

УДК 538.91; 541.18

САМООРГАНИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА В ЭТАНОЛЕ ПРИ ВЕРТИКАЛЬНОМ ОСАЖДЕНИИ НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

И. В. Моряков¹, Э. А. Заклецкий¹, Д. В. Малахов¹, А. М. Анпилов¹,
А. С. Конькова¹, С. В. Кузнецов¹, А. А. Ерискин², Н. Г. Гусейн-заде¹

В статье представлено экспериментальное исследование процессов самоорганизации, которые возникают при испарении коллоидного раствора наноструктурированного углерода в этаноле при вертикальном осаждении наночастиц на кварцевой подложке. Рассматриваются вопросы влияния скорости вытягивания и угла, под которым была закреплена подложка, на структуру сформировавшихся на поверхности образцов углеродных покрытий. Проводится подробный анализ полученных наноуглеродных пленок. Определены оптимальные условия формирования наиболее равномерного пространственного распределения наночастиц и их агрегатов по поверхности кварцевых подложек.

Ключевые слова: испарение коллоидного раствора, наноуглеродное покрытие, самоорганизация.

В последнее время всё большее внимание уделяется исследованиям процесса самоорганизации физических, химических и биологических систем [1] с целью дальнейшего практического применения полученных результатов. В частности, развитие такой междисциплинарной области как нанотехнологии привело к необходимости комплексно использовать подходы физики, химии и прикладного материаловедения при исследовании механизмов самоорганизации открытых диссипативных систем. Самоорганизация коллоидного раствора – сложнейший многостадийный процесс, в который вовлечены

¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: igor_miw@mail.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

гидрофобные и гидрофильные взаимодействия, кулоновские и ван-дер-ваальсовы силы и пр. Получение наноструктур путем самоорганизации, индуцированной испарением, – одно из важнейших направлений при испарении многокомпонентных коллоидных растворов [1–4].

Одним из широко применяемых методов получения наноструктурированных плёнок из коллоидных растворов является вертикальное осаждение [5]. Этот метод основан на самоорганизации частиц коллоидного раствора при их осаждении на подложке [6]. Испарение коллоидного раствора достаточно сложный процесс, сопровождаемый тепло- и массопереносом. На его динамику влияют температура окружающего воздуха, интенсивность испарения и поверхность образца. Испаряющийся с поверхности стекла коллоидный раствор нанокремнезёма в этаноле является системой, в которой происходит обмен энергией и веществом с окружающей средой. При этом при некоторых критических значениях параметров системы происходит ее спонтанный переход из неупорядоченного состояния (коллоидный раствор) в упорядоченное (наноструктурированная пленка на поверхности стекла). Эффект упорядочивания можно зафиксировать на макроскопическом уровне.

Метод вертикального осаждения состоит в следующем. В резервуар с устойчивым коллоидным раствором наклонно помещается подложка, в нашем случае предметное стекло. Подложка была размещена таким образом, чтобы часть предметного стекла была выше поверхности раствора. Для осаждения частиц из коллоидного раствора достаточно подождать испарения растворителя, поскольку при испарении на границе раздела коллоидного раствора и подложки возникают капиллярные силы, которые направляют поток частиц к границе раздела, тем самым формируя слой наночастиц. При испарении уровень жидкости понижается, что также влияет на расположение границы раздела, которая при стационарном режиме равномерно движется по поверхности подложки.

Для ускорения процесса самоорганизации плёнки был использован метод механического вытягивания: подложка с определённой скоростью вертикально поднималась из коллоидного раствора. Помимо ускорения процесса с помощью данного метода удалось получить периодические узорчатые нитевидные структуры на поверхности подложки. Несомненным преимуществом такого метода синтеза плёнок является его простота.

Отметим также, что получение нанокремнезёмных плёнок из коллоидного раствора методом вытягивания является альтернативой капельному испарению. Одним из существенных недостатков капельного испарения является так называемый эффект “кофей-

ного кольца”, когда наночастицы и их агломераты выносятся капиллярными течениями на периферию к контактной линии капли. При этом наночастицы крайне неравномерно распределяются по площади контакта капли с подложкой [7].

