

Управление гидрофобностью наноструктурированных слоев оксида цинка, изготавливаемых методом импульсного электроосаждения

© Н.П. Клочко, Е.С. Клепикова, В.Р. Копач, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко*,
Е.Е. Мельничук*, В.Н. Любов, А.В. Копач

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

* Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко,
03680 Киев, Украина

E-mail: klochko_np@mail.ru

(Получена 18 июня 2015 г. Принята к печати 8 июля 2015 г.)

Показана возможность создания высокогидрофобных наноструктурированных слоев оксида цинка недорогим и приспособленным для крупномасштабного производства методом импульсного электроосаждения из водных растворов без использования каких-либо водоотталкивающих покрытий. Определены условия осаждения высокогидрофобных наноструктурированных слоев оксида цинка, проявляющих „эффект лепестка розы“, с определенными морфологией, оптическими свойствами, кристаллической структурой и текстурой. Изготовленные нами наноструктуры ZnO являются перспективным для микро- и нанoeлектроники адаптивным материалом, способным под воздействием ультрафиолетового облучения обратимо переходить в гидрофильное состояние.

1. Введение

Современные задачи нанотехнологии включают не только создание и использование объектов с особыми функциональными характеристиками, но и производство адаптивных наноматериалов, способных обратимо изменять свои свойства под влиянием внешних воздействий. Интересным направлением является разработка методов нанесения наноструктурированных слоев с предельно высокой или предельно низкой смачиваемостью (супергидрофильных или супергидрофобных) и дальнейшее управление смачиваемостью этих наноструктур посредством их термообработок, облучения и пр. [1–5]. Известно, что смачиваемость регулируется как химическим составом, так и морфологией поверхности твердого тела. Высокой смачиваемости отвечает гидрофильное состояние поверхности, когда контактный угол, который образует капля жидкости с твердой поверхностью (угол смачивания) $\vartheta < 90^\circ$. Смачиваемость материала, а также его способность к водоотталкиванию или к удерживанию капли за счет ее сильной адгезии к поверхности твердого тела играют решающую роль в таких технологиях микро- и нанoeлектроники, как иммерсионная литография (immersion lithography), покрытие окунанием (dip-coating) и струйная печать (ink-jet printing) [4]. Если контактный угол $\vartheta > 90^\circ$, поверхность твердого тела называют гидрофобной, вода на ней собирается в капли. В последнее время были созданы высокогидрофобные и супергидрофобные наноструктурированные материалы. Эти материалы имеют $\vartheta > 120^\circ$ и $> 150^\circ$ соответственно. Для них характерны эффекты самоочистки, водоотталкивания, антиобледенения и противозапотевания, используемые в целом ряде электронных устройств и оптических приборов, в том числе в солнечных элементах [6]. Посредством использования поверхностной

энергии капель для их движения по супергидрофобной поверхности уже созданы и продолжают разрабатываться микрофлюидные приборы — микромасштабные теплофизические устройства, биологические микроэлектромеханические системы (био-MEMS) и лаборатория-на-чипе (lab-on-chip) [1,3,7]. Поэтому в последние годы проявляется огромный интерес к исследованию высокогидрофобных и супергидрофобных наноструктурированных поверхностей, а также к разработке методов их изготовления [1–24]. Поскольку такие поверхности широко распространены в природе, вызванные ими эффекты связывают именно с натуральными объектами. Например, „эффект лотоса“ („lotus leaf“) отвечает ситуации, когда капли скатываются или легко скользят по супергидрофобной твердой поверхности [8]. Если же хорошо сформированные капли прочно удерживаются на вертикальной поверхности или даже могут быть подвешенными к твердой поверхности снизу, то говорят о супергидрофобности с „эффектом лепестка розы“ („rose petal“) [9–11]. При „эффекте лепестка розы“ капли как бы припилены (pinning, sticking) к поверхности [10,13]. Для теоретического описания контакта капли жидкости с наноструктурированной твердой поверхностью используют два приближения: состояние Венцеля (Wenzel) и режим Касси, он же — режим Касси–Бакстера (Cassie, Cassie–Baxter). Если вода проникает в пустоты наноструктур и заполняет их, имеет место состояние Венцеля [12]. Для него характерна гидрофильность или обычная гидрофобность, реже высокая гидрофобность, еще реже супергидрофобность. По мнению авторов [9], „эффект лепестка розы“ проявляется в случае, когда, несмотря на высокую гидрофобность твердой поверхности, только крупные неровности поверхности полностью заполнены водой, а некоторые мелкие неровности только частично, и в них есть немного воздуха. При

предельном наклоне поверхности, выше которого капля начинает скользить или скатываться, в режиме Венцеля наступающий (нижний) контактный угол капли гораздо больше ее отступающего (верхнего) контактного угла, разница между этими углами, называемая гистерезисом смачивания $\Delta\vartheta$, велика. Если супергидрофобность поверхности проявляется не только в большом угле смачивания (часто $\vartheta > 150^\circ$), но и в малом гистерезисе смачивания $\Delta\vartheta < 10^\circ$, то имеет место режим Касси (Касси–Бакстера). Согласно [14], для режима Касси характерен гистерезис смачивания $\Delta\vartheta = 8^\circ$, а по мнению [8] — $\Delta\vartheta < 1^\circ$. В ситуации Касси капли воды располагаются как на верхних участках твердых наноструктур, так и на имеющихся в их пустотах пузырьках воздуха, которые капли не в состоянии вытеснить из этих пустот. Из-за слабой адгезии капли с твердым веществом она быстро скользит или скатывается с поверхности уже при незначительном наклоне ($\sim 4^\circ$), захватывая с собой загрязнения, что обеспечивает самоочистку поверхности с „эффектом лотоса“ [1], или, другими словами, режим скольжения (sliding) Касси согласно [13]. Таким образом, „эффекту лепестка розы“ соответствует хорошо описанный в [24] смешанный режим Венцеля–Касси. Для того чтобы достигнуть состояния супергидрофобности с „эффектом лотоса“, наноструктурированные поверхности, по аналогии с природными объектами, модифицируют, дополнительно нанося на них водоотталкивающие покрытия в виде сверхтонких слоев из соединений с низкой поверхностной свободной энергией, чаще всего из фторированных силанов или алкилсиланов [1,6,14]. Тем не менее режим супергидрофобности Касси является, как правило, неустойчивым и склонным к полному или частичному превращению в режим Венцеля, например, под влиянием давления, нагрева, вибрации или по мере испарения капли [8].

Наноструктурированные слои оксида цинка (ZnO) способны проявлять высокую гидрофобность и, будучи обработанными фторсиланами или алкилсиланами для придания им супергидрофобности, находят широкое применение в микро- и нанoeлектронике [7,9,14–23]. Интерес к наноструктурированным слоям этого широкозонного полупроводникового материала не в последнюю очередь обусловлен его адаптивностью, а именно способностью обратимо превращаться из высокогидрофобного в гидрофильный под воздействием ультрафиолетового (УФ) облучения. Как было показано авторами [9,18], причина такой метаморфозы заключается в способности УФ облучения генерировать в оксиде цинка электронно-дырочные пары. В результате взаимодействия дырок с узельным кислородом в ZnO возникают поверхностные кислородные вакансии, которые заполняются кислородом, возникшим вследствие диссоциативной адсорбции молекул воды из влажного воздуха, и поверхность наноструктур покрывается большим количеством гидроксильных групп OH^- , т.е. становится гидрофильной. Авторами [7,17–20,22] обнаружено, что индуцированная ультрафиолетом супергидрофильность

обращается в исходную супергидрофобность, если наноструктуры оксида цинка находятся в темноте. Авторами [9] для самоочистки поверхностей оксида цинка была использована способность высокогидрофобных наноструктур ZnO с „эффектом лепестка розы“ обратимо превращаться под воздействием ультрафиолетового облучения в супергидрофильные. Причина самоочистки поверхностей с „эффектом лепестка розы“ под воздействием УФ излучения заключалась в том, что органические загрязнения окислялись и частично разлагались, после чего легко смывались дождем с супергидрофильных наноструктур оксида цинка. По мнению авторов [7], использование адаптивности таких наноструктур оксида цинка является перспективным для биологических микроэлектромеханических систем и лабораторий-на-чипе.

