ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 357-365

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 357-365

УДК 544.72:546.26-488

ISSN 1729-4428

Л.Ю. Островська

Капілярні властивості мікро- та наноструктурних плівок вуглецю

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної Академії наук України, вул. Автозаводська 2, Київ, 04074, Україна, E-mail: ostrovska@ism.kiev.ua

Розглянуті можливості зміни капілярних властивостей вуглецевих плівок завтовшки 0,8-3,6 мкм, сформованих на Si підкладці шляхом структурування їх поверхні на мікронній та наношкалі. Встановлені значні зміни змочуваності та поверхневої енергії монокристалічних алмазу та графіту, коли ці матеріали створені в наноструктурованій формі – нанокристалічного алмазу та нанопластинчатого графіту. Доведено, що поверхню наноструктурного матеріалу слід розглядати як гетерофазну, нанопорувату, з розміром та ієрархічною організацією пор, що забезпечують локальне підвішування рідини над нанопорою та незмочування твердої фази. Структурування на мікронній шкалі не викликає значного підвищення кута змочування і обмежене геометричними параметрами поверхні (кутом нахилу структурних одиниць поверхні до горизонту). Принципова зміна механізму змочування при переході від мікроструктур (механізм Венцеля-Дєрягіна для шорстких поверхонь) до наноструктур (механізм Кассі-Бакстера для гетерофазних поверхонь) обумовлює екстремальну інертність вуглецевих наноструктур до металів з Ван-дер-Ваальсовою взаємодією, органічних та неорганічних рідких середовищ.

Ключові слова: вуглецеві плівки, змочуваність, поверхнева енергія, моделі змочування, мікро-, наноструктурування, морфологія.

Стаття поступила до редакції 12.08.2006; прийнята до друку15.03.2007.

Вступ

Дослідження останніх років показали перспективність наноструктурних покриттів для різноманітних використань [1]. Причиною підвищеного інтересу до наноструктурних матеріалів являється великий потенціал їхнього практичного використання.

Для певних функціональних застосувань, в яких плівкове покриття знаходиться в контакті з рідким середовищем, ключову роль грає змочуваність поверхні рідиною. Зокрема, наноструктуровані покриття з регульованою змочуваністю на основі вуглецю мають застосування в якості біосумісних покриттів для медичних імплантантів, стабільних електродів і конденсаторів великої ємності в електрохімії, високочутливих хімічних і біосенсорів, функціональних і захисних покриттів оптичних і оптоелектронних пристроїв [2-5]. У зв'язку з цим вивчення закономірностей змочування наноструктурних матеріалів являється актуальним.

При наноструктуруванні матеріали можуть набувати нових властивостей і незвичних характеристик. Добре вивчений вплив наноструктурування на магнітні, електронні, механічні, оптичні властивості наноматеріалів [6]. На відміну від перерахованих, капілярні властивості наноструктурних поверхонь практично не вивчені. В нанооб'єктах поверхня наноструктурованого матеріалу має принципово нові специфічні властивості, що пов'язане з так званим розмірним ефектом. Наприклад, з'являються надвисокі адсорбційні здібності, що пов'язане з ненасиченими валентними зв'язками поверхневих атомів, пропорційне відношення яких відносно об'ємних атомів значно зростає. Це принципово впливає на капілярні властивості наноматеріалу.

Дослідження капілярних властивостей таких об'єктів уявляють певні складнощі, пов'язані із складною морфологією поверхні, як в експериментальному плані (коректне визначення кута змочування), так і в теоретичному, і потребують нових уявлень про процеси взаємодії в системі тверде – рідина. Найбільш важливим є встановлення закономірностей впливу нанорозмірності наноструктурних покриттів на їх макроскопічні фізико-хімічні та капілярні характеристики, а також з'ясування фізичної природи їх відмінності відносно відповідних характеристик матеріалів в моно- та нанокристалічному стані.

В наданій роботі проведене порівняльне дослідження змочування об'ємних монокристалічних вуглецевих структур (алмазу, графіту) та тонких

вуглецевих плівок різного масштабу структурування (мікро-, субмікро-, нанокристалічних). Розглянуті можливості зміни змочуваності вуглецевих плівок шляхом структурування поверхні на мікронній та наношкалі.

В наших попередніх дослідженнях [7-10] було встановлене, що змочуваність наноструктурних плівок можна ефективно змінювати, використовуючи різні фізичні та хімічні методи обробки поверхні, такі як іонна бомбардировка, термовідпал, УФ опромінення, гідрогенізація, окислення, легування. В роботі [11] ми дослідили ефективний вплив морфологічних параметрів поверхні, таких як шорсткість та структура (мікротопографія) на характеристики змочування нанокластерних плівок вуглецю та діоксиду титану. З цих результатів випливає можливість контролювання змочуваністю виключно контролюванням морфології поверхні на мікронній та нанометричній шкалі. Цей напрямок останнім часом активно розвивається стосовно плівкових матеріалів [12 - 16].

I. Експериментальні методики та методи розрахунку

Об'єктами дослідження були зразки об'ємного монокристалічного алмазу (площина (111)) та графіту (базисна площина (0001)); алмазні мікропірамідки, осаджені на Si підкладки; полікристалічні алмазні плівки з різним розміром зерна (від мікро- до нанокристалічних); плівки наноструктурного графіту – в контакті з рідкими середовищами різної фізико-хімічної природи. Детальний опис технологій одержання плівок наведений, відповідно, в [17] (мікрокристалічні алмазні плівки), [18] (нанокристалічні алмазні плівки), [12] (алмазні мікропірамідки), [16] (нанопластинчатий графіт).

