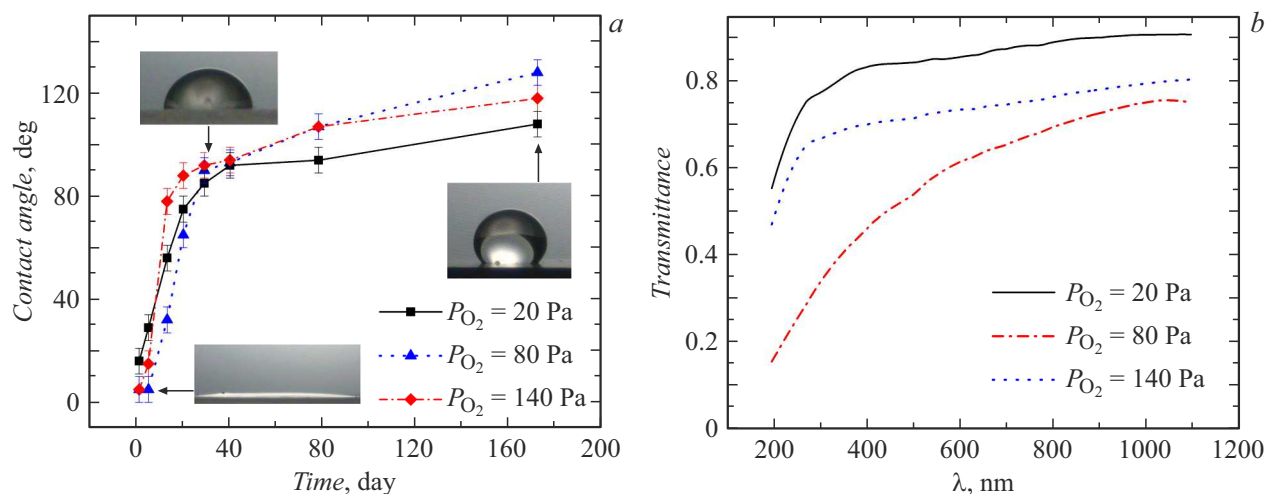


Рис. 2. Эволюция контактного угла смачивания с течением времени (а) и зависимость коэффициента пропускания образцов от длины волны (б) при различном давлении фонового кислорода. Число актов абляции $N = 40\,000$.

краевых углов смачивания. Для качественной оценки влияния режимов напыления на свойства смачивания поверхностей проведено измерение статического угла смачивания методом сидячей капли [15]. Получена зависимость эволюции контактного угла смачивания от времени хранения образцов на воздухе (рис. 2, а). Исходный угол смачивания подложек составлял $\sim 90^\circ$, после осаждения образцы стали супергидрофильными со статическим углом смачивания $< 5^\circ$, после хранения в течение 30 дней на воздухе все образцы приобрели гидрофобные свойства с углом смачивания $> 100^\circ$. Это объясняется абсорбцией органических соединений из окружающей атмосферы. Отметим, что поверхность, полученная при давлении 20 Па, изначально менее гидрофильна и меньше подвержена гидрофобизации. Это связано с менее развитой морфологией ее поверхности.

Все покрытия обладают высокой пропускной способностью. На рис. 2, б представлена зависимость коэффициента пропускания образцов от длины волны при различном давлении фонового кислорода P_{O_2} . Оптические спектры были получены сразу после осаждения покрытий. Обнаружено немонотонное поведение коэффициента пропускания при повышении давления фонового кислорода. Минимум наблюдается при давлении $P_{O_2} = 80$ Па, что обусловлено более развитой морфологией поверхности ($R_a = 21\ \mu\text{m}$, $R_q = 4\ \mu\text{m}$). Установлено снижение коэффициента пропускания с ростом числа актов лазерной абляции, что объясняется ростом толщины осаждаемых покрытий.

