

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА МЕТОДОМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ

© 2020 г. А. Н. Колодин¹ *, В. С. Суляева¹, П. С. Поповецкий¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, проспект ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: kolodin.a.n@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2020 г.

После доработки 23.06.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

В рамках данной работы предложен способ оценки коэффициента шероховатости пленок на основе органонолеей наночастиц серебра в условиях гомогенного и гетерогенного смачиваний с использованием метода определения краевых углов. В качестве исходных систем использовали концентрированные органонолеи наночастиц серебра, стабилизированные неионным поверхностно-активным веществом сорбитан моноолеатом. Пленки на основе нолеей наночастиц серебра были получены методом Doctor Blade с последующим термолизом (473–673 К в течение 2 ч). Все образцы являлись гидрофильными и имели сложную шероховатую химически неоднородную поверхность, которая не могла быть исследована с помощью классической теории смачивания. Модификация поверхности образцов, а также гладкой исходной подложки, путем осаждения наночастиц золота размером 10 нм методом ионного распыления позволила получить химически однородные поверхности из одного и того же материала. Исследования смачиваемости конечных систем позволили рассчитать их коэффициенты шероховатости. Значения параметров варьировались от 1.08 до 2.83 в зависимости от температуры термолиза.

DOI: 10.31857/S0044185620060157

ВВЕДЕНИЕ

Шероховатые пленки на основе наночастиц серебра являются важным проводящим материалом, активно применяющимся сегодня в микроэлектронике [1, 2], катализе [3, 4] и медицине [5–10]. Высокотехнологичные устройства с жидкостным контактом с пленками серебра привлекают большой интерес в электрохимии и биотехнологиях [11–15]. Рабочие характеристики таких устройств во многом обусловлены смачивающей способностью шероховатых пленок серебра к используемым растворителям. Между тем, функциональные свойства каталитических и бактерицидных серебряных покрытий также определяются их смачиваемостью к рабочим жидким средам.

Смачиваемость пленки во многом зависит от морфологии ее поверхности. По этой причине на данный момент предложено множество подходов получения шероховатых пленок серебра и других материалов с заданной морфологией рельефа с использованием таких методов как: химическое осаждение из газовой фазы [16, 17], физическое осаждение из газовой фазы [18–20], гидрохимическое осаждение из растворов [21, 22], электро-

химическое осаждение из растворов [23–26], а также нанесение покрытий на основе концентрированных гидро- и органонолеей при помощи различных техник (SILAR, roll-to-roll, spin-coating, Doctor Blade и т.д.) [21, 27, 28]. Последний подход является наиболее удобным при получении образцов с регулируемой морфологией, поскольку позволяет создавать стабильные дисперсные системы с частицами контролируемого размера [29, 30], а последующее нанесение нолеей с разной дисперсностью на подложки открывает возможности получения пленок с различной шероховатостью и смачивающей способностью [31–33].

Тем не менее, возможности использования шероховатых пленок на основе органонолеей наночастиц серебра существенно ограничены отсутствием алгоритмов оценки фактической шероховатости образцов в процессе их смачивания рабочей жидкостью. Классические методы изучения шероховатости (например, АСМ и СЭМ) позволяют исследовать морфологию поверхности исходных, сухих образцов. Шероховатость таких систем может не соответствовать фактическому значению в процессе их смачивания из-за формирования воздушных карманов на линии

межфазного контакта между каплей тестовой жидкости и поверхностью пленки, а также вследствие частичного затекания жидкости в полости пор. Хорошим решением данной проблемы могло бы стать исследование шероховатости пленок методом определения краевых углов смачивания. Согласно теории, смачивание шероховатых образцов может протекать в гомогенном и гетерогенном режимах и описываться с помощью уравнения Вентцеля (Вентцеля–Дерягина) и модифицированного уравнения Касси–Бакстера, соответственно [34, 35]:

$$\cos \theta = K \cos \theta_{\text{гл}},$$

$$\cos \theta = (1 - f_{\text{Air}}) K_s \cos \theta_{\text{гл}} - f_{\text{Air}},$$

где θ , $\theta_{\text{гл}}$ – значения наблюдаемого и равновесного краевых углов смачивания пленки, f_{Air} – степень заполнения поверхности воздушными карманами, K и K_s – коэффициенты шероховатости поверхности в условиях гомогенного и гетерогенного смачиваний. Однако данные уравнения не могут быть использованы при характеристике поверхности пленки на основе органоzeлей наночастиц серебра. Поверхности таких пленок частично или полностью покрыты стабилизатором, а также продуктами его разложения, вследствие чего литературное значение $\theta_{\text{гл}}$ для гладкой поверхности серебра использовать некорректно. При этом экспериментально получить гладкую химически однородную поверхность серебро-ПАВ представляет сложную техническую задачу, а химический состав такой пленки будет меняться в процессе ее термической обработки. Таким образом, найти экспериментально значение $\theta_{\text{гл}}$ для гладкой поверхности серебро-ПАВ не представляется возможным.