Характеристики досліджуваних об'єктів. Мікрокристалічні алмазні (МКА) плівки завтовшки 0,5 мм були синтезовані [17] в мікрохвильовому плазмохімічному реакторі на кремнієвих підкладках (720 ^{o}C) із CH_4/H_2 сумішей (концентрація CH_4 в суміші – 2,0 - 2,5 %). Нанокристалічні алмазні (НКА) плівки завтовшки 0,8 - 3,6 мкм осаджували [18] на підкладки монокристалічного полірованого кремнію, використовуючи мікроволнову плазму в суміші газів Ar/2 %CH_4/5 %H_2 зі зниженою концентрацією H_2.

Досліджували змочуваність алмазних плівок з регулярно розміщених на підкладці Si мікропірамідок [12] двох розмірів: з довжиною основи піраміди 3 та 10 мкм та з періодом 4,5 та 12 мкм. Такі структури можна розглядати як модельні для аналізу процесу змочування «неідеальної поверхні», оскільки вплив рел'єфу поверхні на змочуваність до цього часу вивчений недостатньо. З іншого боку, такі структури можуть використовуватися як кантилевери в скануючій зондовій мікроскопії, польові електронні емітери або чіпи мікросенсорів, як просвітлюючі покриття для вікон CO_2 лазерів. В усіх випадках бажаною для таких використань є гідрофобність поверхні. Вирощування плівок проводили в НВЧ плазмі хімічного газофазного реактору в сумішші газів H_2/CH_4 з різним співвідношенням водню та метану та різною тривалістю вирощування. Використовували профілюючу технологію, засновану на рості алмазу на рельєфній шаблонній підкладці.

Плівки наноструктурного (нанопластинчатого) графіту були осаджені [16] на Si (100) підкладки (500 ^{o}C) методом хімічного газофазного осадження в мікрохвильовій плазмі C_2F_6/H_2 газовій суміші на протязі 3 годин і уявляли собою ансамбль вертикально орієнтованих на двумірних вуглецевих нанопластинок завтовшки 10 – 30 нм, висотою 600 нм.

Аналіз структури та морфології поверхні. Аналіз структури плівок проводили з використанням мікрораманівської спектроскопії на спектрометрі S3000 ("Instruments SA"), використовуючи для збудження розсіювання випромінювання Ar^+ лазера на довжині хвилі 413 нм, сфокусоване в пляму диаметром ~ 2 мкм. Морфологічні характеристики поверхні (в тому числі, шорсткість) визначали з використанням атомно-силового мікроскопа (Digital Instruments Nanoscope IIIA), скануючого електронного та оптичного мікроскопів.

Методика вимірювання змочуваності плівок. В якості рідини для змочування використовували дистильовану воду та рідке олово. Контактний кут натікання в системі плівка–рідина вимірювали методом лежачої краплі [19] (діаметр краплі 0,8 – 1 мм) при температурі (20±2 °C) на повітрі. Змочування рідким оловом проводили у вакуумі 10^{-5} Тор в інтервалі температур 300 – 800 ^{o}C. Похибка вимірювання контактного кута складала ±2 °. Гідрогенизацію алмазних плівок проводили в мікрохвильовій плазмі водню при тиску 60 Тор; температурі підкладки ~ 600 °C; час обробки – 15 хв. Окислення плівок проводили на повітрі в муфельній печі при температурі 500 °C на протязі 30 хв.

Оцінка вільної поверхневої енергії. Всі відомі результати теоретичних розрахунків поверхневої енергії твердого тіла (див., наприклад [19]) відносяться до найпростішого випадку, коли поверхня межує з вакуумом. В більш реальному, і відповідно, більш складнішому випадку, коли поверхня є структурованою, а також межує з газом чи рідиною провести скільки-небудь точний теоретичний розрахунок виявляється неможливим. В цьому випадку, для оцінки ефективної поверхневої енергії такої поверхні доводиться використовувати напівемпіричні моделі.

Оцінку вільної поверхневої энергії плівок проводили з урахуванням тиску адсорбованого пару, що є вкрай важливим для високоенергетичних алмазо- і графітоподібних структур , для чого використовували модифіковане рівняння Юнга [20]

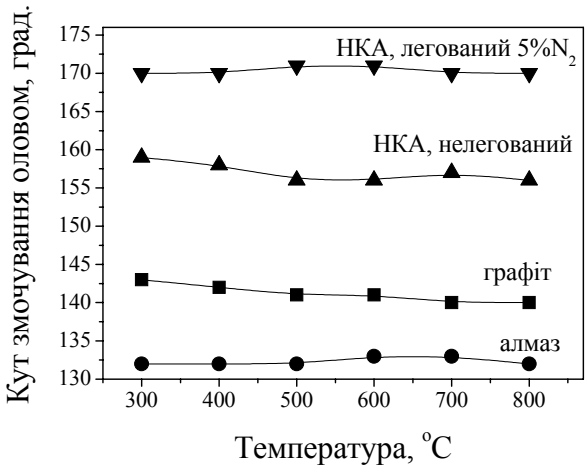


Рис. 1. Температурна залежність контактного кута змочування оловом поверхонь монокристалічного графіту, монокристалічного алмазу, нанокристалічної (НКА) нелегованої та легованої (5 % N_2) алмазної плівки.