Исследованные в [7,9,10,14–22] наноструктурированные массивы оксида цинка были изготовлены различными методами, в том числе и недорогим, приспособленным для крупномасштабного производства методом электрохимического катодного осаждения [21]. В данной работе нами предлагается использование метода импульсного катодного осаждения для изготовления наноструктурированных слоев оксида цинка с гидрофобностью, контролируемой параметрами изготовления и управляемой посредством ультрафиолетового облучения. Данный метод изготовления наноструктурированных слоев оксида цинка уже показал свои преимущества при создании одномерных и иерархических наноструктур ZnO, в том числе для антиотражающих покрытий [25–30]. Он обладает дополнительными возможностями управления морфологией, кристаллической структурой и оптическими свойствами наноструктур. В данной работе показана возможность создания адаптивных наноструктурированных слоев оксида цинка недорогим и приспособленным для крупномасштабного производства методом импульсного электроосаждения из водных растворов без использования каких-либо водоотталкивающих покрытий.

2. Методика эксперимента

Изготовление массивов оксида цинка выполняли методом катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке с перемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.1 M NaNO_3 и 0.01 M или 0.05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, при температурах $t = 70\text{--}85^\circ\text{C}$. В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали стеклянные пластины, покрытые прозрачными электропроводящими слоями легированного фтором оксида олова (FTO) марки TEC 7 фирмы Pilkington, USA. Противозлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl . Для осуществления импульсного электроосаждения ZnO с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного программатором ПР-8, на подложку-катод по-

давали прямоугольные импульсы потенциала, нижний предел которого U_{off} для различных образцов составлял -0.7 или -0.8 В, верхний предел U_{on} был -1.2 , -1.3 или -1.4 В (потенциалы приведены относительно Ag/AgCl). Рабочий цикл (duty cycle), т.е. отношение длительности импульса к сумме длительностей импульса и паузы, и частота импульсов составляли 0.4 и 2 Гц соответственно. Импульсное электроосаждение разных образцов ZnO осуществлялось в течение $\tau = 10, 30$ мин или 1 ч. Поскольку в [31] для электрохимического изготовления вертикально ориентированных по отношению к подложке наностержней ZnO рекомендуется создание зародышевых слоев этого материала (seed layers), такие слои были сформированы при изготовлении ряда образцов (символ S в обозначении образца). Создание на поверхности FTO зародышей оксида цинка осуществляли на начальном этапе изготовления наноструктурированных слоев ZnO путем краткосрочного (30 с) потенциостатического электроосаждения ZnO в том же электролите при потенциале катода $U = -1.3$ В.

Исследование оптических свойств ZnO выполняли с помощью спектрофотометра СФ-2000, оснащенного приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания $T(\lambda)$ использовали подложки FTO. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g слоев ZnO определяли аналогично описанному в [28,29] посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости $[-\ln(T)hv]^2$ от энергии фотона hv . Разупорядочение структуры ZnO оценивали по величине энергии Урбаха E_0 , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости $\ln[-\ln(T)]$ от hv . Фактор светорассеяния (Hf, Haze factor) рассчитывали в соответствии с [30] как отношение диффузного отражения к общему отражению R (сумме диффузного и зеркального отражений).

С целью анализа кристаллической структуры слоев ZnO рентгеновские спектры регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН-4 в излучении $\text{CoK}\alpha$ (длина волны $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.7889$ Å) и $\text{NiK}\alpha$ (длина волны $\lambda_{\text{NiK}\alpha} = 1.6578$ Å). Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу–Брентано ($\theta-2\theta$). Обработка полученных рентгеновских дифрактограмм выполнялась с помощью программ New_Profile v.3.4 (486) и OriginPro v.7.5 при сравнении данных экспериментальных рентгеновских дифрактограмм с базой эталонных данных JCPDS с помощью программы PCPDFWIN v.1.30. Оценка областей когерентного рассеяния (coherent scattering region, CSR) и величин микронапряжений $\Delta d/d$ (где d — период кристаллической решетки согласно JCPDS, Δd — разность между экспериментальным и эталонным значениями периода кристаллической решетки) производилась посредством анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов методом аппроксимаций Вильямсона–Холла согласно [32,33]. Параметры кристаллической решетки a и c гексагональной фазы оксида цинка рассчитывали по

положению двух последних проиндексированных линий рентгеновских дифрактограмм в соответствии с [26] методом графической экстраполяции по Нельсону–Рилли (МНР) и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с помощью программы UnitCell с использованием всех зарегистрированных отражений рентгеновских дифрактограмм. Для исследования текстуры электроосажденных слоев оксида цинка анализировали интегральные интенсивности всех зарегистрированных дифрактометрических пиков. Для каждого пика рассчитывали в соответствии с [30] значение полюсной плотности $P_{(hkl)}$, которая определяет количество кристаллитов, в которых плоскость (hkl) параллельна поверхности образца. Полюсные плотности определяли для всех зарегистрированных рентгеновских дифрактометрических пиков, кристаллическая текстура соответствовала плоскостям (hkl) , для которых $P_{(hkl)} \gg 1$.

Исследование морфологии поверхности массивов кристаллитов оксида цинка производили полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке „НаноЛаборатория Интегра Прима NT-MDT“ и методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения SEM Tescan Mira 3 LMU.

Для анализа гидрофобности/гидрофильности поверхности наноструктурированных слоев оксида цинка применялись стандартные методики сидячей капли (sessile drop method), измерения угла наклона (tilt angle) и наблюдения за испарением капель, хорошо описанные в [1,6,8,34]. Каплю дистиллированной воды радиусом r от 0.7 до 1 мм и объемом $1.5-3.7$ мкл с помощью шприца помещали на горизонтальную поверхность FTO со слоем ZnO . Фиксирование изображения капли на поверхности осуществлялось с помощью цифровой фотокамеры Samsung PL55, объектив которой размещался на уровне поверхности с помощью штатива. Для определения гистерезиса смачивания $\Delta\vartheta$ поверхность FTO со слоем ZnO и каплей воды наклоняли. Углы наклона по отношению к горизонту (tilt angle) составляли $7-32^\circ$. После этого каплю фотографировали и измеряли ее отступающий (верхний) и наступающий (нижний) контактные углы. Для осуществления наблюдения за испарением капель воды на поверхности наноструктурированных слоев ZnO создавали серии фотографий капель на протяжении 4 мин, съемку осуществляли через каждые 60 с. Определение краевого угла на горизонтальной поверхности ϑ , а также наступающего и отступающего краевых углов на наклонной поверхности ZnO с целью установления характеристик смачивания проводились с помощью анализа профиля капли на изображениях в соответствии с методикой [34]. Краевой угол рассчитывали в соответствии с [34] по формуле

$$\text{tg}(\vartheta/2) = h/r, \quad (1)$$

где h — высота капли над поверхностью, r — радиус основания капли, лежащей на поверхности ZnO .