Цель данной работы – разработка методики оценки фактического коэффициента шероховатости пленок на основе органоzeлей наночастиц серебра с использованием метода определения краевых углов смачивания. Методика предполагает металлизацию поверхности пленок и чистой подложки. Модификация поверхности образцов, а также гладкой исходной подложки, путем осаждения наночастиц золота ионным распылением позволит их гомогенизировать и определить коэффициенты шероховатости методом определения краевых углов смачивания с помощью уравнений Вентцеля и Касси–Бакстера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовались следующие реактивы: растворитель – *n*-декан (99%), дистиллированная вода, исходные вещества для синтеза наночастиц: нитрат серебра (99.9%) и моногидрат гидразина “х. ч.”; в качестве стабилизатора наночастиц использовался неионный ПАВ сор-

битан моноолеат (производство фирмы “Aldrich”, Германия, далее по тексту будет использоваться коммерческое название данного ПАВ – Span 80). Для модификации поверхности серебряных пленок была использована мишень золота с чистотой 99.9%. Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

Оборудование. Электронные спектры поглощения органоzeлей регистрировали спектрофотометром UV-1700 (Shimadzu, Япония). Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Время записи одного спектра составляло 30 с.

Эффективный гидродинамический диаметр наночастиц определяли на спектрометре динамического рассеяния света NanoBrook Omni (Brookhaven, США). Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц определяли на том же приборе при помощи метода фазового анализа рассеянного света. Использовалась ячейка SRR2 (Brookhaven, США) с плоскопараллельными палладиевыми электродами площадью ~45 мм² и межэлектродным зазором 3.45 мм, устойчивая к агрессивным средам. Органоzeли предварительно очищались от пыли 10-ти кратным циклическим фильтрованием через тефлоновый мембранный фильтр с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия). Electroды очищались от пыли непрерывным пропусканием через них растворителя в течение 20 мин с помощью фильтрующей системы VI-SFS (Brookhaven, США), скорость потока растворителя составляла 7.8 мл/мин. Измерение скорости движения наночастиц проводилось в ручном режиме при напряженности внешнего поля 70–555 В/см. Для расчета ζ -потенциала использовалась модель Хьюкеля–Онзагера [36, 37].

Термическую обработку пленок осуществляли в муфельной печи L03-15/12 (LAC Ltd., Чехия) с использованием следующей программы: нагрев от комнатной до заданной температуры в течение 1 ч; выдерживание при постоянной температуре в течение 2 ч; охлаждение до комнатной температуры (около 15 ч).

Морфологию поверхности пленок исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6700F (JEOL, Япония). Съемка образцов проводилась в режиме эмиссии вторичных электронов под прямым углом к поверхности. Предварительно, для исследования образцов проводилось напыление проводящего слоя наночастиц Au (10 нм) методом ионного распыления с использованием установки Ion Sputter JFC-1100 (JEOL, Япония) в режиме переменного тока величиной 10 мА при напряжении 0.5 кВ. Элементный состав образцов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (EDX) Quantax 200 (Bruker, Германия).

Спектры ЭДС регистрировались детектором X-Flash 6 с энергетическим разрешением <129 эВ при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Полученные результаты анализировали с использованием программного обеспечения Esprit 2.1 с коррекцией P/B-ZAF (с учетом фона, атомного номера, поглощения и вторичной флуоресценции).

Исследование шероховатости поверхности образцов проводили на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima II (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме при нормальных термодинамических условиях и относительной влажности 19%. Площадь сканированной составляла 9 мкм^2 . Для работы использовали зонд HA_NC (A). Длина зонда 123 мкм, ширина 34 мкм, толщина 3 мкм, силовая константа 17 Н/м, резонансная частота 230 кГц. Предварительно поверхность образца была обеспылена в токе чистого воздуха в течение 10–15 с. Расчет параметров шероховатости проводили согласно ГОСТ 25142-82 [38].

Измерения краевых углов смачивания на пленках серебра проводили на приборе OCA 15 PRO фирмы Dataphysics, Германия, оснащенный измерительной видеосистемой с USB-камерой, а также светосильным измерительным объективом с настраиваемым углом наблюдения. Все образцы находились в термостатированном боксе, оснащенном элементом Пельтье, при $T = 298 \pm 2 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ бар}$. Диаметр иглы подающего шприца составлял 0.51 мм. В качестве тестовой жидкости использовали дистиллированную воду. Объем капля был постоянным и составлял ~ 2.0 мкл. Значения краевых углов смачивания измеряли в режиме лежащей капли по методу: Юнга–Лапласа и аппроксимация по эллипсу. Конечное значение краевого угла вычисляли как среднее из 3 измерений на различных участках подложки.

Микроэмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц. Синтез наночастиц осуществлялся традиционным способом [39]: в две пробирки с 15 мл 0.25 М раствора Span 80 в *n*-декане методом инъекционной солюбилизации вводили по 0.15 мл (1 об. %) водных растворов нитрата серебра (1 М) и гидразина (коммерчески доступный моногидрат гидразина использовали без дополнительного разбавления, концентрация гидразина составляла около 20 М). Содержимое пробирок интенсивно перемешивалось в течение минуты, после чего смешивалось. Полученный органозоль выдерживался сутки при комнатной температуре. Для записи спектров поглощения в процессе восстановления мицеллярные растворы реагентов перемешивались в течение нескольких секунд непосредственно в измерительной кювете, далее кювета помещалась в спектрофотометр, регистрация оптических спектров начиналась через 2 мин после смешения реагентов. Спектры регистрировались с интервалом

5 мин. Концентрация серебра во вводимом водном растворе при этом уменьшалась в 9 раз, чтобы обеспечить оптимальное значение оптической плотности органозоля.