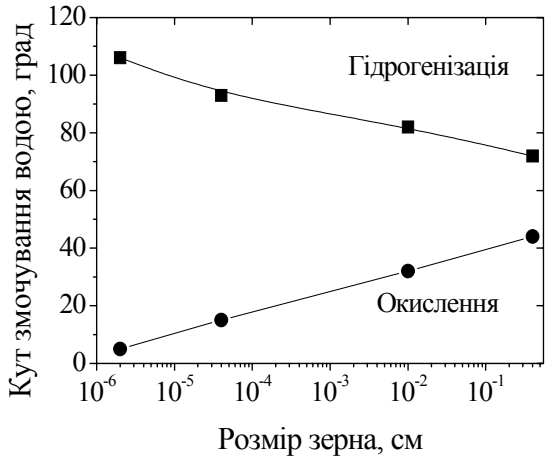


Рис. 2. Кореляція між розміром зерна та контактним кутом змочування гідрогенізованих та окислених мікро-, субмікро-, нанокристалічних алмазних плівок та монокристалу алмазу

$$\sigma_{рг}\cos\theta = \sigma_{тг} - RT\int_0^p \Gamma d\ln p - \sigma_{тр}, \qquad (1)$$

де $\sigma_{тг}$, $\sigma_{рг}$ та $\sigma_{тр}$ – міжфазні натяги на межах поділу тверде-газ, рідке-газ, тверде рідке, відповідно; θ - рівноважний кут змочування; R – газова стала; T – абсолютна температура, Γ – питома адсорбція, p – тиск адсорбату

Для практичного використання рівняння (1) необхідно знати изотерму адсорбції $\Gamma = f(p)$, а також залежність, яка дозволяє виразити величину міжфазного натягу $\sigma_{тр}$ через величини $\sigma_{тг}$ і $\sigma_{рг}$. В якості останньої, як правило [19], використовують зв'язок між міжфазним натягом $\sigma_{тр}$ та роботою адгезії $w_{тр}$:

$$\sigma_{тр} = \sigma_{тг} + \sigma_{рг} - w_{тр}, \qquad (2)$$

де вираз для $w_{тр}$ знаходять виходячи з молекулярних теорій змочування або різних напівемпиричних моделей.

В роботі була використована найбільш поширена модель Джарифалко-Гуда [19] для двох взаємно повністю нерозчинених контактуючих фаз, з ван-дер-вальсовою взаємодією, причому константи взаємодії підлягають правилу середнього геометричного. Тоді робота адгезії дорівнює

$$w_{тр} = 2\Phi\left(\sigma_{тг}\sigma_{рг}\right)^{1/2}. \qquad (3)$$

Безрозмірний коефіцієнт Φ залежить від властивостей контактуючих фаз (1 і 2) і в загальному випадку має вигляд

$$\Phi = \frac{4R_1R_2}{\left(R_1+R_2\right)^2}\cdot\frac{A_{12}}{\left(A_{11}A_{22}\right)^{1/2}}, \qquad (4)$$

де R_i (i = 1,2) – молекулярні радіуси, значення яких визначали для кожної з фаз виходячи з поверхневої густини атомів [19]; A_{ij} (i,j = 1,2) – константи, які характеризують сили притягання, коли взаимодія описується потенціалом Леннарда-Джонса. Об'єднання рівнянь (1), (2) і (4) дає співвідношення

$$\cos\theta = -1 + 2\Phi\left(\sigma_{тг}/\sigma_{рг}\right)^{1/2} - \pi/\sigma_{рг}, \qquad (5)$$

де

$$\pi = RT\int_0^p \Gamma d\ln p. \qquad (6)$$

Рівняння (5) і (6) з відповідним виразом для Φ можна вважати найбільш прийнятною, з практичної точки зору, напівемпіричою моделю для оцінки ефективної поверхневої енергії твердих тіл з шорсткою, пористою чи структурованою іншим чином поверхнею.

II. Результати та обговорення

Нанокристалічні матеріали являють собою особливий стан конденсованої речовини– макроскопічні ансамблі ультрамалих часток з розмірами до кількох нанометрів [1]. Незвичайні властивості таких матеріалів обумовлені як особливостями окремих наноструктур (нанокристалітів), так і їх колективною поведінкою, яка залежить від характера взаємодії між наночастинками [18].

Можна відмітити суттєві розбіжності в структурі, морфології і хімічному стані для МКА та НКА-плівок. Дійсно, досліджувані нами МКА плівки містили [7] тільки алмазну sp^3-фазу, у їхньому Рамановському спектрі спостерігався лише один вузький пік 1332 $см^{-1}$, що характеризує алмаз, тоді як

Таблиця 1

Гідрофільно-гідрофобні властивості монокристалічних та нанокристалічних структур вуглецю та діоксиду титану

Матеріал	Кут змочування дистильованою водою θ, град.	
	Кристалічний стан	
	Монокристалічна структура	Нанокристалічна структура
Алмаз	36±2	72±2
Графіт	85 ±2	144±2
TiO_2	55 ±2	78 ±2 [10]

в Раманівських спектрах НКА-плівок [21], зареєстрованих на довжині хвилі збудження 413 нм, були присутні три фази (sp^3- вуглець, sp^2- вуглець і ланцюжки транс-поліацетилену). В МКА-плівках зміст водню невеликий, (3-100) x 10^{-3} ат % [22]. Структура зерниста, розмір кристалітів порядку 10 – 100 мкм. Тоді як в НКА-плівках зміст водню високий – одиниці відсотків [23]. Структура НКА дрібнозерниста, розмір зерен порядку 3 – 10 нм. Значну частку поверхні займають міжзеренні границі [18] з особою розупорядкованою структурою (аморфний вуглець, транс-ПА, нанокристалічний графит) у виді оболонки зерен, товщиною, що досягає порядку 1 нм. Саме цими розбіжностями в структурі, морфології і хімічному стані, ймовірно, і обумовлені особливості і розходження в змочуваності МКА та НКА-плівок.