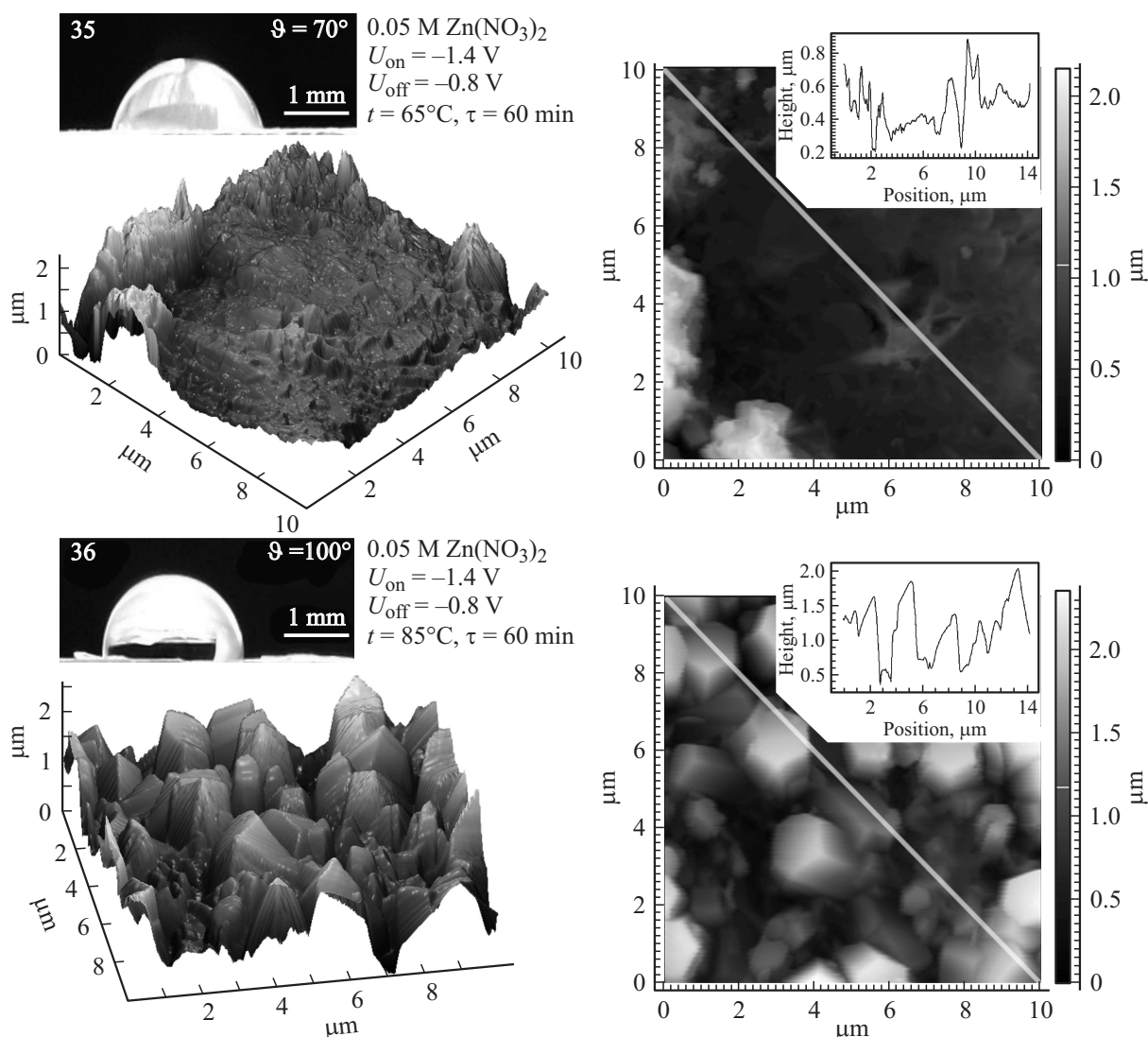


Рис. 1. Трехмерные и двумерные АСМ-изображения, а также полученные по данным АСМ профили поверхности и формы нанесенных на эти поверхности капель воды с указанием контактных углов для четырех образцов наноструктурированных массивов ZnO 35, 36, 58 и S16, полученных в разных режимах импульсного электрохимического осаждения.

Объем капли в зависимости от ее формы определяли по общепринятым геометрическим формулам для вычисления объемов шара или его сегмента.

Исследование изменения свойств смачивания поверхности ZnO под действием УФ облучения от высокогидрофобного состояния до гидрофильного осуществлялось при освещении поверхности со слоем ZnO УФ лампой мощностью 26 Вт. Длины волн УФ излучения составляли 315–400 нм. УФ облучение ZnO проводили в течение 10–60 мин. После выдержки образцов под действием УФ облучения в указанном временном интервале осуществлялась съемка профиля капли с помощью цифровой фотокамеры. С целью наблюдения за восстановлением высокогидрофобного состояния поверхности ZnO после ее УФ облучения образцы выдерживали в темноте в течение 14 дней, профили капли фотографировали через каждые 2 дня. Капли воды при каждом анализе наносили

в 5 разных точках поверхности образца ZnO с целью повышения точности измерений.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны трехмерные и двумерные АСМ-изображения, а также полученные по данным АСМ профили поверхности и формы нанесенных на эти поверхности капель воды с указанием контактных углов для четырех образцов наноструктурированных слоев ZnO (35, 36, 58 и S16), полученных в разных режимах импульсного электрохимического осаждения. Параметры электроосаждения каждого из образцов также приведены на рис. 1. На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы этих образцов, а на

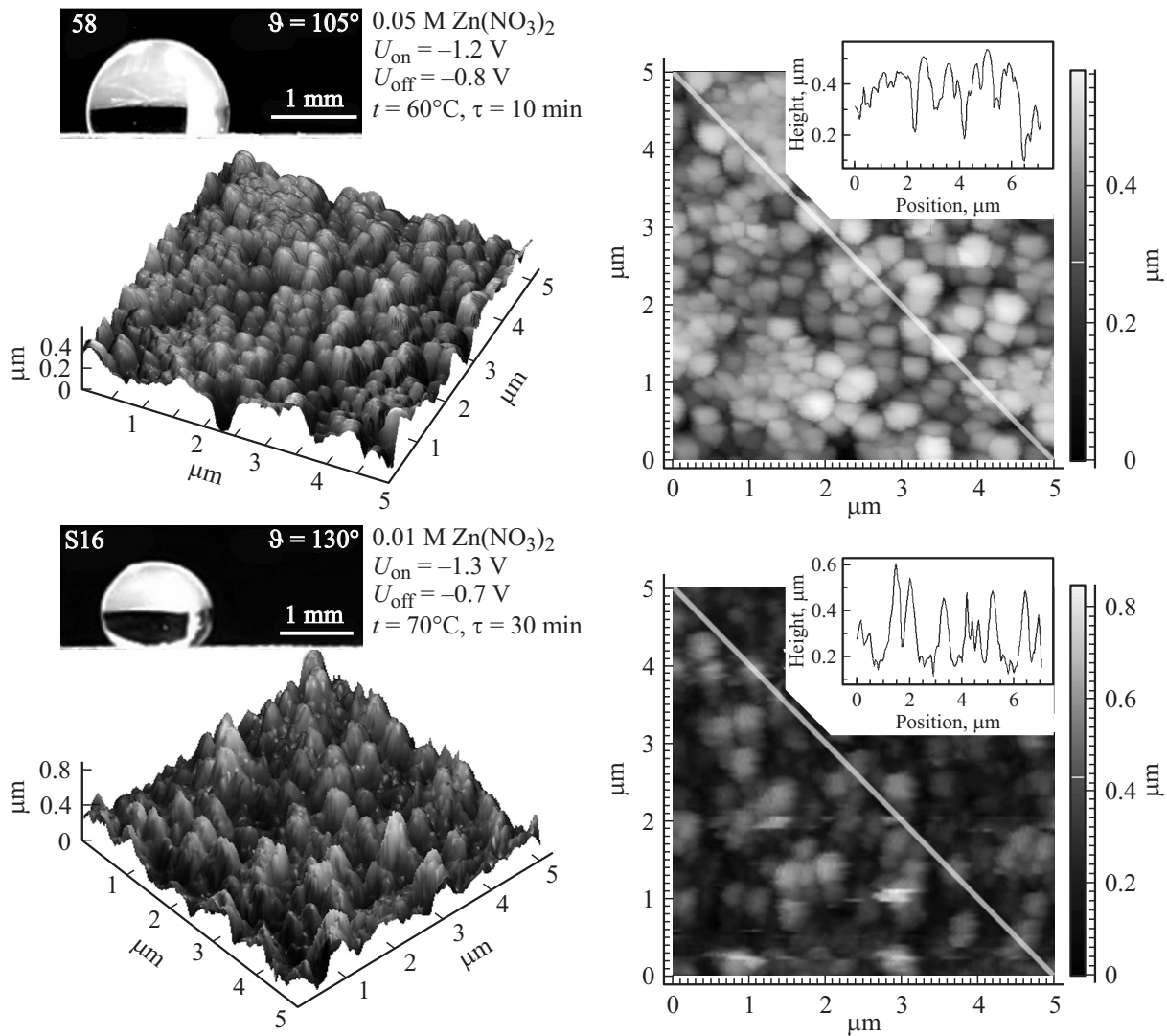


Рис. 1 (продолжение).