Электрофоретическое концентрирование осуществлялось на следующий день. Полученный после синтеза органозоль помещался в электрофоретическую ячейку (стеклянная кювета $50 \times 50 \text{ мм}$) с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами с межэлектродным зазором 10 мм. На электроды подавалось напряжение 200 В. После включения поля частицы двигались к катоду, расположенному на дне ячейки. Через 20–30 мин частицы скапливались на катоде в виде темного слоя. Далее поле отключалось, ячейка наклонялась на один из углов, куда и стекал полученный концентрат, который отбирался шприцем. Концентрат представляет собой вязкую жидкость практически черного цвета с содержанием металла порядка 0.5 М (определено спектрофотометрически после разбавления концентрата *n*-деканом).

Получение пленок. Для получения пленок капля концентрата объемом 5 мкл наносилась на предварительно обезжиренную этиловым спиртом, промытую дистиллированной водой и высушенную стеклянную подложку размером $20 \times 10 \text{ мм}$ при помощи метода Doctor Blade. Далее пленки подвергались термической обработке при температурах от 473 до 673 К с шагом 50 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Органозоли наночастиц серебра. В результате микроэмульсионного синтеза получены стабильные дисперсные системы наночастиц серебра. На рис. 1а представлена динамика изменения спектров поглощения света в диапазоне 300–700 нм. Максимальное значение молярного коэффициента экстинкции, соответствующее плазмонному резонансу, составляет $1.522 \times 10^4 \text{ л/моль см}$ при длине волны 409 нм. Данное значение наблюдается примерно через 1 час после начала реакции и в дальнейшем со временем не меняется. Полученные результаты хорошо согласуются с известными из литературы данными для наночастиц серебра малого размера [40, 41]. По результатам динамического светорассеяния в данной системе наблюдаются 2 моды со средними гидродинамическими диаметрами 11 ± 1 и $49 \pm 4 \text{ нм}$ (рис. 1б). Наиболее вероятно, что первая мода относится к мицеллам Span 80, вторая мода – к наночастицам серебра, покрытым адсорбционным слоем из Span 80.

По результатам фазового анализа рассеянного света ζ -потенциал наночастиц составляет $+32.6 \pm 0.6 \text{ мВ}$. Зависимость ζ -потенциала от напряженности прикладываемого поля отсутствует во

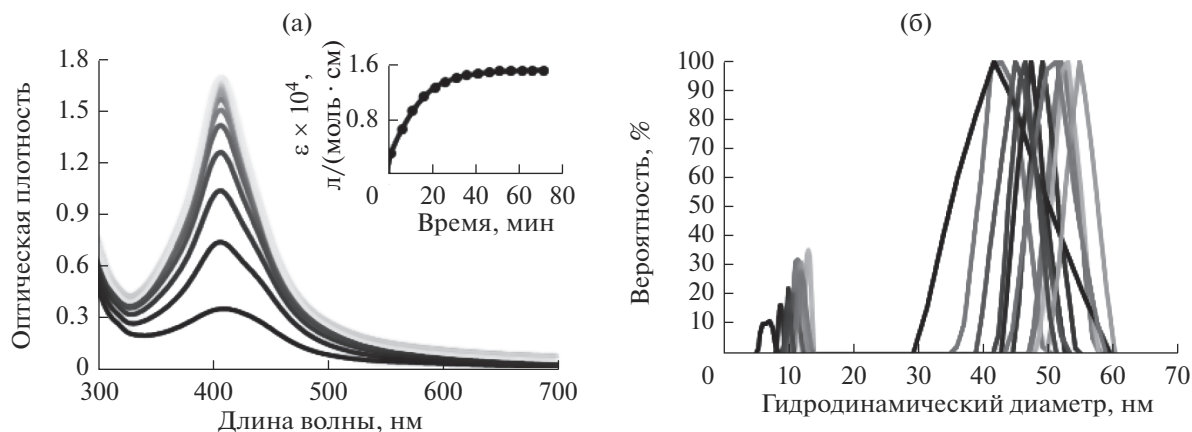


Рис. 1. Органозоли наночастиц серебра: динамика изменения оптической плотности органозолей в процессе восстановления нитрата серебра до наночастиц серебра (во вставке представлено изменение величины молярного коэффициента экстинкции во времени, рассчитанное с учетом всего серебра в системе) (а), результаты определения гидродинамического диаметра мицелл сорбитан олеата (меньшая мода) и наночастиц серебра с адсорбционным слоем (большая мода) (метод динамического светорассеяния, алгоритм NNLS (nonnegativity constraints least squares), 10 параллельных измерений) (б).