Коллоидный раствор наноструктурированного углерода в этаноле был получен при помощи высоковольтного кольцевого импульсного многоискрового разряда в этаноле с инъекцией газа в межэлектродное пространство. Подробное описание разрядной камеры, методики получения коллоидного раствора, а также его свойства приведены в работах [8–10].

Результаты исследований по самоорганизации частиц коллоидного раствора особенно востребованы при получении алмазоподобных углеродных (diamond like carbon, DLC) покрытий и пленок. Данные покрытия перспективны для решения широкого спектра прикладных задач: при создании антибактериальных покрытий [8], в СВЧ-технике для снижения вторичной электронной эмиссии [9, 10] и при получении алмазных покрытий плазмохимическим способом [11]. Одна из проблем, возникающих при получении DLC покрытий, состоит в том, чтобы добиться высокой степени их однородности и адгезии, особенно при толщинах ~ 1 мкм.

Экспериментальный стенд. На рис. 1 представлен собранный экспериментальный стенд для осаждения частиц коллоидного раствора наноуглерода на различные поверхности тонких подложек, толщина которых много меньше, чем высота ёмкости коллоидного раствора. Стенд можно разделить на два характерных блока: первый отвечает за систему визуализации осаждения, второй блок обеспечивает вытягивание подложки из жидкости под нужным углом и с заданной скоростью. Оба блока были смонтированы на оптической плите, что позволило обеспечить механическую жесткость стенда, под оптической плитой был установлен резиновый коврик для минимизации вибрации.

Блок 1 состоял из системы визуализации на основе оптического микроскопа Edmund Optics E-Zoom (1). Основным преимуществом для нашего эксперимента является большое поле зрения микроскопа, составляющее до 5 см^2 . Одна из окулярных труб была оснащена цветной камерой Thorlabs CS895CU (2), которая передавала изображение на персональный компьютер. Под объективом микроскопа на расстоянии 5 см располагался предметный столик, состоящий из напечатанного на 3D принтере “Volgobot A4 PRO” пластикового корпуса в виде полого куба, на место одной из граней которого был прикреплён круглый диск с отверстием в центре, на котором располагалась ёмкость с коллоидным раствором (3). В качестве источника света использовалась лампа дневного света “Thorlabs faber lighting” с контролируемой интенсивностью. Между ёмкостью с

коллоидным раствором и предметным столиком располагалась плёнка из высококачественного мутного полиэтилена, выступающая в роли диффузора для светового потока, необходимого для обеспечения наиболее однородного просвета коллоидного раствора. Объём ёмкости с коллоидным раствором составлял 20 мл.

