

06.1

Усиление гидрофобных свойств структур ZnO золотым покрытием

© А.Э. Муслимов, В.М. Каневский

Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН,
Москва, Россия
E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 августа 2021 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2021 г.

Принято к публикации 29 ноября 2021 г.

Обнаружен эффект усиления гидрофобных свойств ансамбля микро- и наноструктур ZnO в результате покрытия золотом. Впервые показано, что покрытие ансамбля микро- и наностержней ZnO слоем золота приводит к резкому увеличению краевого угла смачивания с 145 до 168° (объем капли воды 5 mm³) и снижению времени перехода гидрофобность/гидрофильность при ультрафиолетовом облучении.

Ключевые слова: ZnO, золото, супергидрофобный.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52087.19002

Интерес к супергидрофобным покрытиям прежде всего обусловлен их высокой водонепроницаемостью, стойкостью к коррозии и обледенению, устойчивостью к биообрастанию, а также различным видам загрязнений. Тем более важно использование материалов с супергидрофобными свойствами в качестве элементов современной нанoeлектроники. К сожалению, традиционно используемые в нанoeлектронике материалы не обладают гидрофобными свойствами, и зачастую требуется специальная подготовка их поверхности. Например, в кремниевых технологиях применяется металл-стимулированное травление [1], которое позволяет формировать пористую поверхность с высоким значением краевого угла смачивания. Другим примером является применение поверхностей с многомодальной шероховатостью. В [2] для образцов ZnO с многомодальной шероховатостью поверхности было достигнуто супергидрофобное состояние с краевым углом, равным 151°. Еще одной проблемой является необходимость нанесения золотых контактов к различным элементам электронной платформы, которые могут служить дополнительными центрами адсорбции воды. Вообще говоря, споры о гидрофильных и гидрофобных свойствах золота идут давно. Согласно выводам, сделанным в [3], чистая поверхность золота является гидрофильной. Однако загрязнение поверхности золота значительно снижает ее смачиваемость. Наряду с этим известны результаты применения [4] этапов микроstructuring и последующего покрытия тиолом поверхности золота для перевода ее в гидрофобное состояние. Работ, посвященных влиянию покрытия золотом на гидрофобные свойства различных материалов, в частности оксида цинка, в литературе не обнаружено. При этом система Au–ZnO применяется в электронных устройствах; соответственно, предъявляются высокие требования к ее эксплуатационным характеристикам. Золото отличается неполярной кристаллической структурой, обладает хорошей адгезией к ZnO, и это является предпосылкой к усилению

гидрофобности ZnO, покрытого золотом. В настоящей работе приводится сравнительный анализ гидрофобных свойств (контактный угол смачивания, угол скольжения, переключение гидрофобность/гидрофильность) исходно чистой поверхности ZnO и поверхности с золотым покрытием с различной морфологией.

Образец ZnO с развитой микроструктурой поверхности на подложках сапфира (образец типа I) был сформирован методом самокаталитического синтеза из газовой фазы. Осаждение ZnO осуществлялось в зоне роста из газовой фазы, состоящей из паров цинка и газовой смеси аргона и кислорода. Реактор предварительно вакуумировался до давления 10 Па. Для формирования специфической микроморфологии ZnO температура в зоне испарения цинка на завершающем этапе роста понижалась.

Осаждение золота на часть образца ZnO (образец типа II) осуществлялось в установке термического напыления ВН-2000. Вакуум не хуже 10⁻⁶ Па. Толщина слоя золота контролировалась с помощью кварцевого измерителя толщины КИТ-1. Для исследования влияния микроморфологии золотого покрытия на гидрофобные свойства образец типа II отжигался в атмосферных условиях при температуре 650°C в трубчатой печи.

Дополнительно для сравнения был синтезирован образец сплошной пленки золота на сапфире.

Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol Neoscope 2 (JSM-6000), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором. Для анализа гидрофобности/гидрофильности микроstructuringированной чистой и покрытой золотом поверхности оксида цинка применялась методика „сидячей капли“. Капля дистиллированной воды объемом порядка 5 mm³ с помощью шприца помещалась на горизонтальную поверхность образца. Оптическая визуализация капли на поверхности осуществлялась с помощью цифровой фотокамеры. Контактный угол определялся по методике,

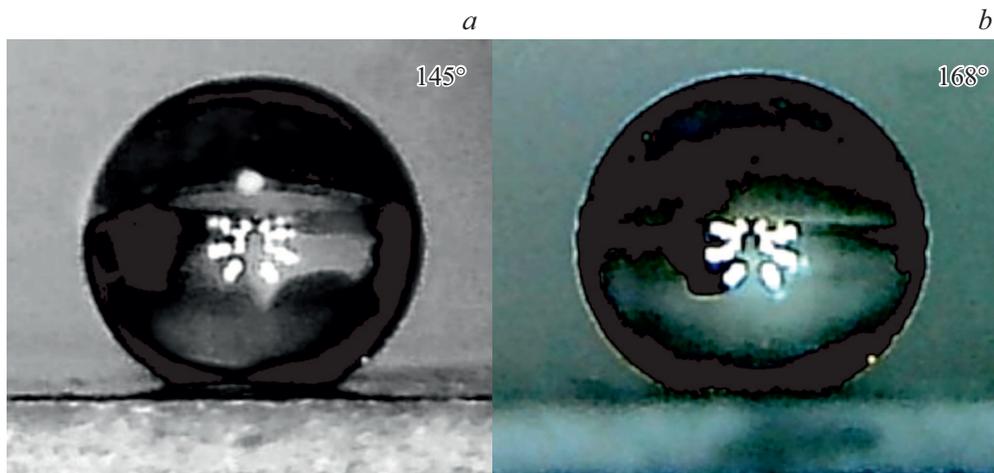


Рис. 1. Фотографии капели воды на поверхности образцов ZnO с указанием контактных углов. *a* — тип I, *b* — тип II.

описанной в [5]. Оптические исследования проводились с использованием оптического микроскопа Levenhuk. Исследование процесса переключения гидрофобность/гидрофильность осуществлялось с помощью ультрафиолетового светодиода (максимум излучения 375 nm).

Образец типа I по данным электронной микроскопии представлял собой ансамбль гексагональных микростержней ZnO диаметром до $1\ \mu\text{m}$, из торцов которых продолжались заостренные наностержни ZnO. Длина и диаметр наностержней составляли $3\text{--}4\ \mu\text{m}$ и $100\text{--}150\ \text{nm}$ соответственно. Микроморфология поверхности образца ZnO (тип II) после осаждения золота толщиной порядка $60\ \text{nm}$ практически не изменилась. Присутствие золота ($\sim 2\ \text{at.}\%$) обнаруживалось лишь на спектрах энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Формирование специфической микроструктуры ZnO в условиях нашего эксперимента вполне закономерно. На начальном этапе формируются гексагональные микростержни ZnO по механизму пар–жидкость–кристалл. Катализатором их роста являются жидкие островки цинка на подложке. Молекулы кислорода диффундируют сквозь пары цинка к подложке, вступают в реакцию с цинком на подложке с образованием оксида цинка. В условиях низкой концентрации кислорода, управляя температурой в зоне испарения цинка, довольно легко контролировать диаметр растущих структур ZnO. Уменьшение диаметра стержней ZnO достигается снижением температуры в зоне испарителя цинка на завершающей стадии синтеза. Иницируется рост наностержня ZnO из капли цинка уменьшенного размера на торце материнского микростержня. В дальнейшем путем постепенного снижения концентрации цинка в газовой фазе рост наностержня ZnO полностью блокируется с образованием заострения на конце.

