

УДК 532.6:546.22,548.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ И УСТОЙЧИВОСТИ КАПЛИ ЖИДКОСТИ
НА ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПОДЛОЖКЕ

© 2011 г. П. В. Лебедев-Степанов, Т. А. Карабут, Н. А. Чернышов, С. А. Рыбак*

Центр фотохимии РАН, 119421 Москва, ул. Новаторов 7а

E-mail: PETRLS@mail.ru

* Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева, 117036 Москва, ул. Шверника 4

Поступила в редакцию 14.10.10 г.

Теоретически и экспериментально исследовалась форма и устойчивость капли воды капиллярных размеров на вращающейся подложке. Теоретические результаты находятся в согласии с экспериментом. Данные исследования представляют интерес для нанесения тонких слоев методом самосборки, использующих технологию центрифугирования (spin coating).

Ключевые слова: капля раствора, коллоидные системы, колебания, испарение, собственные частоты, устойчивость, вращение.

ВВЕДЕНИЕ

Управление процессами самосборки в микро-каплях и тонких слоях коллоидного раствора при испарении растворителя – важная задача современной технологии (способ изготовления элементов матриц оптических хемосенсоров, биочипов, гибких защитных слоев для органических светодиодов, фотонных кристаллов для применений в нелинейной оптике и др.) [1–7]. Такая капля – термодинамически открытая система, в которой происходит процесс самосборки структур за счет необратимых процессов [8]. При перемещении межфазной границы раствор–воздух в связи с испарением растворителя капиллярные силы совершают работу по упорядочению растворенных коллоидных частиц. На этом принципе основаны так называемые капельные технологии самосборки наноструктур, среди которых можно выделить метод струйной печати (ink-jet printing [9]) и технологию типа “игла-кольцо” (pin and ring) [10], используются для производства наноструктур, таких как фотонные кристаллы, биочипы и т.д.

Для получения в процессе испарения требуемых структур помимо подбора свойств системы и параметров окружающей среды в капельных технологиях используют в процессе самосборки наложение на систему внешних силовых полей. Применение акустических (ультразвуковых) полей является одним из перспективных направлений. В работах изучалось влияние акустических колебаний на свойства суспензий [11, 12], автоколебательные процессы в испаряющейся капле раствора в работе [13], возможности создания из наночастиц упорядоченных структур, формируе-

мых при акусто-вибрационном воздействии на процесс самосборки, исследовались в работах [14, 15].

Применение полей инерции и автоколебательных явлений, возникающих при вращении капли – еще один способ воздействия на самосборку. Широкое промышленное применение нашел метод центрифугирования (spin-coating): получение однородной пленки растворенного вещества из капли раствора на вращающейся подложке [16, 17]. Обычно при этом капля раствора наносится на раскрученную до высокой угловой скорости подложку. При этом решающее значение имеют процессы вязкого течения в поле сил инерции: раствор тонким слоем растекается по вращающейся подложке. В таком режиме капля находится за пределами области устойчивости: на подложке в конечном счете удерживается только адсорбционный слой раствора, толщина которого определяется межмолекулярными силами, концентрацией раствора и скоростью вращения [18].

Мы предлагаем другой режим нанесения: установку капли на первоначально неподвижную подложку и дальнейшую раскрутку капли на подложке до угловой скорости вращения, которая ниже потери устойчивости капли. В данной работе исследуется форма капли на вращающейся подложке, вычисляются частоты вращения, при которых происходит потеря устойчивости.

МОДЕЛЬ

Для капель капиллярных размеров гравитационные силы много меньше сил поверхностного натяжения. Характерный размер H таких капель,