Вплив нанорозмірності на капілярні властивості. Вперше проведено систематичне дослідження капілярних властивостей полікристалічних алмазних плівок під час переходу від мікро- до нанокристалічного стану. Дослідження змочуваності різних вуглецевих структур оловом у вакуумі показали (рис. 1), що наноструктурування погіршує змочуваність: для НКА-плівок спостерігається підвищення кута змочування до (160 ± 2°) в порівнянні з МКА- плівкою (130 ± 2°). Додавання 5 % азоту в ростову газову суміш дозволяє отримати матеріал з максимальним між усіма вуглецевими матеріалами кутом змочування оловом, який досягає (168 ± 2°). Ця закономірность виявилась загальною, що підтверджують результати наведені в таблиці 1 по змочуванню наноструктурних вуглецевих та TiO_2 [10]. плівок дистильованою водою на повітрі. Контактний кут змочування водою МКА-плівок складає (36 ± 2°), тоді як для НКА-плівок він зростає до значення (72 ± 2°). Плівки наноструктурованого графіту (НПГ) проявляють надгідрофобні властивості з кутом змочування $\theta = 144 \pm 3^o$, що є в 1,8 раз вищими в порівнянні з базисною площиною МКГ.

Встановлено, що особливістю наноструктурних матеріалов є також підвищена чутливість до хімічних дій, що демонструють дані, представлені на рис. 2. З наданих результатів витікає, що чим меншого розміру зерно, тим вища ступінь гідрогенізації та окислення. Перехід до нанорозмірів зерна (< 20 нм) викликає рекордні серед усіх вуглецевих матеріалів кути змочування водою: максимальні при гідрогенізації (106 ± 2°), та мінімальні при окисленні (5 ± 2°). Різницю в змочуваності можна пояснити впливом розмірного ефекту на реакційну здатність поверхні. Розрахунки показують [24], що для наноалмазу розміром близько 4,2 нм частка поверхневих атомів складає ~ 15 %, при чому, кожний поверхневий атом вуглецю має обірваний зв'язок і повинен бути зв'язаний з функціональною групою. Тому питомий вміст зв’язаних атомів (O, H) в складі НКА-плівок значно вищий, ніж у МКА-плівках. Не тільки дрібнозерниста алмазна фаза, але і високоенергетичні міжзеренні границі з розупорядкованою структурою, довжина яких в НКА-плівках настільки велика, що, згідно [4], вони можуть розглядатися як додаткова фаза – також є джерелами нелокалізованих зв'язків. Усе це разом узяте обумовлює надвисоку реакційну здатність поверхні НКА і підвищену, у порівнянні з МКА, чутливість до впливу на змочуваність різних хімічних дій. В результаті, при гідрогенізації високий вміст хімічно зв’язаного водню на поверхні НКА-плівок забезпечує їх високу гідрофобність (106 ± 4°), порівняну з гідрофобністю полімерів, наприклад, тефлону (108 ± 2°) [25]. Екстремальні гідрофільні властивості окислених НКА-плівок пояснюються високим питомим вмістом на поверхні О-вміщуючих груп [24].

В таблиці 2 наведені отримані із рівнянь (5)-(6) значення для вільної поверхневої энергії $\sigma_{тг}$ вуглецевих матеріалів в залежності від розміру зерна та хімічного стану поверхні. Значення $\sigma_{тг}$ для вихідної плівки із зменшенням розміру зерна зростає, відповідно із зростанням долі поверхневих атомів та нелокалізованих зв’язків. Та при наближенні до нанорозмірів, спостерігається помітне зниження величини $\sigma_{тг}$. Однією з причин є адсорбційні явища на поверхні, які знижують $\sigma_{тг}$. Але в приведеному значенні 126 мДж/м^2 (див. табл. 2) вони вже враховані. Було зроблене припущення, що друга причина низького значення $\sigma_{тг}$ для вихідних НКА-плівок пов’язана з тим, що для наноструктурованої поверхні виникають умови, при яких з рідиною контактує лише частина твердої фази, як це було