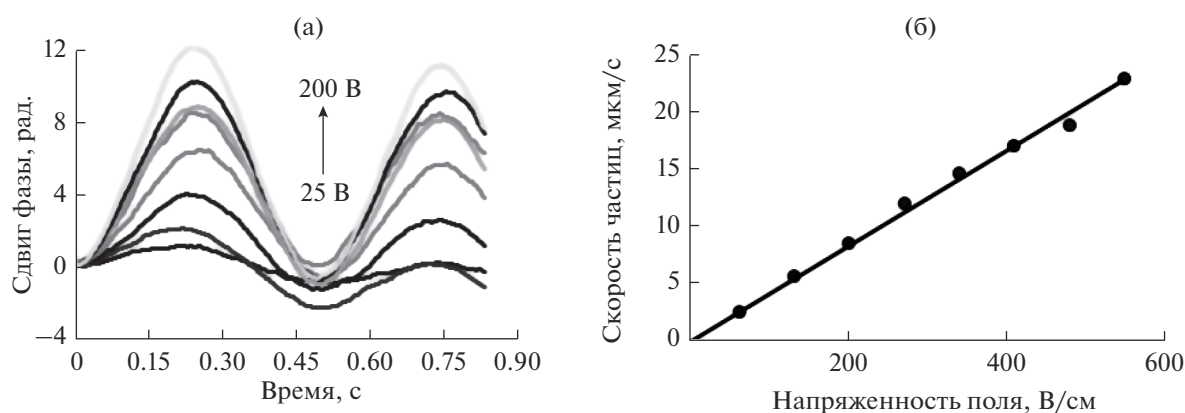


Рис. 2. Результаты измерения фазового сдвига рассеянного наночастицами света в процессе их электрофоретического движения (а); зависимость скорости движения наночастиц от напряженности внешнего электрического поля (б).

всем исследованном диапазоне. Зависимость скорости частиц от напряженности прикладываемого поля линейная, рассчитанное из угла наклона данной зависимости значение электрофоретической подвижности составляет 0.042 ± 0.001 (мкм/с)/(В/см) (рис. 2а, 2б). Полученные результаты соответствуют критериям истинного неводного электрофореза, что делает возможным осуществление электрофоретического концентрирования [42].

Пленки на основе органозолей наночастиц серебра. С помощью метода Doctor Blade с последующим термолизом при 473–673 К получены пленки на основе золей наночастиц серебра. Согласно данным СЭМ (рис. 3а–3д) все образцы независимо от температуры термообработки имеют шероховатую поверхность.

В процессе термической обработки пленок происходит частичное или почти полное удале-

ние стабилизатора в зависимости от температуры, обусловленное его испарением и термическим разложением. Кроме того, могут также наблюдаться процессы, связанные с окислением серебра. При 473 К пленка имела шероховатую пористую структуру. Степень заполнения поверхности составила 75.7% (рис. 3а). Увеличение температуры термолиза до 523 К привело к частичному спеканию частиц (рис. 3б). При этом наблюдалось резкое падение степени заполнения до 42.5%. Данное уменьшение во многом было обусловлено разложением стабилизатора в результате повышения температуры обработки на 50 К. Важно отметить, что дополнительные исследования пленок с помощью четырехконтактного метода определения сопротивления (мультиметр Keithley модель 2110 51/2) показали отсутствие проводящих свойств у всех образцов. Это свидетельствовало о том, что

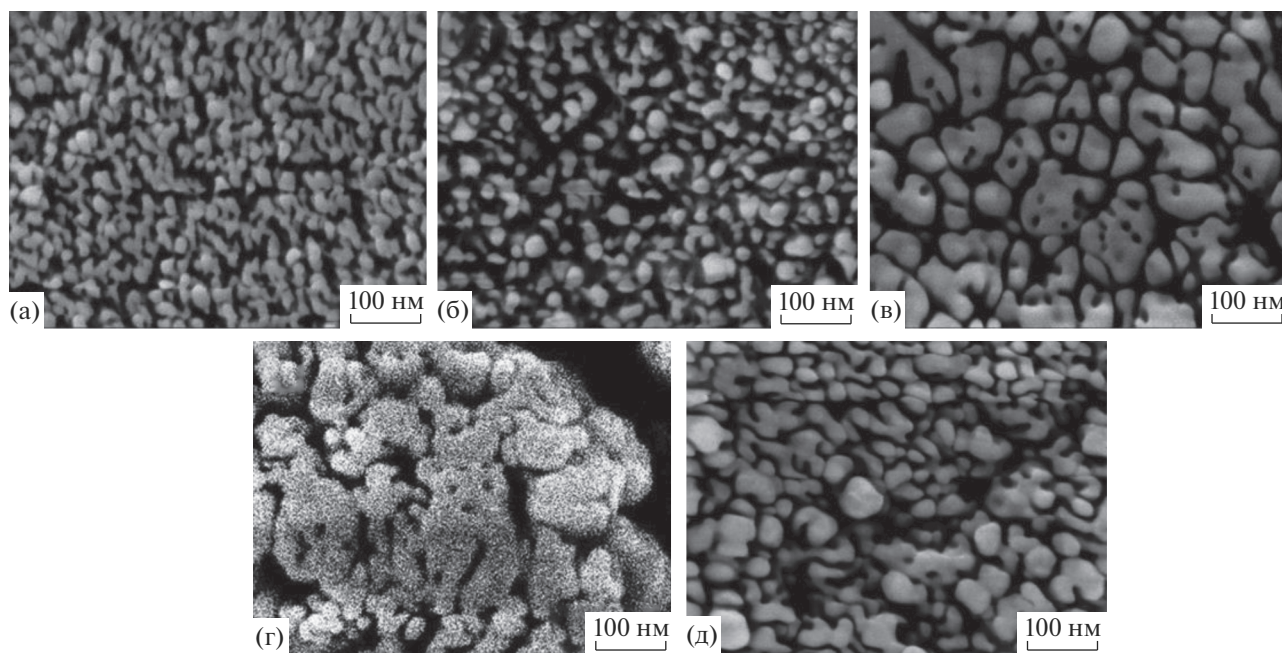


Рис. 3. СЭМ изображения: морфология поверхности серебряных пленок, прокаленных при 473 (а), 523 (б), 573 (в), 623 (г), 673 К (д).