Согласно данным EDX-анализа образца при $P_{O_2} = 80$ Па, отношение атомов O/Al ≈ 3 , завышенное содержание кислорода объясняется абсорбцией молекул воды. Однако анализ научной литературы [16], а также предыдущие исследования авторов [13] позволяют заключить, что при данных условиях был синтезирован оксид алюминия.

Получены прозрачные наноструктуры Al_2O_3 с экстремальной смачиваемостью. Проанализированы морфология и прозрачность наноструктур. Обнаружено немонотонное поведение коэффициента пропускания синтезируемых наноструктур при варьировании давления фонового кислорода, вызванное изменениями в морфологии поверхностей. Получена зависимость контактного угла смачивания наноструктур Al_2O_3 от времени хранения на воздухе.

Финансирование работы

Анализ осажденных пленок проводился при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ 121031700314-5), осаждение пленок осуществлялось в рамках государственного контракта с ИТ СО РАН, оборудование для исследования предоставлено в рамках финансового обеспечения гранта Правительства РФ для поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (мегагрант № 075-15-2021-575).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Drelich, A. Marmur, *Surf. Innov.*, **2** (4), 211 (2014). DOI: 10.1680/si.13.00017
- [2] L. Zhai, M.C. Berg, F.Ç. Cebeci, Y. Kim, J.M. Milwid, M.F. Rubner, R.E. Cohen, *Nano Lett.*, **6** (6), 1213 (2006). DOI: 10.1021/nl060644q
- [3] M. Nie, P. Patel, K. Sun, D.D. Meng, in *4th IEEE Int. Conf. on nano/micro engineered and molecular systems* (IEEE, 2009), p. 1017. DOI: 10.1109/NEMS.2009.5068746

- [4] R.E. Baier, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **17** (11), 1057 (2006). DOI: 10.1007/s10856-006-0444-8
- [5] L. Waller, O. Jonsson, L. Norlén, L. Sullivan, *J. Urol.*, **153** (2), 345 (1995). DOI: 10.1097/00005392-199502000-00014
- [6] S. Yu, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Commun.*, **51** (10), 1775 (2015). DOI: 10.1039/C4CC06868H
- [7] H. Korhonen, A. Syväluoto, J.T.T. Leskinen, R. Lappalainen, *Opt. Laser Technol.*, **98**, 373 (2018). DOI: 10.1016/j.optlastec.2017.07.050
- [8] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28** (8), 988 (1936). DOI: 10.1021/ie50320a024
- [9] K.E. Tettey, M.I. Dafinone, D. Lee, *Mater. Express*, **1** (2), 89 (2011). DOI: 10.1166/mex.2011.1021
- [10] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, **32** (1-2), 33 (2004). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- [11] S.V. Starinskiy, A.I. Safonov, V.S. Sulyaeva, A.A. Rodionov, Yu.G. Shukhov, A.V. Bulgakov, *Thin Solid Films*, **714**, 138392 (2020). DOI: 10.1016/j.tsf.2020.138392
- [12] A.V. Bulgakov, N.M. Bulgakova, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28** (8), 1710 (1995). DOI: 10.1088/0022-3727/28/8/022
- [13] A.A. Rodionov, S.V. Starinskiy, Yu.G. Shukhov, A.V. Bulgakov, *Thermophys. Aeromech.*, **28** (4), 549 (2021). DOI: 10.1134/S0869864321040089
- [14] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris, *J. Appl. Phys.*, **93** (5), 2380 (2003). DOI: 10.1063/1.1544070
- [15] H.B. Eral, D.J.C.M. 't Mannetje, J.M. Oh, *Colloid Polym. Sci.*, **291** (2), 247 (2013). DOI: 10.1007/s00396-012-2796-6
- [16] F. Di Fonzo, D. Tonini, A. Li Bassi, C.S. Casari, M.G. Beghi, C.E. Bottani, D. Gastaldi, P. Vena, R. Contro, *Appl. Phys. A*, **93** (3), 765 (2008). DOI: 10.1007/s00339-008-4720-y