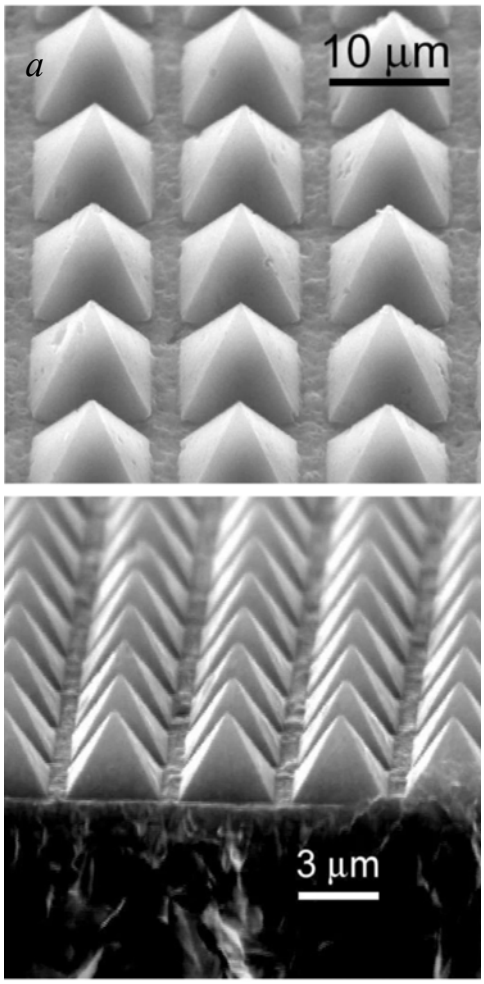
Таблиця 2

Ефективна поверхнева енергія нанокристалічних алмазних плівок в порівнянні з мікро-, субмікро-, та монокристалічним алмазом

Матеріал	Розмір зерна, м	Ефективна поверхнева енергія $\sigma_{тг}$, *мДж/м²*		
		Природнє окиснення	Окиснення на повітрі, 500 °C, 30 хв	Гідрогенізація в плазмі водню, 600 °C, 10 хв
Монокристал алмазу, площина (111)	–	282	308	102
Мікрокристалічна алмазна плівка	$0{,}1\times10^{-3}$	395	462	98
Субмікрокристалічна алмазна плівка	$0{,}4\times10^{-6}$	430	835	80
Нанокристалічна алмазна плівка	20×10^{-9}	126	1587	35

встановлене для нанокластерних плівок вуглецю [11].

Для з'ясування таких умов було досліджене змочування **мікроструктурованих поверхонь, сформованих з ансамблю регулярно розміщених алмазних мікропірамідок** (рис. 3, а). В таблиці 3 наведені геометричні параметри утворюючих поверхню алмазних пірамідок двох типів, а також дані за змочуваністю дистильованою водою досліджуваних структур. Ідеально сферична форма крапель підтверджує високу симетрію структури. З наведених даних слід, що зростання висоти піраміди (шорсткості) та періоду структури (ξ) викликає зростання кута змочування. Для аналізу результата спробуємо використати модель Венцеля-Дерягіна для



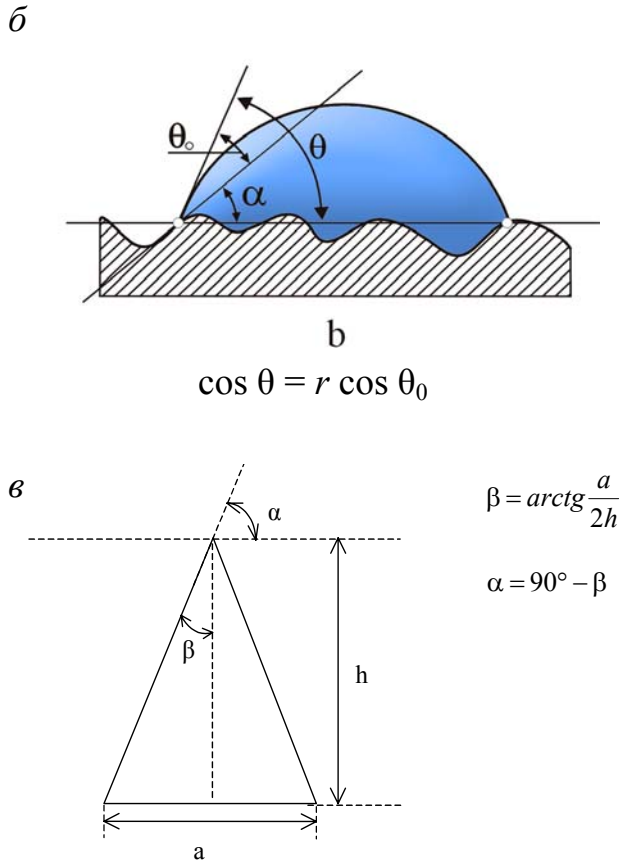


Рис. 3. Зображення в скануючому електронному мікроскопі осаджених на Si підкладку регулярно розміщених 3- та 10-мкм алмазних пірамідок (а), модель Венцеля-Дерягіна для змочування шорсткої

Таблиця 3

Контактні кути змочування плівки, сформованої з ансамблю регулярно розміщених алмазних мікропірамідок: порівняння експериментальних даних з розрахованими

Геометричні параметри алмазних пірамідок				α, град.	θ о, град. (H_2O)		θ ш, град. (H_2O)
довжина основи пірамідиа, мкм	висота пірамідиh, мкм	період структури ξ, мкм	h/ a		розрахунок	експеримент	
3	2,1	4,5	0,7	54,5	29,5	36±2	84±2
10	7,0	12	0,7	54,5	35,5	36±2	90±2