частицы серебра не связаны между собой омическими контактами. Таким образом, при 473 К имели место не агломераты частиц серебра, а отдельные частицы, локализованные большим количеством стабилизатора и связанные между собой только посредством молекул ПАВ. Увеличение температуры приводило к дальнейшему спеканию частиц серебра. При этом степень заполнения поверхности частицами серебра возросла до 63% (рис. 3в–3д).

Результаты СЭМ дополнены данными энергодисперсионного анализа (табл. 1). Элементы: Na, Si, Mg, Al, Ca, F, P, O, – обусловлены наличием стеклянной подложки. Вклад элементов подложки связан с наличием трещин и пор в пленке. Наличие С и О также обусловлены присутствием Span 80 в исследуемых образцах. Процентное содержание (w) Ag в пленках составляет 1.3–5.6 ат. %. Данные энергодисперсионного анализа коррелируют с результатами СЭМ. Увеличение температуры термолиза с 473 до 673 К способствовало снижению процентного содержания С, что связано с термическим разложением стабилизатора и десорбцией продуктов его разложения с поверхности пленок. При повышении температуры обработки до 573 К практически весь стабилизатор подвергся разложению. Содержание элементов подложки (Na, Si, Mg, Al, Ca, O) в целом росло при повышении температуры обработки. Наибольший рост был зафиксирован в температурном интервале 473–573 К и обусловлен тем, что изначально при 473 К большая часть поверхности

образца была покрыта толстым слоем стабилизатора, далее в результате процессов разложения и десорбции продуктов разложения ПАВ с поверхности образца доля участков чистой подложки резко возросла. Это было подтверждено данными СЭМ (рис. 3а–3в). Далее при 573–673 К содержание элементов подложки практически не менялось. Незначительные изменения были обусловлены удалением остатков ПАВ с поверхности пленок, а также изменениями в их морфологии в результате процесса спекания частиц. Увеличение процентного содержания О в исследуемых образцах с увеличением температуры отжига также может быть обусловлено окислением серебра.

Смачиваемость пленок серебра. Методом определения краевых углов исследована смачивающая способность пленок серебра, подвергнутых термической обработке при 473–673 К. Результаты исследования представлены в табл. 2. Измерение краевых углов смачивания проводилось двумя способами: аппроксимация по эллипсу и уравнение Юнга–Лапласа. Результаты, полученные по двум алгоритмам, коррелируют между собой. Независимо от температуры термолиза все образцы являлись гидрофильными. Значение наблюдаемого краевого угла до промывания водой варьировалось от 71° до 0° в зависимости от температуры термолиза. При этом имела место тенденция сильного роста гидрофильных свойств поверхности пленок с увеличением температуры. Подобная зависимость обусловлена наличием стабилизатора, а также продуктов его разложения на по-

Таблица 1. Данные энергодисперсионного анализа серебряных пленок после термической обработки и обработки водой

Элемент	Температура термолиза, К				
	473	523	573	623	673
	w, ат. %	w, ат. %	w, ат. %	w, ат. %	w, ат. %
O	27.25	37.35	54.16	58.10	58.01
Na	3.20	5.67	8.73	7.87	9.78
Mg	0.71	1.35	2.03	1.71	2.07
Si	11.72	20.69	24.43	21.03	23.61
Ca	1.50	2.59	3.43	2.82	2.82
Ag	4.74	5.57	3.18	3.40	1.27
Al	0.25	0.50	0.64	0.48	0.65
C	50.43	26.28	3.41	3.80	1.81
P	0.20	0	0	0	0
F	0	0	0	0.80	0

верхности образца, доля которых увеличивалась с ростом температуры термообработки. Исходная подложка и система без наночастиц серебра также являлись гидрофильными. Значения краевых углов для них составили 58° и 13° , соответственно.

Пятикратное промывание образцов водой способствовало удалению продуктов разложения ПАВ с поверхности пленок. Значения краевого угла после промывания пленок находились в диапазоне от 68° до 0° . При этом обработка фоновых систем практически не привела к изменению их смачивающей способности. При 473 К стабилизатор подвергался наименьшему разложению, поэтому обработка поверхности водой практически не способствовала изменению значения краевого угла (табл. 2). Как уже было отмечено ранее, прокалывание образцов при температуре более 473 К приводило к разложению большей части стаби-

лизатора. Удаление продуктов разложения ПАВ для этих систем в целом способствовало гидрофобизации поверхности пленок. Тенденция снижения значений краевого угла при увеличении температуры сохранилась для систем после промывания. Данная зависимость обусловлена разным химическим составом поверхностей исследуемых систем, поскольку, согласно данным энергодисперсионного анализа (табл. 1), степень разложения стабилизатора на поверхности пленок отличалась и зависела от режима термообработки образца. Кроме того, вследствие спекания частиц менялась морфология исследуемых пленок (рис. 3а–3д). Таким образом, уменьшение наблюдаемого краевого угла могло быть связано с изменением их шероховатости.