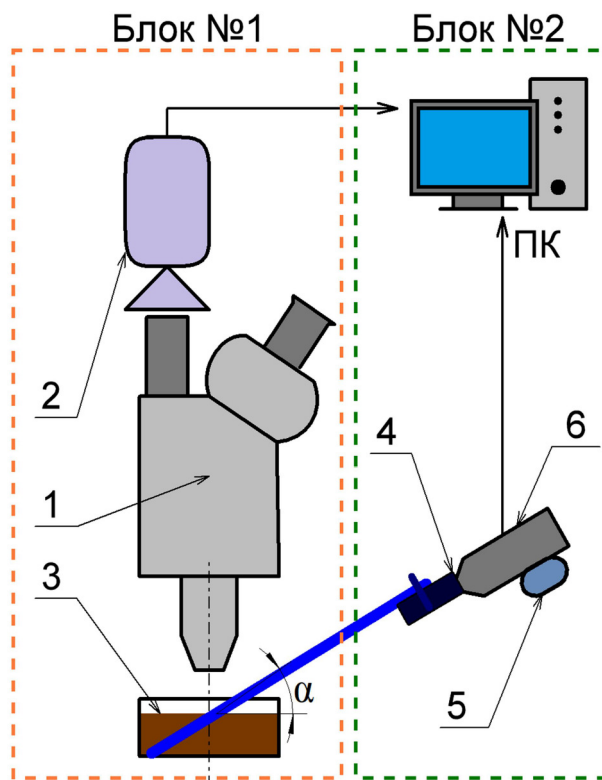
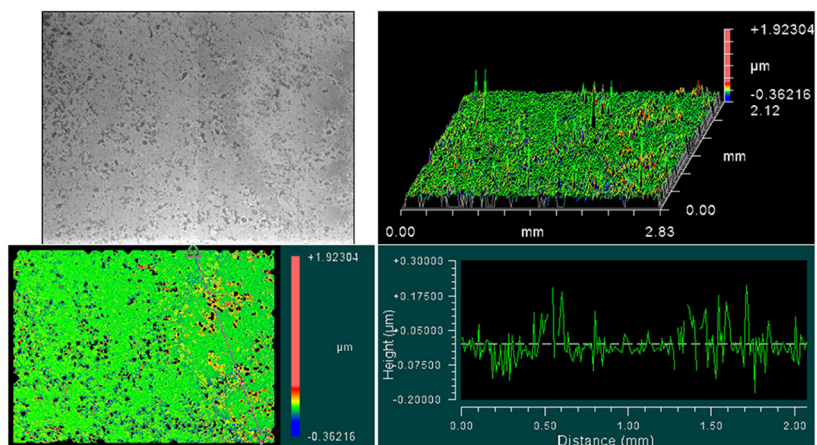
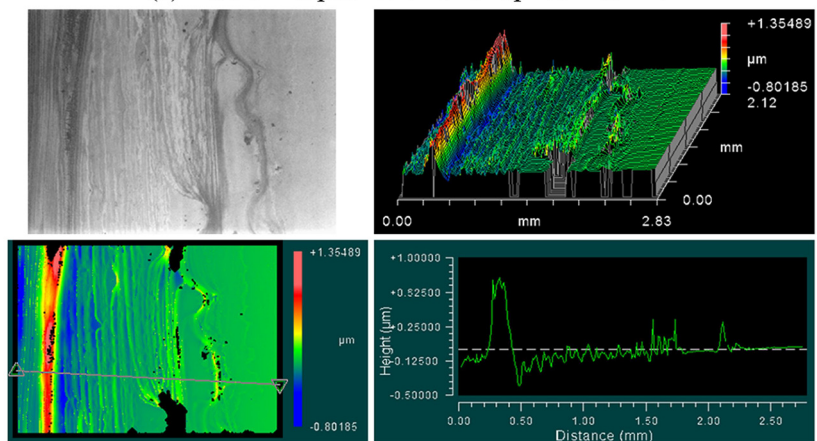


Рис. 1: Экспериментальный стенд для вытягивания под углом плёнок из коллоидного раствора: 1 – оптический микроскоп, 2 – камера, 3 – объем коллоидного раствора, 4 – держатель для подложки, 5 – шаговый двигатель, 6 – измеритель углов.