На следующем этапе исследовались гидрофобные свойства поверхности полученных образцов. Наносилась

капля воды объемом $5\ \text{mm}^3$. Судя по форме капли и величине контактного угла $\theta = 145^\circ$ (рис. 1, *a*), можно утверждать, что на поверхности данного образца реализуется состояние Касси–Бакстера [5]. Совокупность микро- и наностержней ZnO формирует поверхность со сложной морфологией и позволяет реализовать „эффект лотоса“ [6]. Идеально гладкая поверхность ZnO является высокогидрофильной, и, согласно [7], контактный угол смачивания составляет не более 5° . Контакт капли воды с ZnO минимизирован, и основную поверхность раздела фаз формирует область соприкосновения капли с воздушной прослойкой, заполняющей микропоры в толще ZnO. В соответствии с моделью Касси–Бакстера [5] с учетом того, что угол смачивания газообразной фазы с жидкостью составляет 180° , оценка доли площади взаимодействия ZnO–жидкость для образца типа I дает 0.18.

Аномально высокая гидрофобность (увеличение краевого угла смачивания до 168°) наблюдается (рис. 1, *b*) в области покрытия структуры ZnO слоем золота (тип II). Следует заметить, что подобные высокие значения краевого угла смачивания наблюдались ранее лишь для структур ZnO типа „коралл“ с полимерным покрытием [8]. Измеренный контактный угол смачивания для поверхности сплошной пленки золота $\sim 63^\circ$, что свидетельствует о ее слабой смачиваемости. Другим фактором усиления гидрофобности образца типа II может являться возможное увеличение или изменение структуры шероховатости в процессе покрытия золотом. По данным РЭМ, заметных изменений морфологии структур ZnO после осаждения на них слоя золота, не наблюдается. В этом случае вряд ли обоснованно связывать увеличение контактного угла смачиваемости с увеличением шероховатости боковых поверхностей нано- и микростержней ZnO после нанесения золота. Полагая, что доля площади взаимодействия ZnO–жидкость после покрытия образца типа I золо-

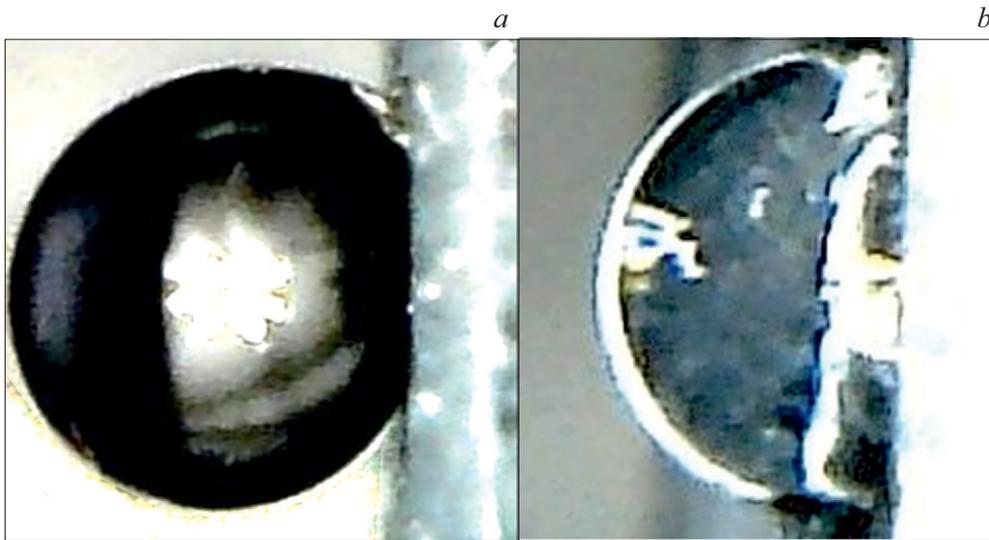


Рис. 2. Фотографии капля воды на поверхности образцов ZnO, наклоненных под углом $\sim 90^\circ$. *a* — тип I, *b* — тип II.

том не изменилась, усиление гидрофобности образца в целом можно связать с уменьшением смачиваемости (повышением гидрофобной составляющей) в каждой области контакта. Интересный результат обнаружился в экспериментах с наклоном образцов (время наклона 5 s). Образцы типа I и II с каплями воды наклонялись на 90° в вертикальной плоскости, т. е. до вертикального положения. Как показали результаты (рис. 2), для образца типа I площадь соприкосновения капли с поверхностью образца практически не изменилась, при этом сама капля наклонилась под действием силы тяжести. Для образца типа II наблюдалось резкое уменьшение краевого угла и увеличение площади соприкосновения капли с поверхностью образца. Следует отметить, что скатывания капли воды с поверхности образцов даже при таком значительном наклоне не наблюдалось.