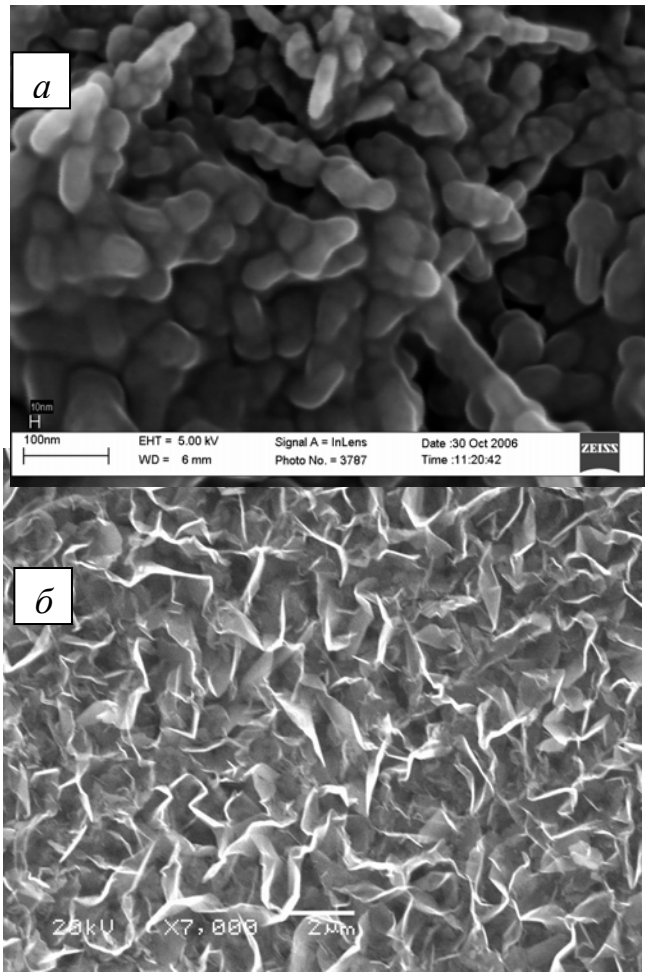
шорсткої поверхні (див. рис. 3, б). Кут змочування, який фактично вимірюється на шорсткій поверхні $\theta_ш$ дорівнює (див. рис. 3, в):

$$\theta_ш = \theta_0 + \alpha \qquad (7)$$

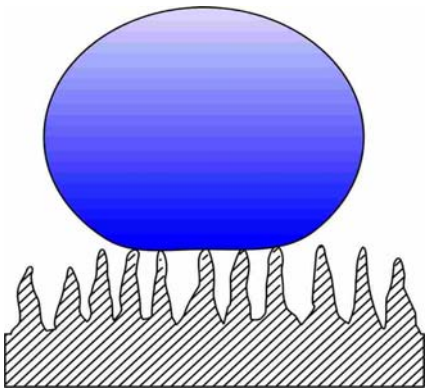
де α – кут нахилу поверхні (грані піраміди) до горизонту, θ_0 – кут змочування на гладкій поверхні

З даних табл. 3 слід, що структурування на мікронній шкалі не викликає значного підвищення кута змочування в порівнянні з гладкою поверхнею, та обмежене геометричними параметрами поверхні. Змочування відбувається за механізмом Венцеля-Дерягіна для шорстких поверхонь [19], коли крапля повністю контактує з поверхнею плівки.

Наноструктуровані поверхні. Встановлені значні зміни гідрофобних властивостей монокристалічних алмазу (МКА) та графіту (МКГ) коли ці матеріали створені в наноструктурованій формі – нанокристалічного алмазу (НКА) та



в



$$\cos\theta = r\,(1 - f)\cos\theta_0 - f$$

$$f \to 1$$
$$\cos\theta = (-1)$$

Рис. 4. Знімки поверхні (а) нанокристалічної алмазної плівки завтовшки 2,2 мкм в скануючому електронному мікроскопі (знімок зроблений І. Власовим, Інститут загальної фізики РАН, м. Москва, Росія); (б) наноструктурного нанопластинчатого графіту (знімок зроблений В. Ральченко, Інститут загальної фізики РАН, м. Москва, Росія); (в) модель Кассі-Бакстера для змочування гетерофазної нанопоруватої поверхні.

нанопластинчатого графіту (НПГ) (див. табл. 1), а відповідно, для гідрогенізованих поверхонь спостерігаються зміни від (92 ± 2°) до 106 ± 3°, (що вже порівняне з полімерами). Кут змочування оловом МКА 130 ± 3° так само збільшується до 158 ± 3° для НКА.

Погіршення змочуваності при наноструктуруванні обумовлене принциповою зміною механізму змочування наноструктур. Детальний аналіз показав, що для опису процесу змочування наноструктурних матеріалів доцільним є використання моделі, в якій поверхня розглядається як гетерофазна (рис. 4, в). Для такої поверхні рівняння Венцеля-Дерягіна (7) модифікується в рівняння Кассі-Бакстера для гетерофазних поверхонь (8) [19], у якому контактний кут θ на поверхні з порами пов'язаний із θ_0 співвідношенням

$$\cos\theta = r(1-f)\cos\theta_0 - f \qquad (8)$$

де f – частка поверхні, зайнята порами.

Результуючий косинус є середнє значення косинуса на змоченій і незмоченій частині поверхні уздовж лінії контакту. Коли f наближається до одиниці, θ стає близьким до 180°.