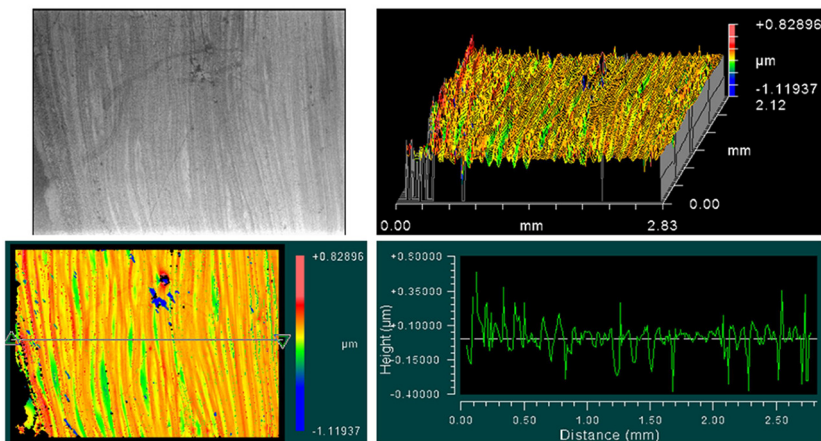
Второй блок состоял из оптомеханических компонентов, объединенных в общую конструкцию, позволяющую поднимать держатель для подложек (4) на различную высоту и поворачивать на угол от 0° до 90° . Для грубого поворота применялась оптомеханическая подставка, на которой устанавливался гониометр. Точность угла наклона контролировалась с помощью цифрового измерителя углов (6). На гониометр устанавливалась пластина, на которой размещался микрометрический столик. Для толкания верхней части столика использовался вал шагового двигателя (5). Скорость вытягивания определялась количеством импульсов, поданных на шаговый двигатель, в экспериментах скорость вытягивания составляла от 10^{-6} м/с до 10^{-2} м/с. К столику с помощью винтов



(а) подложка расположена горизонтально



(б) подложка закреплена под углом 15°



(в) подложка закреплена под углом 30°

Рис. 2: Характерные изображения и профилограммы пленок контрольных образцов, (а), (б) и (в) соответствуют образцам № 1, № 2 и № 3.

и пластиковой пластинки прикреплялось предметное стекло, на поверхность которого осаждались наночастицы.

Профилометрические исследования выполнены в лаборатории термоядерных мишеней нейтронно-физического отдела ФИАН на оборудовании ZYGO New View 6300.

Экспериментальные результаты и обсуждения. На первом этапе для сравнения были изготовлены контрольные образцы № 1 – № 3. Образец № 1 представлял собой однослойное “островковое” пленочное покрытие, полученное методом испарения коллоидного раствора на горизонтальной кварцевой подложке: коллоидный раствор равномерно наносился на подложку, растворитель высыхал в течение 90 с при комнатной температуре. Характерное изображение пленки и профилограмма поверхности приведены на рис. 2(а).

Из рис. 2(а) видно, что практически все наночастицы коллоидного раствора осели на подложке в виде агломератов, размеры которых сотни мкм. Важно отметить, что данные агломераты распределены по поверхности относительно равномерно и занимают ~10% площади подложки. При этом на большей части поверхности наночастицы и их агломераты отсутствовали.

Образцы № 2 и № 3 изготавливались следующим образом. В ёмкость с коллоидным раствором наноструктурированного углерода в этаноле под углами 15° и 30° относительно поверхности коллоидного раствора помещались кварцевые подложки. В результате естественного испарения при комнатной температуре растворителя (этилового спирта) из объема коллоидного раствора на верхней стороне подложек образовывались углеродные пленки, изображения и профилограммы которых приведены на рис. 2((б), (в)) (для образцов № 2 и № 3 формирование пленки происходило слева направо). Процесс испарения растворителя из объёма занимал около суток, при этом скорость движения мениска по поверхности подложки составляла менее 0.1 мкм/с.

Образцы № 2 и № 3 принципиально отличаются от образца № 1. Из рис. 2((б), (в)) видно, что на подложке в обоих случаях образуется линейная квазипериодическая структура, которая заполняет практически всю поверхность образца. При этом при угле 15° структура пленки крайне неравномерна по толщине: с периодичностью ~1 мм на поверхности образца возникают участки покрытия, которые на порядок толще всей остальной плёнки. Для угла в 30° сформировавшаяся на поверхности подложки квазипериодическая структура более стабильна по толщине, однако в данном случае наблюдаются участки с тонким покрытием.