Шероховатость пленок серебра Определение коэффициента шероховатости исследуемых пленок с помощью классической теории смачивания не представляется возможным, поскольку, как уже отмечалось ранее, поверхности пленок на основе органозолей частично или полностью покрыты стабилизатором, вследствие чего значение $\theta_{\text{пл}}$ для гладкой пленки серебра использовать некорректно в уравнениях Вентцеля и Касси–Бакстера. Преодолеть данное ограничение возможно с помощью модификации исследуемых систем, а также чистой гладкой подложки, путем нанесения на них тонкого слоя материала (толщиной 3–5 нм), химически инертного к пленкам серебра, подложке и тестовой жидкости. За основу была использована методика, разработанная для исследования шероховатости пленок CdS, полученных методом гидрохимического осаждения из растворов [43]. Металлизация образцов проводилась с помощью метода ионного распыления в вакууме. Данный подход позволил равномерно нанести тонкий слой из наночастиц золота поверх шероховатых и гладких подложек. При этом морфология нижнего подслоя сохранялась. Результа-

Таблица 2. Серебряные пленки, а также фоновые системы, до и после обработки водой. Данные метода определения краевых углов ($T = 298$ К, $p = 1$ бар)

Образец	T, К	Краевой угол, °			
		до обработки водой		после обработки водой	
		аппроксимация по эллипсу	метод Юнга–Лапласа	аппроксимация по эллипсу	метод Юнга–Лапласа
Стекло	–	58 ± 6	58 ± 6	63 ± 5	64 ± 7
Span 80	–	13 ± 2	13 ± 4	10 ± 2	9 ± 3
Ag	473	71 ± 4	72 ± 4	67 ± 5	68 ± 5
Ag	523	38 ± 2	38 ± 3	59 ± 2	61 ± 3
Ag	573	0	0	42 ± 4	43 ± 4
Ag	623	0	0	36 ± 3	37 ± 1
Ag	673	0	0	0	0

Таблица 3. Данные метода определения краевых углов после металлизации пленок и исходной подложки ($T = 298$ К, $p = 1$ бар)

Образец	T , К	Краевой угол, °		f_{Air} , %	K_s	K
		аппроксимация по эллипсу	метод Юнга–Лапласа			
Au/Стекло	–	75 ± 4	75 ± 4	0	–	1.00
Au/Ag	473	86 ± 3	88 ± 3	24.3	1.24	–
Au/Ag	523	99.4 ± 0.2	101.3 ± 0.3	57.5	2.83	–
Au/Ag	573	104 ± 2	106 ± 4	46.2	1.20	–
Au/Ag	623	98 ± 4	99 ± 5	37.0	1.08	–
Au/Ag	673	62 ± 2	61 ± 4	0	–	1.39

ты исследования смачивающей способности данных образцов представлены в табл. 3.

Металлизация поверхностей пленок способствовала их гидрофобизации. Значения краевых углов возросли на 15° – 60° в зависимости от температуры термолиза. Поскольку все измерения проводились при одинаковых термодинамических условиях, а также модификация подложек не искажала их морфологию, увеличение значения краевого угла связано с изменением химической природы материала поверхности. Отметим, что металлизированная исходная подложка характеризуется краевым углом равным 75° , что очень близко к литературному значению равновесного краевого угла для золотой поверхности (70°) [44]. Имеющиеся отклонения находятся в пределах статистической погрешности метода. Таким образом, исходная подложка имеет гладкую химически однородную поверхность. Для системы, полученной при 673 К, значение $\theta < 70^\circ$. Смачивание поверхности происходит без формирования воздушных карманов. Коэффициент K для такой системы был найден из уравнения Вентцеля и составил 1.39. Для систем, полученных при 473–623 К, значение $\theta > 70^\circ$. Смачивание поверхности происходит в гетерогенном режиме. В рамках данной статьи проведена оценка коэффициента K_s , используя допущение, что тестовая жидкость не затекает под частицы, а доля участков поверхности в области межфазного контакта, занятых воздушными карманами составляет $f_{\text{Air}} \approx 1 - f_{\text{Ag}}$. Вычисления проводились по уравнению Касси–Бакстера. Результаты расчетов показывают, что значения параметров K_s находятся в диапазоне от 1.08 до 2.83 в зависимости от температуры термолиза. Значения θ , f_{Air} и K_s увеличиваются при переходе от 473 к 523 К. Данный рост связан с резким изменением морфологии поверхности пленок вследствие процессов разложения стабилизатора и десорбции продуктов его разложения (рис. 3а, 3б). Дальнейшее спекание частиц при 523–623 К приводит к уменьшению расстояния между частицами и падению шероховатости. Значения па-

раметров f_{Air} и K_s снижаются, вследствие чего падает значение краевого угла. Поскольку металлизация поверхностей не искажает морфологию пленок серебра, а разница значений $\theta_{\text{гд}}$ для серебряной и золотой пленок составляет не более 9° (значение равновесного краевого угла для гладкой серебряной пленки составляет 79° [45]), справедливо допущение что K и K_s металлизированных поверхностей равны аналогичным параметрам соответствующих серебряных пленок. Таким образом, данный подход может быть использован при оценке коэффициентов шероховатости серебряных пленок со сложной структурой с помощью метода определения краевых углов смачивания.