рис. 3 — результаты анализа их оптических свойств. Данные анализа методом рентгеновской дифрактометрии позволяют утверждать, что все образцы являются однофазными, имеют гексагональную структуру ZnO модификации вюрцит (JCPDS 36-1451) и в той или иной степени текстурированы в направлении $\langle 0001 \rangle$, т.е. перпендикулярно поверхности подложки, за исключением образца 58, текстурированного в направлении $\langle 10\bar{1}3 \rangle$. Вероятной причиной различий в смачиваемости поверхности является морфология наноструктурированных слоев ZnO. Гидрофильность образца 35 ($\vartheta = 70^\circ$) коррелирует с его грубой поверхностью и большими расстояниями между выступами. Хотя образец 36 является гидрофобным ($\vartheta = 100^\circ$), его поверхность образована крупными гладкими наностержнями ZnO, $\sim 1.5 \mu\text{m}$ в диаметре, и широкими неглубокими пустотами между наностержнями, которые, хотя бы частично, могут заполняться смачивающей поверхность водой. Для изготовления образца 58 был выбран такой режим импульс-

ного электроосаждения, что высота нановыступов ZnO небольшая ($< 200 \text{ nm}$), а верхушки нановыступов имеют закругленную форму, что в целом способствует заполнению пустот между ними водой. Поэтому гидрофобность образца 58 невелика ($\vartheta = 105^\circ$). Обладающий высокой гидрофобностью образец S16 ($\vartheta = 130^\circ$) был получен с использованием электроосаждения зародышевого слоя на начальной стадии своего изготовления. Как видно из рис. 1, образец S16 представляет собой плотный массив острых наностержней ZnO, полное заполнение водой пустот между которыми проблематично. Полученные нами экспериментальные результаты хорошо согласуются с заключениями, сделанными на основании теоретических расчетов и опытных данных в обстоятельном обзоре по смачиваемости поверхностей [8]. В [8] указывается, что для поверхностей с большими расстояниями между неровностями энергетически более выгодно состояние Венцеля, при наличии высоких неровностей энергетически вероятнее режим Касси–Бакстера, а при сглажи-

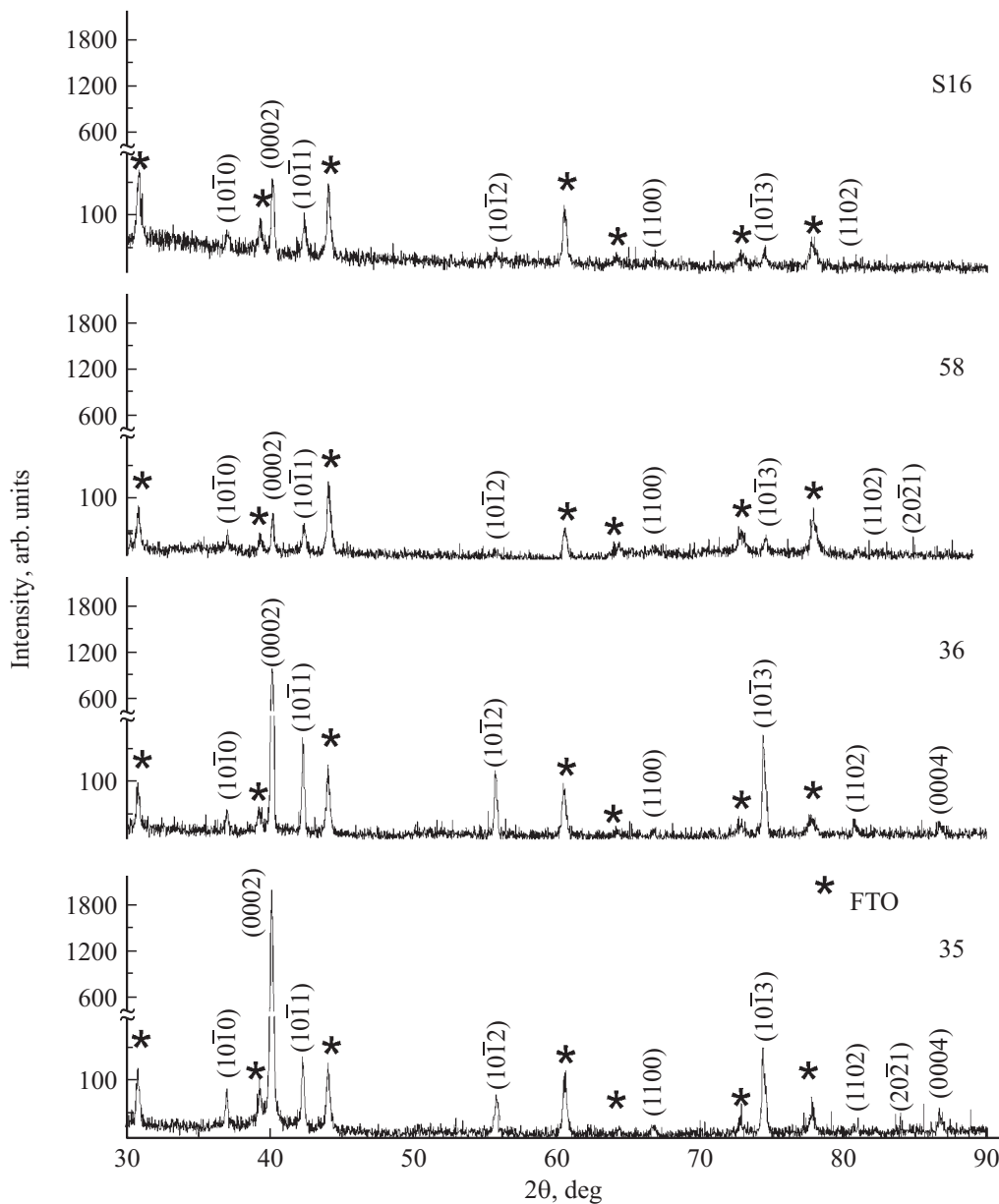


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов наноструктурированных слоев оксида цинка 35, 36, 58 и S16, выращенных на подложках FTO (излучение $\text{CoK}\alpha$).

вании этих неровностей ожидается переход из режима Касси–Бакстера в состояние Венцеля. Данные оптических исследований образцов 35, 36, 58 и S16 (рис. 3) показывают, что прозрачность (оптическое пропускание, transmittance) слоев ZnO закономерно уменьшается с их толщиной, отражение R (reflectance), как правило, имеет характерное для этого материала значение $\sim 10\%$ и, судя по спектрам фактора светорассеяния H_f на рис. 3, имеет преимущественно диффузный характер, что свойственно для наноструктур. Исследования влияния температуры и концентрации электролита, а также катодных потенциалов на оптические свойства и на структурные параметры ZnO, рассчитанные по результатам рентгеновских дифрактометрических исследований,

выявили (см. таблицу), что все электроосажденные слои оксида цинка были нанокристаллическими (их CSR не превышали десятков или 1–2 сотен нанометров). Ширина запрещенной зоны E_g этих образцов была близкой к характерной для массивного оксида цинка, для которого $E_g = 3.37$ эВ [18]. Значения энергии Урбаха E_0 были небольшими, что свидетельствовало в пользу упорядоченности кристаллической структуры наноструктурированных слоев ZnO. Кристаллическая структура представленных на рис. 1 образцов характеризовалась увеличенными параметрами кристаллических решеток вдоль оси c по сравнению с эталонным ZnO (в соответствии с JCPDS 36-1451 $a = 3.250$ Å, $c = 5.207$ Å), а также незначительными микронапряжениями $\Delta d/d$.