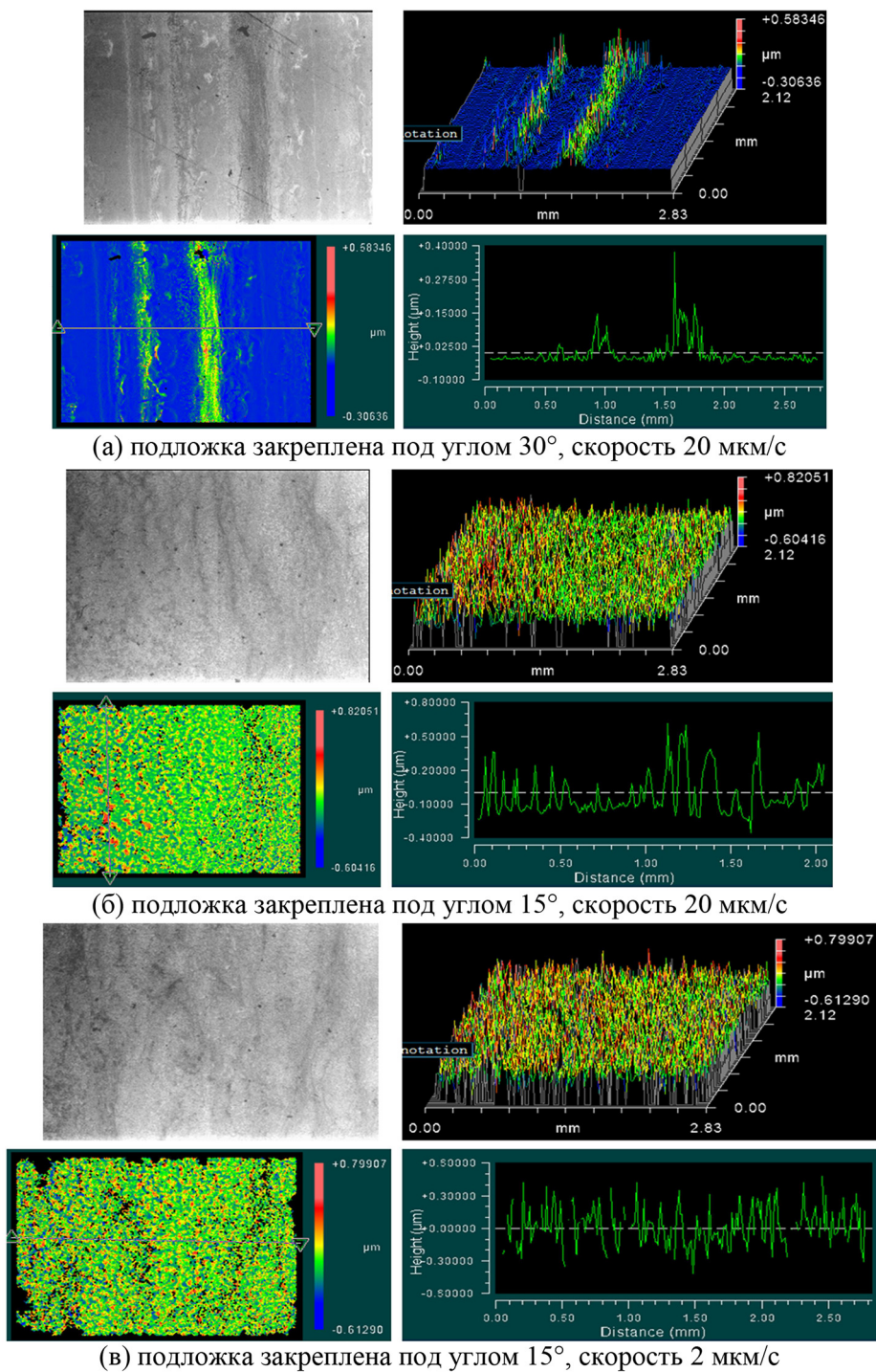


Рис. 3: Характерные изображения и профилограммы пленок, полученные методом вытягивания в зависимости от скорости вытягивания и угла закрепления подложки.