Нещодавно в [26] було показано, що можна конструювати (створювати) поверхню, що відштовхує рідини, з матеріалу із будь-яким кінцевим контактним кутом змочування θ_0, навіть нижчим 90°, якщо присутні пори достатньої крутизни. Завдяки вільно підвішеній рідині пориста поверхня має більш високий ефективний поверхневий натяг $\sigma_{тг}$, ніж плоска (гладка), і це призводить до збільшення контактного кута змочування. Доки рифлення поверхні, утворене на одній окремій шкалі (як це спостерігалося для мікропірамідок), буде забезпечувати деяке, але невелике збільшення кута змочування, різкі (круті) виступи на ряді різноманітних шкал будуть породжувати контактний кут майже 180° [27–28]. Виступ потрібен тільки для першої генерації рифлення (на найменшій шкалі), тоді як для наступних шкал нерівності, що утворилися, можуть мати меншу крутизну нахилу. Цей результат поширюється на клас поверхонь, що демонструють сильну гідрофобність.

На рис. 4, а приведено отримане з використанням скануючого електронного мікроскопу характерне зображення поверхні нанокристалічної алмазної плівки на Si підкладці, з якого слід, що поверхня має наноструктуровану морфологію. Структурні одиниці на поверхні плівки уявляють собою подовжені голкоподібні виступи з діаметром до 30 нм. Добре видно, що поодинокі утворення згруповані, в свою чергу, у більш великі морфологічні утворення, які мають поперечний розмір 100 - 150 нм. Така ієрархічна морфологія утворюються в процесі росту плівки. Ієрархічна організація морфологічних структур створює пористість (нерівності) на різноманітних шкалах. Ці нерівності визначаються одиночними зернами і сіткою з усе більших і більших зерен. Розміщення морфологічних утворень нерегулярне, структура схожа на фрактальну.

Так само, для наноструктурованого графіту (рис. 4 ,б), в якому графенові площини із випадковою орієнтацією практично вертикально розміщені на підкладці, утворюючи масив “наностінок”, можна допустити, що крапля лежить на складній, комбінованій поверхні, що складається з твердої фази і повітря. Наскрізна поруватість обумовлює дуже розвинену поверхню, але і дуже високу пористість. В такому разі, можливий контакт рідини з дуже малою частиною поверхні (рис. 4, в), тобто крапля лежить виключно на торцях пластинок, або, іншими словами, вона підвішена над сформованими під ними повітряними кишенями (ефект “факіра”) [29], зменшуючи в такий спосіб взаємодію з твердим тілом. Пори завжди збільшують контактний кут, якщо рідина не проникає усередину пор. Ця умова має місце поки капілярний тиск запобігає інфільтрації рідини в пори. Звичайно, пори не повинні бути регулярними. Згідно рівняння (8), для того, щоб забезпечити збільшення кута змочування на Δθ до 60°, яке спостерігається для НПГ, пори повинні займати долю площини поверхні $f \approx 0{,}80$. Як слід з СЕМ аналізу поверхні, це добре співпадає з нашими даними.

Таким чином, доведено, що поверхню наноструктурного матеріалу слід розглядати як гетерофазну, нанопорувату, з розміром та ієрархічною організацією пор, що забезпечують локальне підвішування рідини над нанопорою та незмочування твердої фази. Поведінка рідини на такій поверхні описується рівнянням Кассі-Бакстера для гетерофазних поверхонь. Це пояснює екстремальну інертність наноструктурного алмазу та графіту до металів з Ван-дер-Ваальсовою взаємодією, неорганічних та органічних речовин.

III. Висновки

1. Із залученням різних моделей змочування проведено порівняльний аналіз капілярних властивостей нано-, мікро-, субмікро- та монокристалічного алмазу в залежності від структури, розміру зерна, морфології та хімічного модифікування поверхні (гідрогенизація, окиснення). Встановлено, що наноструктурування погіршує змочуваність. Особливості змочування нанокристалічних алмазних (НКА) плівок визначаються розміром зерен, структурою їх границь, які вміщують неалмазні фази, нанопористістю а також хімічним складом поверхні.
2. Встановлена більш висока чутливість НКА плівок (розмір зерен < 10 нм) к хімічним діям в порівнянні з МКА (розмір зерен ~ 100 мкм). Гідрогенізація і окиснення в тих самих умовах змінюють кут змочування водою НКА плівок від 106±3° (що сумірне з полімерами) до 5±3°, тоді як для МКА плівок варіація кута змочування відбувається в більш вузьких межах — від 86±3 до 32±3°.
3. Наноструктурні матеріали забезпечують такий

рівень капілярних характеристик, який складно реалізувати для мікро- та монокристалічних структур. Це розглядається як вплив розмірного фактору, фізичною причиною існування якого є підвищене значення надлишкової енергії атомів на поверхні наноструктурних плівок, що підтверджують розрахунки їх ефективної поверхневої енергії.

4. Показані можливості контрольованої зміни в широкому диапазоні змочуваності вуглецевих плівкових матеріалів за рахунок зміни геометричних та морфологічних параметрів поверхні.

Автор висловлює щиру подяку В.Г. Ральченко та І.І. Власову (Інститут загальної фізики ім. О.М. Прохорова, РАН, Москва, Росія) за надання зразків для досліджень та СЕМ аналіз.

Островська Л.Ю. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, ст.н.с. відділу фізико-хімічних заснов синтезу надтвердих матеріалів.