Предложенная методика по оценке коэффициента шероховатости проверена независимым методом. С помощью АСМ в полуконтактном режиме была исследована поверхность серебряной пленки, полученной при 673 К (рис. 4а–4в). Для данного образца смачивание поверхности происходит в гомогенном режиме без формирования воздушных карманов, следовательно, коэффициент шероховатости сухого образца должен соответствовать коэффициенту шероховатости пленки в процессе ее смачивания водой. Результаты расчетов параметров шероховатости по профилю поверхности (рис. 4в) приведены в табл. 4. Согласно полученным данным, среднеарифметическая шероховатость (R_a) составляет 11 нм, среднеквадратичная шероховатость (R_q) – 14 нм, асимметрия (R_{sk}) и эксцесс профиля (R_{ku}) – 0.882 и 3.193, соответственно. При этом максимальная высота профиля шероховатости (R_{max}) достигает 62 нм, а максимумы высоты пика (R_p) и глубины долины профиля (R_v) – 39 и 23 нм, соответственно. Расчет параметров шероховатости по всей поверхности, показал, что фактическая площадь сканируемой поверхности (S_{fact}) составляет ~ 10.1 мкм², проекция поверхности на горизонтальную плоскость (S_0) – 9 мкм². Таким образом, коэффициент K равен 1.2, что соответствует результатам оценки

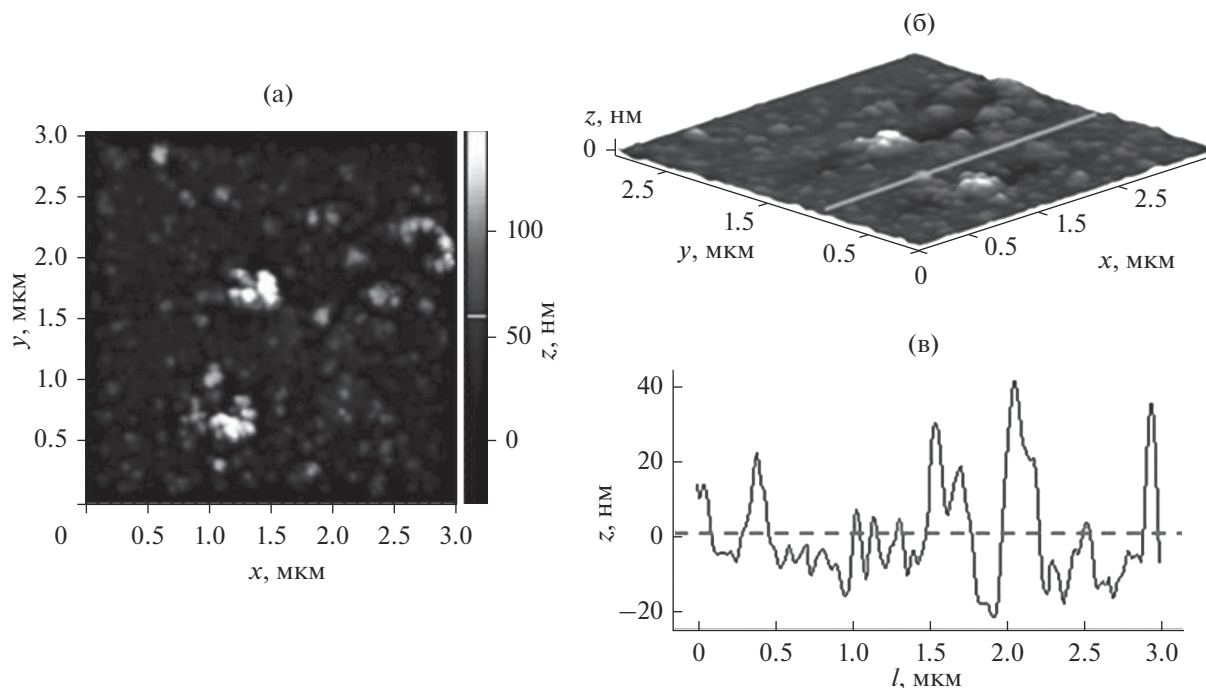


Рис. 4. Исследование шероховатости пленки Ag, прокаленной при 673 К: 2D АСМ изображение (а), 3D АСМ изображение (серой линии соответствует область записи профилограммы) (б) и профилограмма поверхности (в).

методом определения краевых углов смачивания (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ расчета коэффициента шероховатости пленок на основе дисперсных систем свободных наночастиц серебра с использованием методов определения краевых углов смачивания. Поверхности пленок были модифицированы стабилизатором, а также продуктами его разложения, и имели сложную морфологию поверхности, которая менялась в зависимости от температуры термической обработки. Модификация поверхности образцов, а также гладкой стеклянной подложки, путем осаждения наночастиц золота позволила гомогенизировать поверхности образцов при сохранении их морфологии. Алгоритм оценки