Отличительной особенностью вюрцитной структуры ZnO является наличие полярных и неполярных направлений. Острые наностержней располагается вдоль полярной оси c и заканчивается ионами Zn^{2+} , на которые легко осаждаются полярные молекулы воды. Боковые грани гексагональных стержней ZnO образованы неполярными m -плоскостями [9]. Расчеты [10] показывают, что молекулы воды на m -плоскостях ZnO агрегируют и диссоциируют, обеспечивая стабильное гидрофильное состояние поверхности. Таким образом, гладкая поверхность ZnO является высокогидрофильной (контактный угол смачивания менее 5°), что подтверждают результаты [7]. С этим связано то, что в случае наклона чистого образца ZnO (тип I) скатывания капли воды, а также сползания нижнего края не наблюдается. Расширение капли при наклоне образца ZnO с золотым покрытием (тип II) можно объяснить стремлением к уменьшению энергии границы фаз капля–ZnO/Au и выполнением условия $\sigma_{sl} \ll \sigma_{sv}$ (поверхностные энергии на границе

раздела фаз твердое тело–жидкость и твердое тело–газ соответственно) между удельными свободными энергиями участвующих поверхностей. В целом наблюдаемые эффекты можно связать со сложным характером взаимодействия молекул воды с поверхностью золота [11]. Контактный угол смачивания даже для гладкой поверхности золота представлен в широком диапазоне $30\text{--}80^\circ$ (по данным обзорного исследования [3]). Предположительно основную роль при взаимодействии молекул воды с поверхностью золота может играть водородная связь Au–H [12], энергия которой, к сожалению, неизвестна. С другой стороны [3], наличие даже незначительных загрязнений (менее монослоя углерода) снижает смачиваемость золотого покрытия. С учетом того, что для сплошной пленки золота контактный угол смачивания $\sim 63^\circ$, можно сделать вывод о присутствии загрязнения. Еще одним фактором может являться неоднородность покрытия золотом структуры ZnO со сложным микро- и нанорельефом. Для обнаружения влияния микроморфологии покрытия золота образец типа II отжигался. В процессе термообработки золотое покрытие коагулировало, однако значительного влияния на гидрофобность образца типа II не оказало (рис. 3, образец ZnO/Au). Изменение контактного угла наблюдалось в пределах погрешности. При этом был обнаружен эффект снижения (до 10 min) времени перехода гидрофобность/гидрофильность при ультрафиолетовом облучении. Для сравнения отметим, что за это же время на чистой поверхности ZnO наблюдается уменьшение контактного угла и размеров капли воды.

Таким образом, в работе впервые обнаружен эффект усиления супергидрофобных свойств ансамбля микро- и наноструктур ZnO в результате покрытия золотом. С использованием специального режима осаждения был получен ансамбль гексагональных микро- и наностержней ZnO.

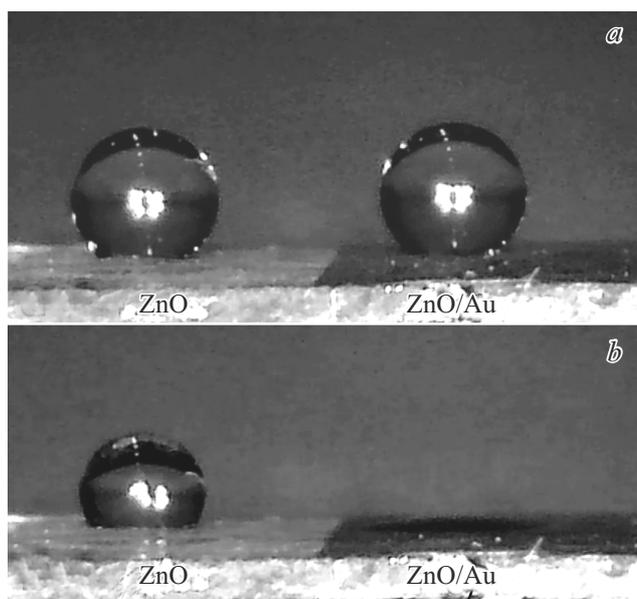


Рис. 3. Исследование процесса переключения гидрофобность/гидрофильность термообработанных образцов ZnO (типы I и II) при ультрафиолетовом облучении. *a* — до облучения, *b* — через 10 min после облучения.