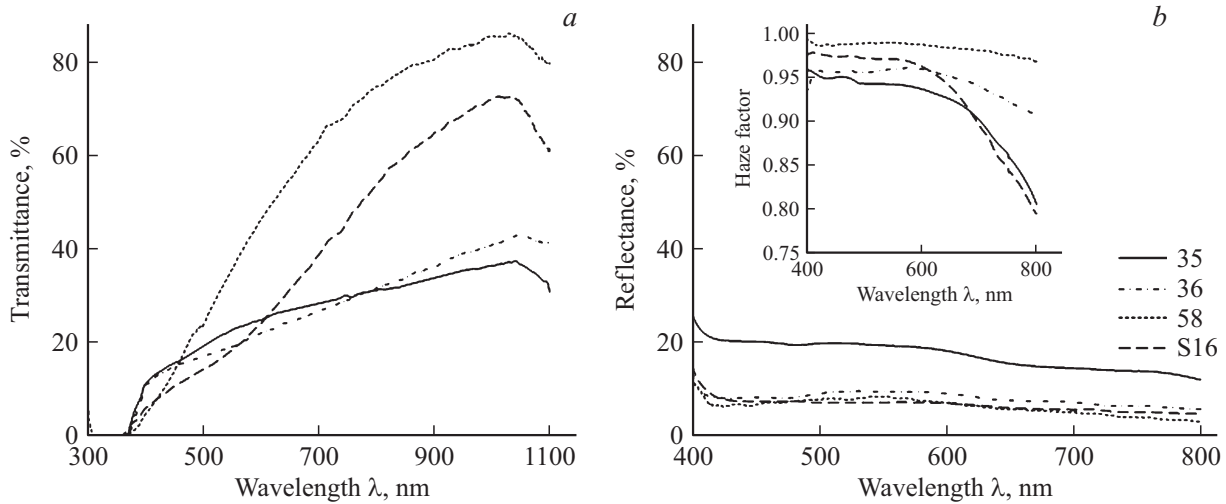


Рис. 3. Спектры пропускания $T(\lambda)$ (a), спектры общего отражения и фактора светорассеяния $H_f(\lambda)$ (b) для образцов ZnO 35, 36, 58 и S16 на поверхности FTO (угол падения света относительно нормали к подложке 8°).

Сопоставление кристаллической текстуры наноструктурированных слоев ZnO с контактными углами капель воды на их поверхности для образцов на рис. 1 не показало их строгой корреляции, основное значение имели размер и глубина пустот между выступами на поверхности.

На рис. 4 показана группа электроосажденных в импульсном режиме образцов ZnO 60, 61, 62 и 63. Наряду с растровыми электронно-микроскопическими снимками поверхности наноструктурированных слоев ZnO, выполненными в двух масштабах, и фотографиями капель воды на этих поверхностях представлены также рентгеновские дифрактограммы и данные оптических исследований. Параметры импульсного электроосаждения каждого из этих образцов также приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, гидрофобность наноструктурированных слоев ZnO зависит не только от размера и глубины пустот между выступами на поверхности, но и от формы и упорядочения этих выступов. Как видно из рентгенов-

ской дифрактограммы на рис. 4 и из данных таблицы, образец 63 текстурирован в плоскости (1102), о чем свидетельствуют на растровых электронно-микроскопических снимках выступы соответствующей формы. Благодаря такой форме выступов капля воды не удерживается на поверхности и в значительной степени внедряется в слой ZnO, что приводит к слабой гидрофильности поверхности ($\vartheta = 85^\circ$). По данным оптических исследований (рис. 4), по причине текстурированности в плоскости (1102) образец 63 малопрозрачен и обладает сильным рассеянием и повышенным отражением света. В образце 60 наностержни ZnO ориентированы в направлении $\langle 0001 \rangle$ и имеют форму шестигранных призм, что увеличивает его прозрачность и оптическое отражение. Однако упакованы наностержни ZnO в образце 60 довольно рыхло (РЭМ-изображение на рис. 4), что способствует „проваливанию“ капель в своеобразные микроуглубления между скоплениями наностержней, и поэтому гидрофобность образца 60 невелика ($\vartheta = 100^\circ$).

Оптические свойства, структурные и субструктурные характеристики массивов ZnO

Номер образца	Оптические свойства		Структурные параметры							
	E_g , эВ	E_0 , эВ	Параметры решетки, Å				CSR, нм	$(\Delta d/d) \cdot 10^3$	(hkl)	$P_{(hkl)}$
			МНП		МНК					
			a	c	a	c				
35	3.39	0.15	3.256	5.223	3.257	5.216	73–200	0.7–1.7	(0002)	6.2
36	3.16	0.20	3.254	5.215	3.255	5.213	90–200	0.1–0.6	(0002)	4.5
58	3.22	0.45	3.252	5.208	3.253	5.210	60–140	0.6–1.4	(10 $\bar{1}$ 3)	2.3
S16	3.36	0.29	3.248	5.221	3.250	5.215	70–190	0.5–1.3	(0002)	2.4
60	3.21	0.41	3.249	5.221	3.251	5.214	40–60	0.2–1.9	(0002)	3.6
61	3.36	0.29	3.231	5.236	3.249	5.216	80–180	0.4–0.8	(0002)	2.4
62	3.26	0.48	3.256	5.217	3.256	5.218	40–70	0.8–1.6	(0002)	3.4
63	3.33	0.35	3.249	5.221	3.251	5.218	50–100	0.4–1.3	(1102)	1.7