В целом образец № 3 является относительно однородным, однако технология изготовления покрытия методом естественного испарения растворителя обладает существенным недостатком: для изготовления пленки длиной 2 см потребовалось около 48 часов.

Для ускорения процесса изготовления покрытия, а также повышения его однородности были изготовлены образцы по схеме, представленной на рис. 1. В частности, был проведён ряд экспериментов по вытягиванию предметных стёкол под углами от 15° до 60° из 20 мл объёма коллоидного раствора наноструктурированного углерода в этаноле при скоростях вытягивания 2 мкм/с и 20 мкм/с. Изображения характерной наноструктурированной тонкой плёнки на поверхности стекла представлены на рис. 3. Для всех приведённых изображений подложка вытягивалась слева направо.

Из рис. 3 видно, что на качество покрытия существенное влияние оказывает как угол вытягивания, так и скорость, с которой движется подложка. Важно отметить, что скорость вытягивания подложки на порядок больше, чем характерная скорость движения мениска вдоль подложки при естественном испарении коллоидного раствора. В данном случае скорость составляла 2 мкм/с. При углах 15° и меньше образуется однородная по толщине пленка (рис. 3(б), (в)), состоящая из наноразмерных слоев углеродных частиц. При увеличении угла до 30° пленка становится неоднородной (рис. 3(а)) по толщине: с периодичностью ~ 0.8 мм на поверхности образца возникают участки покрытия, которые на порядок толще всей остальной плёнки, на поверхности формируются “островки” из агломератов наночастиц величиной десятки мкм, которые случайно распределены по поверхности образца. Это также подтверждается результатами электронной микроскопии, представленной на рис. 4. Изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 10.

При увеличении угла более 15° объем мениска на поверхности подложки уменьшается, из-за этого уменьшается количество частиц вблизи поверхности и процесс осаждения замедляется. Таким образом, вместо однородной плёнки начинает формироваться квазипериодическая структура из полос микрослоев наночастиц разной толщины, при этом не происходит образование агломератов частиц, как в случае угла 30° .

Для угла 30° при увеличенной скорости образование агломератов уже не наблюдается, вместо этого на поверхности можно обнаружить квазипериодические полосы наночастиц, близкие по структуре к случаю 45° и скорости 2 мкм/с. При углах 45° и более и скорости 20 мкм/с или при углах 60° и более и скорости 2 мкм/с с помощью оптического микроскопа не обнаружена какая-либо плёнка.

Из рис. 4 видно, что на обоих образцах сформировалась сплошная пленка с микротрещинами. При этом более толстое покрытие характеризуется более крупными растрескиваниями.