диаметром до $1\ \mu\text{m}$, из торцов которых продолжались заостренные наностержни ZnO, что обеспечило формирование сложной топографии поверхности с многомодальной шероховатостью. Покрытие ансамбля микро- и наноструктур ZnO слоем золота толщиной порядка 60 nm привело к значительному усилению их супергидрофобных свойств. Величина краевого угла смачивания возросла с 145 до 168° (объем капли воды $5\ \text{mm}^3$). При этом наблюдается снижение времени перехода гидрофобность/гидрофильность при ультрафиолетовом облучении. Приведенные результаты могут быть интересны с точки зрения применения системы Au–ZnO в электронных устройствах и повышения их эксплуатационных характеристик.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Л.А. Задорожной и А.М. Ополченцеву за помощь в подготовке образцов.

Финансирование работы

Исследования осуществлялись с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ в рамках выполнения работ по государственным заданиям ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-0800598).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] О.В. Воловликова, С.А. Гаврилов, Г.О. Силаков, А.В. Железнякова, А.А. Дудин, *Электрохимия*, **55** (12), 1452 (2019). DOI: 10.1134/S0424857019120181 [O.V. Volovlikova, S.A. Gavrilov, G.O. Silakov, A.V. Zheleznyakova, A.A. Dudin, *Russ. J. Electrochem.*, **55** (12), 1186 (2019). DOI: 10.1134/S1023193519120188].
- [2] А.Э. Муслимов, А.Ш. Асваров, Н.С. Шабанов, В.М. Каневский, *Письма в ЖТФ*, **46** (19), 15 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50037.18371 [A.E. Muslimov, A.S. Asvarov, N.S. Shabanov, V.M. Kanevsky, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (10), 954 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020100107].
- [3] T. Smith, *J. Coll. Interface Sci.*, **75** (1), 51 (1980). DOI: 10.1016/0021-9797(80)90348-3
- [4] H. Notsu, W. Kubo, I. Shitanda, T. Tatsuma, *J. Mater. Chem.*, **15** (15), 1523 (2005). DOI: 10.1039/B418884E
- [5] Y. Yuan, T.R. Lee, in: *Surface science techniques*, ed. by G. Bracco, B. Holst. Springer Ser. in Surface Sciences (Springer, Berlin–Heidelberg, 2013), vol. 51, p. 3. DOI: 10.1007/978-3-642-34243-1
- [6] W. Choi, A. Tuteja, J.M. Mabry, R.E. Cohen, G.H. McKinley, *J. Coll. Interface Sci.*, **339** (1), 208 (2009). DOI: 10.1016/j.jcis.2009.07.027
- [7] M. Srivastava, B.B.J. Basu, K.S. Rajam, *J. Nanotechnol.*, **2011**, 392754 (2011). DOI: 10.1155/2011/392754
- [8] J. Wu, J. Xia, W. Lei, B. Wang, *PLoS ONE*, **5** (12), e14475 (2010). DOI: 10.1371/journal.pone.0014475
- [9] Z.L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16**, R829 (2004). DOI: 10.1088/0953-8984/16/25/R01
- [10] S. Kenmoe, P.U. Biedermann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2), 1466 (2017). DOI: 10.1039/c6cp07516a
- [11] J. Canning, N. Tzoumis, J.K. Beattie, B.C. Gibson, E. Iagan, *Chem. Commun.*, **50** (65), 9172 (2014). DOI: 10.1039/c4cc02492c
- [12] M. Bakar, M. Sugiuchi, M. Iwasaki, *Nature Commun.*, **8**, 576 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00720-3