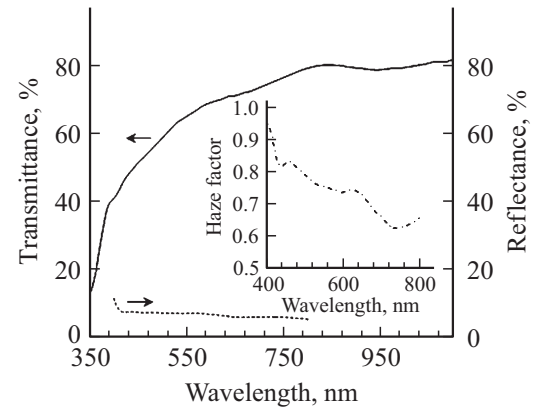
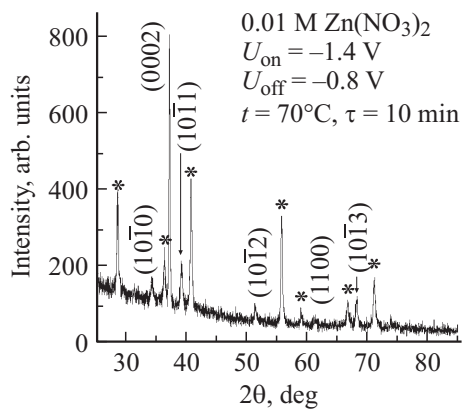
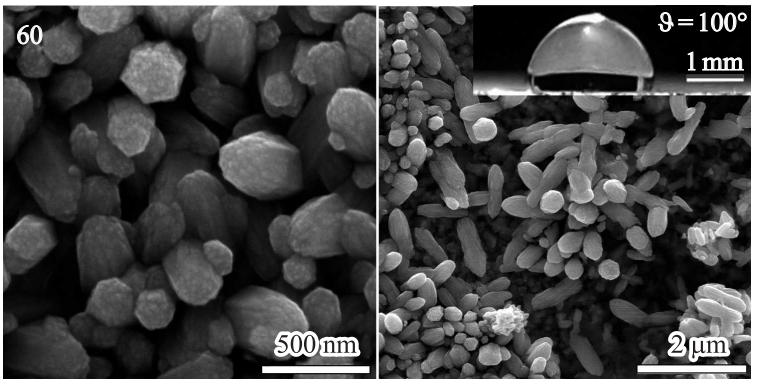
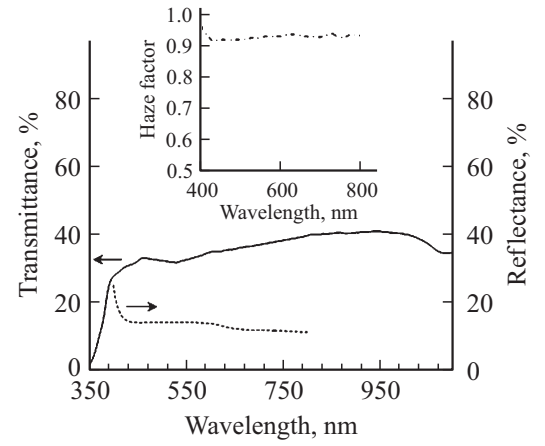
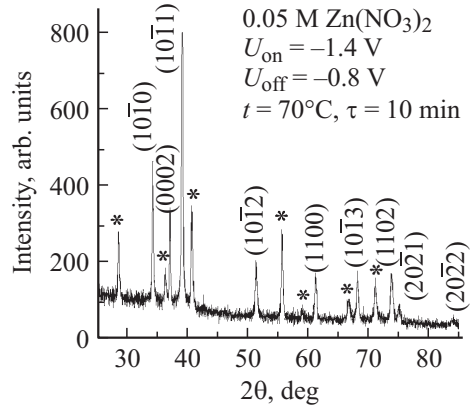
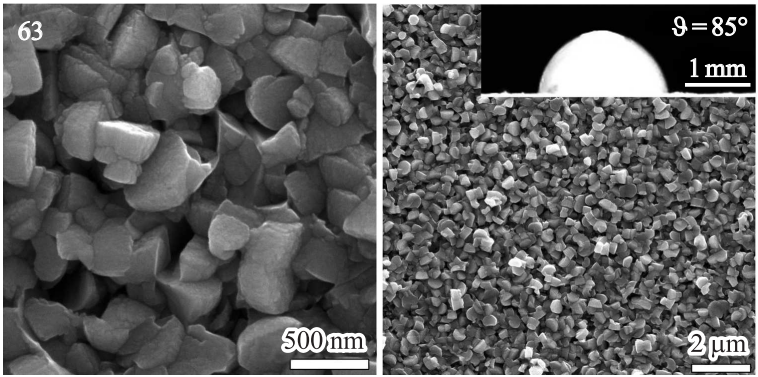


Рис. 4. Выполненные в двух масштабах растровые электронно-микроскопические снимки поверхности образцов, полученных в разных режимах импульсного электрохимического осаждения наноструктурированных слоев ZnO 60, 61, 62 и 63, фотографии капель воды на этих поверхностях с указанием контактных углов, рентгеновские дифрактограммы (излучение NiK_{α}) и данные оптических исследований образцов ZnO 60, 61, 62 и 63.

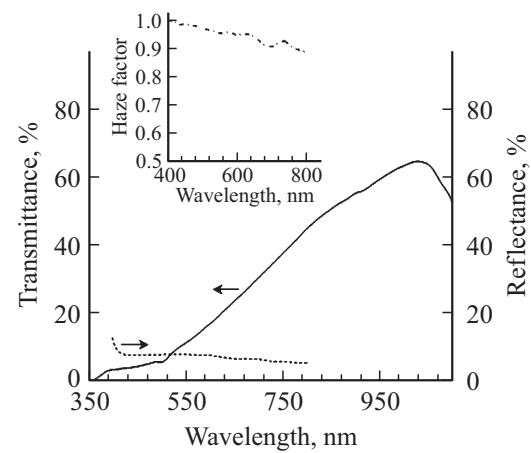
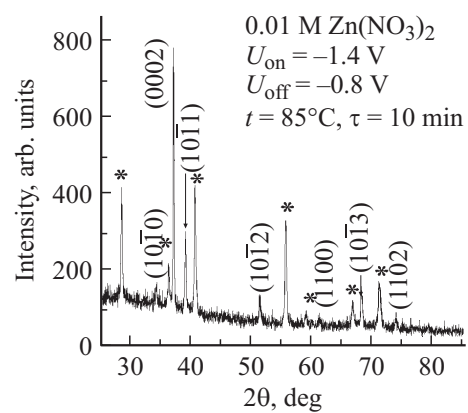
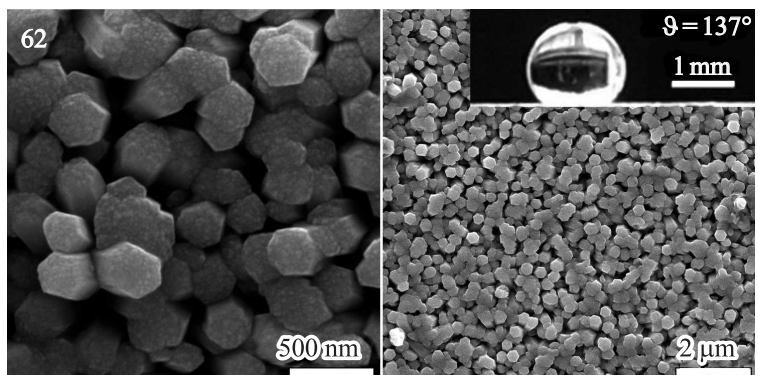
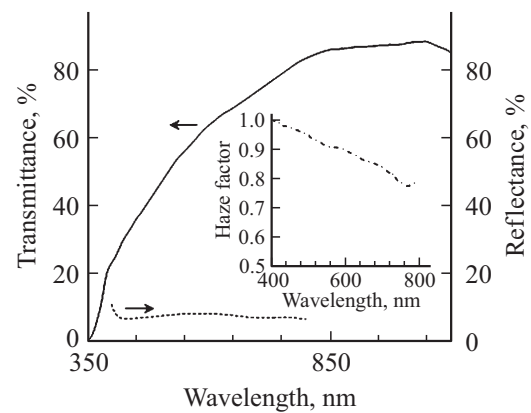
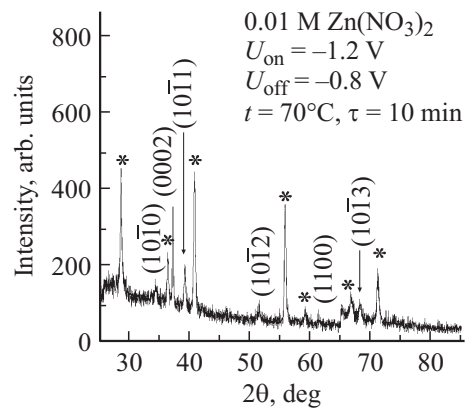
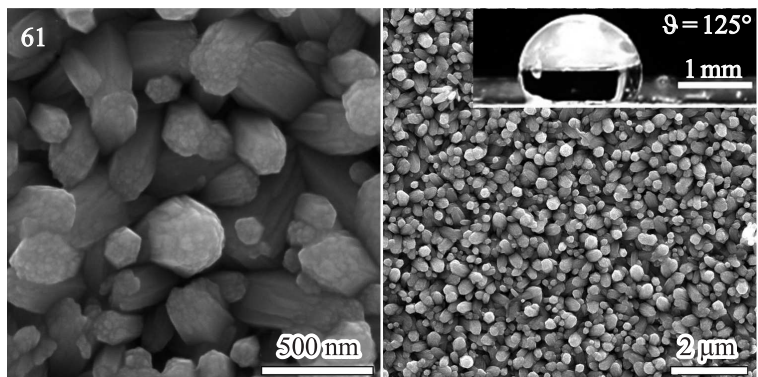


Рис. 4 (продолжение).