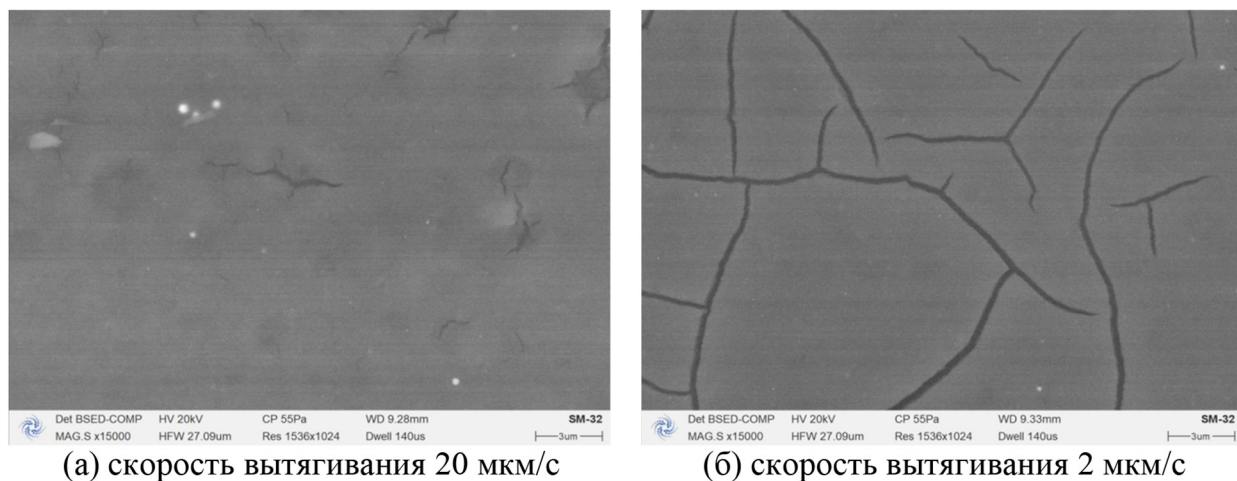


Рис. 4: СЭМ изображение наноуглеродной пленки, полученной методом вытягивания кварцевых подложек из коллоидного раствора, при угле 15° .

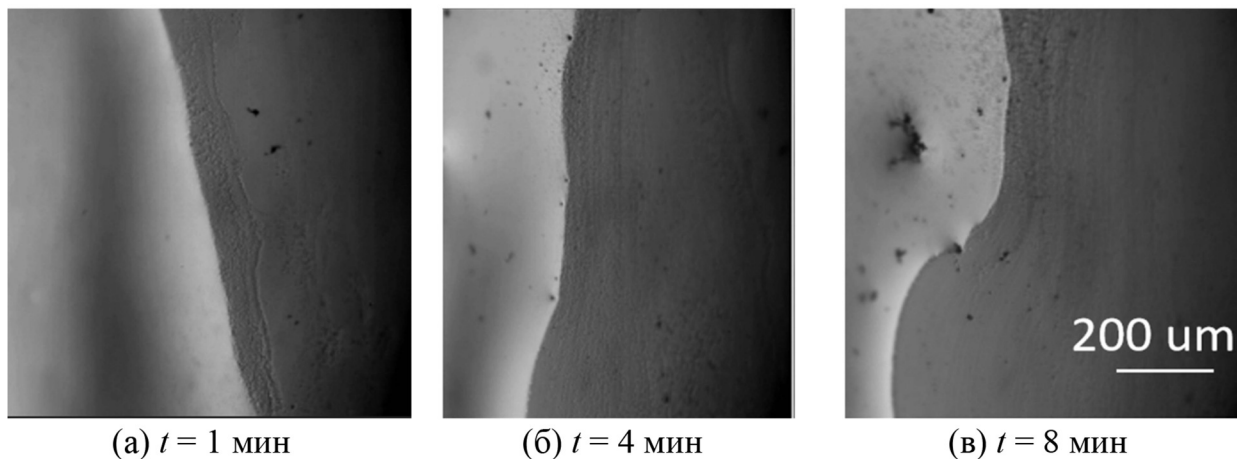


Рис. 5: Фотография границы раздела при вертикальном вытягивании (вытягивание производилось слева направо) в разные моменты времени. Подложка закреплена под углом 30° . Скорость вытягивания 2 мкм/с.

Для определения влияния формы мениска на поверхности подложки на однородность формируемых пленок были проведены следующие эксперименты. Кварцевая под-

ложка закреплялась под углом 30° и скорость вытягивания составляла 2 мкм/с . Характерные изображения приведены на рис. 5. В начальный момент времени форма мениска является прямой (рис. 5(а)). По истечении 4 минут (рис. 5(б)) осевшие ранее на поверхность наночастицы начинают влиять на форму мениска из-за образования микроразмерных агломератов. Граница мениска искривляется. В результате изменяются капиллярные потоки частиц к границе раздела, что стимулирует образование более крупных (десятки микрон) агломератов наночастиц (рис. 5(в)), которые локально изменяют толщину пленки. При дальнейшем вытягивании искривленный мениск обрывается и описанный процесс повторяется заново.

Заключение. В работе было показано, что одним из ключевых факторов для роста однородной бездефектной плёнки из коллоидного раствора наноструктурированного углерода в этаноле является форма мениска, которая наибольшим образом зависит от угла наклона подложки и скорости вытягивания [9].