[1] П. Харрис. Мир материалов и технологий. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Техносфера, М. 335 с. (2003).
[2] P. Goglia, J. Berkowitz, J. Hoehn et al. // Diamond Relat. Mater, **10,** pp. 271 - 277 (2001).
[3] A. Grill // Diamond Relat. Mater, **12,** pp. 166 - 170 (2003).
[4] J.A. Carlisle, O. Auciello // Interface, **12,** pp. 28 - 31 (2003).
[5] V. Hupert, A. Muck, J. Wang et al. // Diamond Relat. Mater, **12,** pp. 1940 - 1949 (2003).
[6] Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, Збірка наукових праць. **1**(1-2). Академперіодика, К. 337 с. (2004).
[7] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko et al. // Diamond Relat. Mater, **11,** pp. 845 - 850 (2002).
[8] L. Yu Ostrovskaya,. A. P Dementiev, I. I. Kulakova et al. // Diamond Relat. Mater, **9** Vol. 14 (3-7), pp. 486 - 490 (2004).
[9] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, L. Matveeva et al. // Порошковая металлургия, **1/2**, pp. 1 - 10 (2003).
[10] L.Yu. Ostrovskaya, A.P. Dementiev, P. Milani et al. // Фізика і хімія твердого тіла, **6**(1), pp. 39 - 43 (2005).
[11] L. Ostrovskaya, A. Podesta, P. Milani et al. // Europhys. Letters, **63**(3), pp. 401 - 407 (2003).
[12] A.V. Karabutov , V.G. Ralchenko , I.I. Vlasov et al. // Diamond Relat. Mater, **10,** pp. 2178 - 2183 (2001).
[13] Y. H.Yang, Z. Y. Li, B. Wang et al. // J. Phys.: Condens. Matter, **17,** pp. 5441 - 5446 (2005).
[14] J.-G. Fan and Y.-P. Zhao // Applied Physics Letters, **90**, p. 013102 (2007).
[15] D'Urso, J. T. Simpson // Applied Physics Letters, **90**, p. 044102 (2007).
[16] M. Hiramatsu, M. Hori, K. Shiji and H. Amano // Applied Physics Letters, **84 (**23), pp. 4708 - 4710 (2004).
[17] V. Ralchenko, I. Sychov, I. Vlasov et al. // Diamond Relat. Mater, **8**, pp. 189 - 193 (1999).
[18] В.Г. Ральченко, В.И. Конов, А.В. Савельев и др. // Высокие технологии в промышленности России: Материалы 11-й Междунар. конф., 8 - 10 сентября 2005 г. – МГУ, М. сс. 541 - 546 (2005).
[19] А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. Мир, М. 568 с. (1979).
[20] В.М. Перевертайло, С.В. Шмегера, Л.Ю. Островская // Сверхтвердые материалы, **3**, pp. 19 - 30 (2005).
[21] L.C. Nistor, J. Van Landuyt, V.G. Ralchenko et al. // Diamond Relat. Mater, **6**, pp. 159 - 168 (1997).
[22] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell et al. // Appl. Phys. Lett., **79**, pp. 1441 - 1443 (2001).
[23] S.V. Nistor, M. Stefan, V. Ralchenko et al. // J. Appl. Phys, **87**, pp. 8741 - 8746 (2000).
[24] И. И. Кулакова // Физика твердого тела, **46 (**4), pp. 621 - 627 (2004).
[25] О.С. Полухина, В.Н. Василец, В.И. Севастьянов // Перспективные материалы, **5** , pp.58 – 64 (2003).
[26] S. Hermingaus. // Europhysics Lett., **52**, pp. 165 - 170 (2000).
[27] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh et al. // Langmuir, **12**, pp. 2125 - 2127 (1996).
[28] T. S. Chow // J. Phys. Condens. Matter, **10,** pp. L445 - L451. (1998).
[29] C. Journet, S. Moulinet, C. Ybert et al. // Europhys. Lett., **71**, p.p. 104-109 (2005).

L.Yu. Ostrovskaya

Capillary Properties of Microstructured and Nanostructured Carbon Films

V.Bakul Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine (Kyiv)

The possibilities to change wetting carbon films by structuring the film surface at micro- and nanolevels are discussed.

It has been found that the structuring at the microlevel does not result in an increase of a contact angle and is restricted by the surface geometry (the inclination of surface structural elements to horizon). The wetting occurs by Wenzel-Deryagin's mechanism for rough surfaces. Capillary properties of monocrystalline diamond (MD) and graphite (MD) change considerably if these materials are produced in the nanostructured form, namely, as nanocrystalline diamond (ND) and nanowalled graphite (NG). Water contact angles are, respectively 36 ± 2° for MD and 72 ± 2° for ND. For hydrogenated surfaces, water contact angles are, respectively, 92 ± 2° and 106 ± 3°, which is comparable with polymers, e.g., Teflon. Tin contact angle for ND increases from 130 ± 2° (MD) to 158 ± 3°. NG films exhibit very high hydrofobicity with a wetting angle of 144 ± 3°, which is 1,8 times higher than that for MG. The anisotropy of the surface morphology caused by the nanostructuring impairs the wettability because of a change in the liquid phase geometry and the discontinuity in a three-phase contact line, which brings about a radically other mechanism of wetting nanostructures.

It is shown that the surface of a nanostructured material should be considered as a heterophase, nanoporous one with the hierarchical organization of pores, which ensures a local suspension of the liquid above a nanopore and thus, non-wetting of the solid phase. In this case the liquid behavior is described by the Cassi-Baxter equipment for heterophase surfaces. This explains the extreme inertness of ND and NG to metals with van der Waals interaction, organic and inorganic liquids.

Key words: Carbon films, Wettability, Surface energy, Models of wetting, Micro- and nanostructuring, Surface morphology.