позволяет найти коэффициенты шероховатости систем в режимах гомогенного и гетерогенного смачиваний и в перспективе может быть использован при исследовании других материалов на основе зольей наночастиц. Рассчитанные значения коэффициентов шероховатости коррелируют с данными СЭМ и энергодисперсионного анализа; разработанный подход в перспективе может быть использован в качестве инструмента косвенного детектирования процессов разложения стабилизатора и спекания частиц на поверхности пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00064 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inberg A., Ginsburg E., Shacham-Diamand Y. et al. // Microelectron Eng. 2003. V. 65. P. 197.
2. Kim C.-J., Yoon S.-G. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. V. 24. P. 721.
3. Grantscharova E., Dobrev. D. // Thin Solid Films. 1991. V. 196. P. 163.
4. Suter S., Haussener. S. // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 1668.
5. Olmos D., Pontes-Quero G.M., Corral A. et al. // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 8020060.
6. Rhim J.W., Wang L.F., Hong. S.I. // Food Hydrocoll. 2013. V. 33. P. 327.
7. Che P., Liu W., Chang X. et al. // Nano Res. 2016. V. 9. P. 442.

Таблица 4. Исследование шероховатости серебряной пленки, прокаленной при 673 К. Данные АСМ ($T = 298$ К, $p = 1$ бар, $\varphi = 19\%$)

Параметр	Значение	Параметр	Значение
R_a , нм	11.0	R_p , нм	39.1
R_q , нм	14.1	R_v , нм	22.6
R_{sk}	0.882	S_{fact} , мкм ²	10.1
R_{ku}	3.183	S_0 , мкм ²	9.0
R_{max} , нм	61.6	K	1.17

8. *Martínez-Abad A., Lagaron J.M., Ocio M.J.* // *J. Agric. Food Chem.* 2012. V. 60. P. 5350.
9. *Pollini M., Paladini F., Catalano M. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 22. P. 2005.
10. *Boschetto D.L., Lerin L., Cansian R. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 204. P. 210.
11. *Bashami R.M., Soomro M.T., Khan A.N. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1036. P. 33.
12. *Choi H.-G., Laibinis P.E.* // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 5911.
13. *Wang Y., Xu H., Zhang J. et al.* // *Sensors.* 2008. V. 8. P. 2043.
14. *Zhang Y., Li G.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. V. 12. P. 10095.
15. *Wang G., Wang C., Yang R. et al.* // *Sensors.* 2017. V. 17. P. 2777.
16. *Shapiro M.J., Lackey W.J., Hanigofsky J.A. et al.* // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 187. P. 331.
17. *Yuan Z., Dryden N.H., Vittal J.J., Puddephatt R.J.* // *Chem. Mater.* 1995. V. 7. P. 1696.
18. *Alias R., Mahmoodian R., Genasan K. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 107. № 110304.
19. *Wang X., Zuo J., Keil P.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. № 265303.
20. *Лясникова А.В., Гришина И.П., Дударева О.А. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. С. 247.
21. *Jadhav U.M., Gosavi S.R., Patel S.N. et al.* // *Arch. Phys. Res.* 2011. V. 2. P. 27.
22. *Das M.R., Mitra P.* // *J. Phys. Sci.* 2017. V. 28. P. 127.
23. *Davila-Martínez R.E., Cueto L.F., Sanchez. E.M.* // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 3427.
24. *Hannula P.-M., Pletincx S., Janas D. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 374. P. 305.
25. *Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53. С. 316.
26. *Данилов Ф.И., Проценко В.С., Китык А.А. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. С. 69.
27. *Lei P.-H., Chen I.-J., Chen J.-J. et al.* // *Materials.* 2018. V. 11. P. 1020.
28. *Fortunati E., Mattioli S., Armentano I. et al.* // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 113. P. 394.
29. *Solanki J.N., Murthy Z.V.P.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 12311.
30. *Andersson M., Pedersen J.S., Palmqvist A.E.C.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 11387.
31. *Swarnakar P., Kanel S.R., Nepal D. et al.* // *Sol. Energy.* 2013. V. 88. P. 242.
32. *Popovetskii P.S., Arymbaeva A.T., Bordzilovskii D.S. et al.* // *Colloid Journal.* 2019. V. 81. P. 439.
33. *Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G. et al.* // *Langmuir.* 2018. V. 34. P. 2815.
34. *Wenzel R.N.* // *Ind. Eng. Chem.* 1936. V. 28. P. 988.
35. *Choi W., Tuteja A., Mabry J.M. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 339. P. 208.
36. *O'Brien R.W., White L.R.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1978. V. 74. P. 1607.
37. *Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F., Hunter R.J. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 309. P. 194.
38. ГОСТ 25142-82. Межгосударственный стандарт "Шероховатость поверхности": Термины и определения. Москва: ИУС 7-2017, 2018. 32 с.
39. *Arymbaeva A.T., Shaparenko N.O., Popovetskiy P.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 1007.
40. *Zhang W., Qiao X., Chen J. et al.* // *J. Colloid. Interface Sci.* 2006. V. 302. P. 370.
41. *Khlebtsov N.G., Dykman L.A.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2010. V. 111. P. 1.
42. *Van Der Minne J.L., Hermanie P.H.J.* // *J. Colloid. Sci.* 1952. V. 7. P. 600.
43. *Kolodin A.N., Bulavchenko A.I.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 820.
44. *Abdelsalam M.E., Bartlett P.N., Kelf T. et al.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 1753.
45. *Gu C.D., Xu X.J., Tu J.P.* // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 13614.