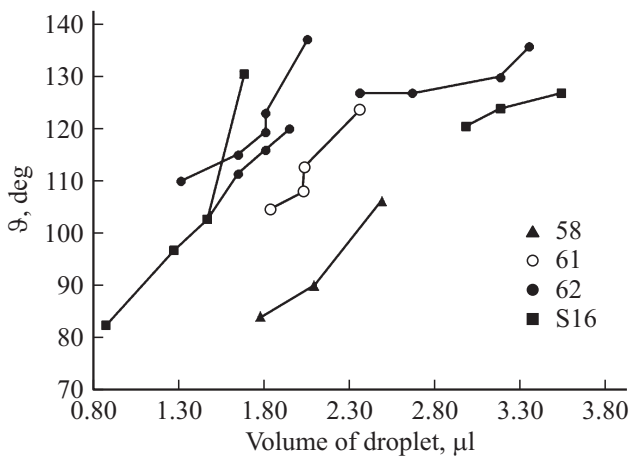


Рис. 5. Зависимости контактных углов ϑ от объема капель по мере их испарения на горизонтальной поверхности полученных в разных режимах импульсного электрохимического осаждения наноструктурированных слоев ZnO 58, 61, 62 и S16.

Поверхность становится высокогидрофобной, как видно из рис. 4, при увеличении плотности упаковки наностержней ZnO с хорошо выраженной текстурой в плоскости (0002). Для образца 61 с округлыми окончаниями наностержней контактный угол $\vartheta = 125^\circ$, а для образца 62, в котором шестигранные верхушки плотно упакованных наностержней способны к тому же хорошо удерживать капли воды на поверхности и не пропускать их внутрь наноструктурированного массива, контактный угол очень большой, $\vartheta = 137^\circ$. Напомним, что эффект высокой гидрофобности материала достигается нами исключительно за счет морфологии поверхности наноструктурированных массивов ZnO, без использования каких-либо водоотталкивающих покрытий. Представленные в таблице данные для образцов ZnO 60, 61, 62 и 63 показывают, что по структурным параметрам и оптическим характеристикам они несущественно отличаются

как друг от друга, так и от образцов, показанных на рис. 1. Однако, как мы видим, даже небольшие различия в параметрах импульсного электрохимического осаждения ZnO и вызванные ими слабые вариации в кристаллической структуре и свойствах материала способны радикально изменять смачиваемость поверхности этих наноструктурированных слоев.

Наблюдения за испарением капель, „сядущих“ на горизонтальной поверхности, позволяют по форме зависимостей контактных углов ϑ от объема капель V определять характер смачивания [2,13]. Согласно [2], если функция $\vartheta(V)$ имеет вид горизонтальной прямой, имеет место режим Касси–Бакстера, при котором вода не проникает в пустоты между неровностями, что проявляется в супергидрофобности с „эффектом лотоса“, т.е. наблюдается скатывание капли уже при незначительном наклоне поверхности. Если же зависимость $\vartheta(V)$ монотонно убывает по мере уменьшения V , то, согласно [2], мы имеем режим Венцеля с характерным для него большим гистерезисом смачивания $\Delta\vartheta > 10^\circ$. Для одной и той же поверхности по мере уменьшения V может происходить изменение режима от Касси–Бакстера до Венцеля. Как видно из рис. 5, в случае высокогидрофобных поверхностей, представленных вертикальными наностержнями ZnO (образцы S16 и 62), при высыхании крупных капель ($V > 2$ мкл) регистрируется смешанный режим смачивания Венцеля–Касси–Бакстера, более похожий на режим Касси–Бакстера. Если же изначальный размер капель мал ($V < 2$ мкл), то по мере высыхания капель наблюдается быстрое уменьшение ϑ , поверхность быстро превращается из высокогидрофобной в гидрофобную и даже в гидрофильную. Таким образом, по данным рис. 5, характер смачивания для мелких капель на высокогидрофобных поверхностях S16 и 62 определяется режимом Венцеля. Для высокогидрофобного образца 61, а также гидрофобного образца 58 характерно смачивание Венцеля уже при среднем изначальном размере высыхающей капли ($V \approx 2.5$ мкл).

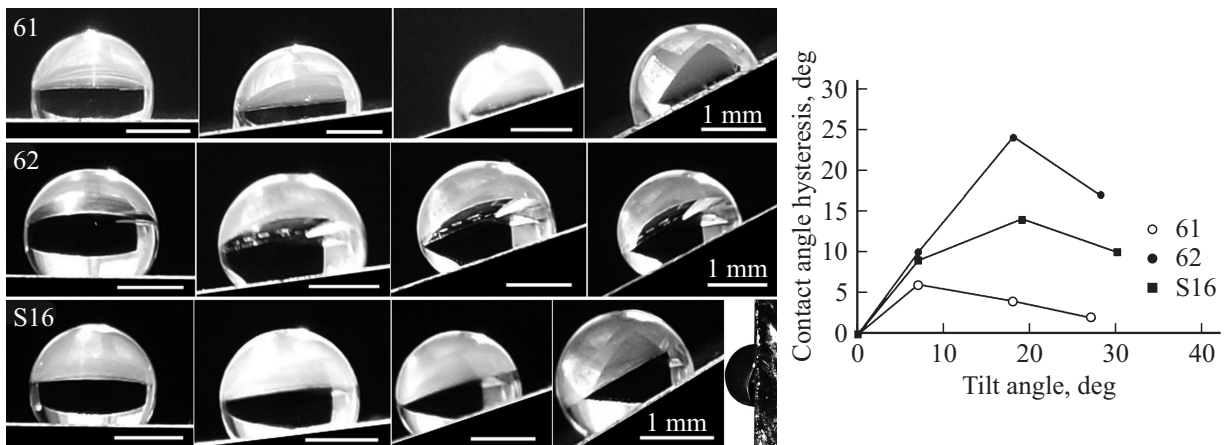


Рис. 6. Результаты исследования гистерезиса смачивания $\Delta\vartheta$ методом измерения угла наклона для высокогидрофобных образцов наноструктурированных массивов ZnO 61, 62 и S16, полученных в разных режимах импульсного электрохимического осаждения.

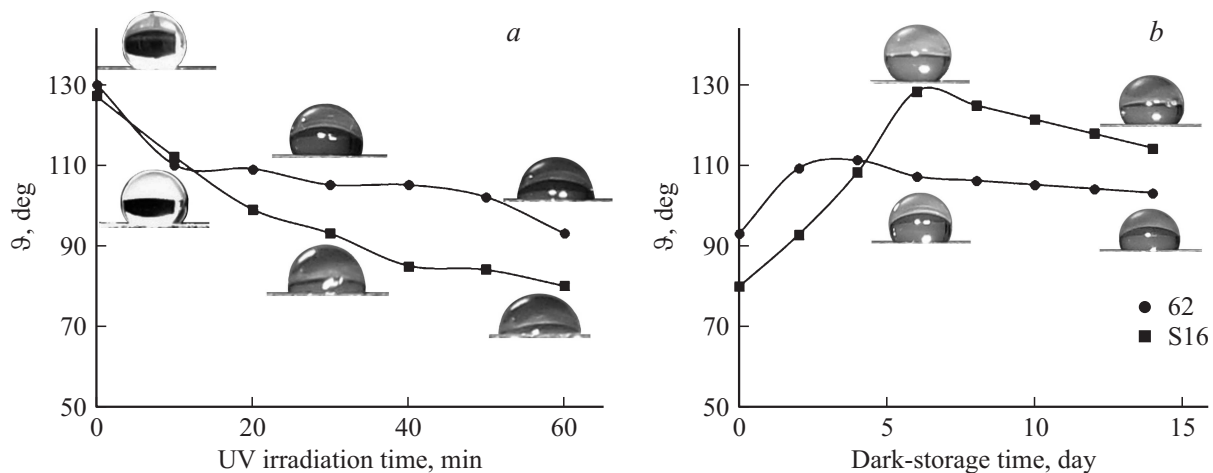


Рис. 7. Изменение смачиваемости высокогидрофобных поверхностей ZnO 62 и S16 с „эффектом лепестка розы“ под воздействием ультрафиолетового (UV) облучения (a) и восстановление гидрофобности этих наноструктурированных массивов ZnO по мере их пребывания в темноте (b).