Была определена зависимость морфологии наноструктурированной плёнки от угла наклона и скорости вытягивания, тем самым в дальнейших экспериментах может быть получено контролируемое покрытие методом вертикального осаждения с необходимым углом и скоростью осаждения, но уже для подложек большей площади.

На качество покрытия существенное влияние оказывает как угол вытягивания, так и скорость. При углах 15° и скорости 2 мкм/с и менее образуется однородная по толщине микронная пленка, состоящая из наноразмерных полос углеродных частиц. При увеличении угла до 30° пленка становится неоднородной. При дальнейшем увеличении угла вместо однородной плёнки возникает квазипериодическая структура из полос наночастиц, при этом не происходит образование агломератов частиц.

При увеличении скорости вытягивания с 2 мкм/с до 20 мкм/с картина распределения частиц на поверхности подложки кардинально изменяется. Для угла 15° на предметном стекле образуется микроструктурированная нанослойная плёнка с участками агломератов наночастиц, которые, так же как и для случая с меньшей скоростью и углом 30° , распределены по поверхности случайно. При этом для угла 30° при увеличенной скорости образование агломератов уже не наблюдается, вместо этого на поверхности можно обнаружить квазипериодические слои наночастиц, близкие по структуре к случаю 45° и скорости 1 мкс/см . При углах 45° и более и скорости 20 мкс/см или при углах 60° и более и скорости 2 мкс/см при наблюдении в оптический микроскоп какая-либо плёнка не обнаружена.

Представленный в работе стенд обладает всеми необходимыми техническими возможностями для получения наноструктурированных пленок и исследования динамики движения мениска на границе раздела коллоидного раствора и подложки под различными углами и скоростями вытягивания. Данный стенд позволяет определить оптимальные условия для вертикального осаждения частиц из коллоидного раствора. В дальнейшем ускорить формирование пленок при вытягивании кварцевых подложек можно за счет модернизации стенда – при обеспечении подогрева вытягиваемых подложек, а также обеспечения контролируемой атмосферы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] N. A. Araújo, C. S. Dias, M. M. Telo da Gama, *J. Phys. Condens. Matter.* **29**(1), 014001 (2017). DOI: 10.1088/0953-8984/29/1/014001. Epub 2016 Nov 10. PMID: 27830664.
- [2] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, et al., *Nature* **398**, 223 (1999).
- [3] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **11**, 579 (1999). DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R.
- [4] H. Kim, F. Boulogne, E. Um, et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 124501 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.124501.
- [5] J. J. Diao, G. D. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001). DOI: 10.1088/0022-3727/34/14/101.
- [6] J. J. Diao, H. Chen, *J. Chem. Phys.* **124**, 116103 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2178341>.
- [7] И. В. Моряков, Э. А. Заклецкий, Н. Г. Гусейн-заде, А. М. Анпилов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **51**(6), 34 (2024). DOI: 10.3103/S1068335624600487.
- [8] M. Parsa, R. Boubaker, S. Harmand, et al., *J. Nanopart. Res.* **19**, 268 (2017). DOI: 10.1007/s11051-017-3951-2.
- [9] E. M. Barkhudarov, I. A. Kossyi, A. M. Anpilov, et al., *Nanomaterials* **10**(2130), 1 (2020). DOI: 10.3390/nano10112130.
- [10] А. М. Анпилов, Э. М. Бархударов, И. А. Косый и др., *Прикладная физика*, № 4, 11 (2014). EDN STKWYV.
- [11] A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, I. A. Kossyi, et al., *Journal of Physics: Conf. Series*, № 1328, 012052 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1328/1/012052.

- [12] A. M. Anpilov et al., J. Phys.: Conf. Series, № 1094, 012030 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1094/1/012030.

Поступила в редакцию 12 июля 2024 г.

После доработки 21 сентября 2024 г.

Принята к публикации 24 сентября 2024 г.