Исследования гистерезиса смачивания $\Delta\theta$ методом измерения угла наклона показали (рис. 6), что хотя для высокогидрофобных наноструктурированных слоев ZnO, электроосажденных в импульсных режимах, разница между наступающим и отступающим углами при наклоне поверхности $20\text{--}30^\circ$ к горизонту не превышает 24° , а для образца 61 она даже меньше 7° , капли прочно „пришпилены“ к поверхности и не скатываются, даже если располагать слой ZnO вертикально, как это видно для образца S16 на нижнем правом фото рис. 6. Таким образом, на всех высокогидрофобных наноструктурированных слоях ZnO, электроосажденных нами в импульсных режимах, наблюдается „эффект лепестка розы“.

При УФ облучении высокогидрофобных поверхностей ZnO с „эффектом лепестка розы“ в течение $10\text{--}60$ мин их контактный угол монотонно снижается вплоть до достижения гидрофильности (рис. 7, a). Заметим, что в работах [7,9,17–20,22] УФ облучение для достижения супергидрофильности ZnO длилось гораздо дольше — 2 [20] или 3 ч [18]. Как видно из рис. 7, b, изменение смачиваемости поверхностей электроосажденных в импульсных режимах наноструктурированных слоев ZnO под воздействием УФ облучения было обратимым. Например, исходная высокая гидрофобность образца S16 восстанавливалась уже за 5 дней его нахождения в темноте. Таким образом, изготовленные нами наноструктуры ZnO представляли собой адаптивный материал.

4. Заключение

В данной работе нами представлены возможности недорогого и пригодного для массового производства метода импульсного электрохимического осаждения для изготовления без использования каких-либо водоотталкивающих покрытий высокогидрофобного материала с

„эффектом лепестка розы“ — наноструктурированных слоев оксида цинка. Выявлена взаимосвязь режимов импульсного электрохимического осаждения со структурой, оптическими свойствами и смачиваемостью создаваемых поверхностей ZnO. Исследования влияния УФ облучения на смачиваемость обнаружило, что изготовленные нами наноструктуры ZnO являются адаптивным материалом, способным под воздействием УФ излучения обратимо переходить из режима высокой гидрофобности к гидрофильности, а затем по мере пребывания в темноте возвращаться к исходному состоянию смачиваемости.

Список литературы

- [1] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, Z. Wang. *J. Mater. Chem.*, **18**, 621 (2008).
- [2] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M.I. Newton. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **161**, 124 (2010).
- [3] G. Bhutani, K. Muralidhar, S. Khandekar. *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, **1** (1), 29 (2013).
- [4] H.B. Eral, D.J.C.M. Mannetje, J.M. Oh. *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 247 (2013).
- [5] E. Celia, T. Darmanin, E.T. de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard. *J. Colloid and Interface Sci.*, **402**, 1 (2013).
- [6] B. Bhushan, Y.C. Jung, K. Koch. *Phil. Trans. Royal Soc. A*, **367**, 1631 (2009).
- [7] H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu. *Langmuir*, **20**, 5659 (2004).
- [8] B. Bhushan, Y.C. Jung. *Progr. Mater. Sci.*, **56**, 1 (2011).
- [9] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott. *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **169**, 80 (2011).
- [10] M.T.Z. Myint, G.L. Hornyak, J. Dutta. *J. Colloid Interface Sci.*, **415**, 32 (2014).
- [11] Z. Guo, W. Liu, B.-L. Su. *J. Colloid Interface Sci.*, **353**, 335 (2011).
- [12] C.N.C. Lam, R. Wu, D. Li, M.L. Hair, A.W. Neumann. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**, 169 (2002).
- [13] D. Quéré. *Langmuir*, **14**, 2213 (1998).

- [14] X.-T. Zhang, O. Sato, A. Fujishima. *Langmuir*, **20**, 6065 (2004).
- [15] H.C. Barshilia, S. John, V. Mahajan. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **107**, 219 (2012).
- [16] U.P. Shaik, S. Kshirsagar, M.G. Krishna, S.P. Tewari, D.D. Purkayastha, V. Madhurima. *Mater. Lett.*, **75**, 51 (2012).
- [17] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Tondello, U.L. Štanger, S.R. Patil. *Surface & Coatings Technol.*, **203**, 2041 (2009).
- [18] H. Li, M. Zheng, S. Liu, L. Ma, C. Zhu, Z. Xiong. *Surface & Coatings Technol.*, **224**, 88 (2013).
- [19] X.Q. Meng, D.X. Zhao, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, Y.M. Lu, L. Dong, Z.Y. Xiao, Y.C. Liu, X.W. Fan. *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 450 (2005).
- [20] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 62 (2004).
- [21] B.-B. Wang, J.-T. Feng, Y.-P. Zhao, T.X. Yu. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **24**, 2693 (2010).
- [22] S. Yin, T. Sato. *J. Mater. Chem.*, **15**, 4584 (2005).
- [23] M.T.Z. Myint, G.L. Hornyak, J. Dutta. *J. Colloid and Interface Sci.*, **415**, 32 (2014).
- [24] N. Gao, Y.Y. Yan, X.Y. Chen, D.J. Mee. *Mater. Lett.*, **65**, 2902 (2011).
- [25] Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **46** (6), 845 (2012).
- [26] Н.П. Клочко, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, Г.С. Хрипунов, А.В. Копач. *ФТП*, **47** (8), 1129 (2013).
- [27] N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, K.S. Klepikova, M.V. Kirichenko, V.M. Lyubov. *Solar Energy*, **98**, 384 (2013).
- [28] Н.П. Клочко, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, Г.С. Хрипунов, А.В. Копач. *ФТП*, **47** (8), 1129 (2013).
- [29] Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **48** (4), 549 (2014).
- [30] Н.П. Клочко, Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, В.Р. Копач, В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач. *ФТП*, **49** (2), 219 (2015).
- [31] M. Skompska, K. Zarębska. *Electrochim. Acta*, **127**, 467 (2014).
- [32] *Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум*, под ред. Л.С. Палатник (Киев, Вища шк., 1983).
- [33] С.В. Цыбуля. *Введение в структурный анализ нанокристаллов* (Новосибирск, НГУ, 2008).
- [34] Y. Yuan, T.R. Lee. In: *Surface Science Techniques [Springer Series in Surface Sciences]*, ed. by G. Bracco, B. Holst (Berlin, Springer Berlin Heidelberg, 2013) v. 51, p. 3.

Редактор Л.В. Шаронова

Hydrophobicity control of nanostructured zinc oxide layers produced by pulsed electrodeposition

N.P. Klochko, K.S. Klepikova, V.R. Kopach,
G.S. Khrypunov, Y.O. Myagchenko*, E.E. Melnychuk*,
V.M. Lyubov, A.V. Kopach

National Technical University
„Kharkiv Polytechnic Institute“,
61002 Kharkiv, Ukraine

* National Taras Shevchenko University,
03680 Kyiv, Ukraine

Abstract In this paper, the possibility of creating of high hydrophobic nanostructured zinc oxide layers without any water repellent coatings were made by means of pulsed electrodeposition from aqueous solutions, an inexpensive and adapted for large-scale production method. The conditions for deposition of high hydrophobic nanostructured zinc oxide layers characterized by „rose petal effect“ with specific morphology, optical properties, crystal structure and texture have been revealed. The prepared ZnO nanostructures are promising for micro- and nanoelectronics as an adaptive material capable for reversible transformation into a hydrophilic state under the influence of ultraviolet radiation.