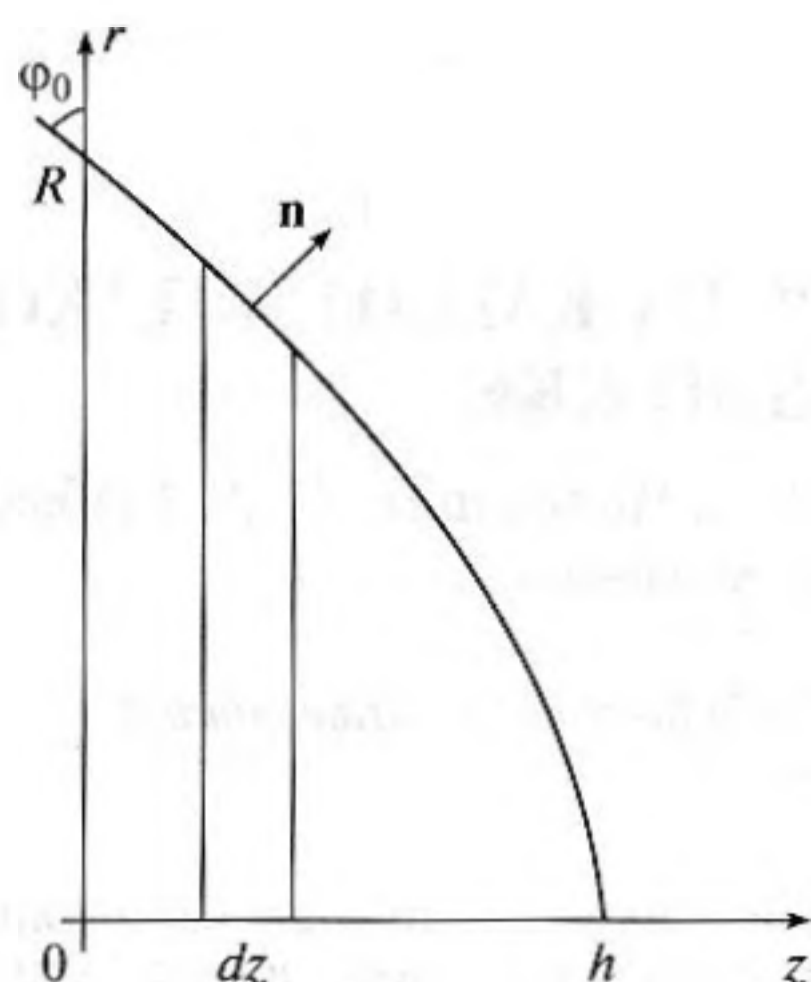


Рис. 1. Баланс сил давления и поверхностного натяжения в капле. Граничные условия на капле.

под которым можно понимать высоту капли, много меньше капиллярной постоянной, т.е. удовлетворяет неравенству $H \ll \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$, где σ — поверх-

ностное натяжение на границе раствор—воздух, ρ — плотность раствора, g — ускорение свободного падения. Для растворов на водной основе это условие выполняется для капель, размер которых много меньше 5 мм (т.е. составляет величину порядка 1 мм и меньше). Равновесной формой такой капли на плоской подложке, как далее будет показано, является шаровой сегмент с краевым углом, отвечающим соотношению энергий межфазных границ раствор—воздух, раствор—подложка и подложка—воздух, как это следует из закона Юнга.

Если подложка, на которой установлена капля, равномерно вращается, то равновесная форма ее будет, очевидно, отличаться от шарового сегмента. Форма капли — результат взаимодействия сил внутреннего давления (суммы статического давления и давления центробежных сил инерции) и компенсирующего их давления сил поверхностного натяжения. Для равновесной капли эти силы сбалансированы. Рассмотрим равновесную осесимметричную каплю в цилиндрической системе координат (рис. 1).

Плотность центробежной силы, направленной вдоль оси r , определяется формулой:

$$f = \rho \omega^2 r, \quad (1)$$

где ρ — плотность, ω — частота вращения. Связь плотности силы с градиентом давления — соотношением

$$f = \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (2)$$

Интегрируя, будем иметь $p = p_0 + \frac{1}{2} \rho \omega^2 r^2$, где p_0 — давление при $r = 0$, которое постоянно по всей капле и определяется краевым углом ϕ_0 . Это гидростатическое внутреннее давление, которое имело бы место в отсутствие сил инерции и которое по закону Паскаля изотропно и постоянно по всему объему капли. Будем полагать, что огибающая капли описывается формулой $r = S(z)$.

Рассмотрим тонкий срез капли, сделанный в плоскости, перпендикулярной оси z (рис. 1). Сила давления на выделенный сегмент капли направлена по внешней нормали к поверхности и равна

$$dF = 2\pi S(z) p dl, \quad (3)$$

где r радиус огибающей капли, соответствующий элементу dz (рис. 1). С другой стороны, эта сила равна

$$dF = 2\pi S(z) \sigma d\phi, \quad (4)$$

где σ — поверхностное натяжение на поверхности, $d\phi$ — изменение направления нормали на дуге dl . Поскольку $S'(z)$ есть тангенс угла наклона касательной, то изменение направления касательной (а значит, и нормали) на дуге dl , отвечающей приращению координаты dr , дается выражением:

$$d\phi = -\frac{d \arctan S'}{dz} dz = -\frac{S'' dz}{1 + S'^2}. \quad (5)$$

Знак в последнем равенстве выбран для согласования положительных значений давления и натяжения с внешней нормалью. Учитывая, что $\frac{dl}{dz} = \sqrt{1 + S'^2}$, приравнявая (3) и (4) и подставляя (5), получим

$$p_0 + \frac{1}{2} \rho \omega^2 S^2 = -\frac{\sigma S''}{(1 + S'^2)^{3/2}}. \quad (6)$$

Так как $S'' = \frac{1}{2} \frac{dS'^2}{dS}$, из (6) будем иметь $p_0 + \frac{1}{2} \rho \omega^2 S^2 = -\frac{\sigma}{2(1 + S'^2)^{3/2}} \frac{dS'^2}{dS}$.

Интегрируя, получим

$$S'^2 = \left(\frac{\sigma}{\rho_0 S + \frac{1}{6} \rho \omega^2 S^3 + A} \right)^2 - 1. \quad (7)$$

На вершине пленки касательная параллельна основанию, $S'(h) = \infty$ (при этом $S(h) = 0$). Тогда из (7) следует, что $A = 0$ и $\rho_0 S + \frac{1}{6} \rho \omega^2 S^3 = 0$. Послед-

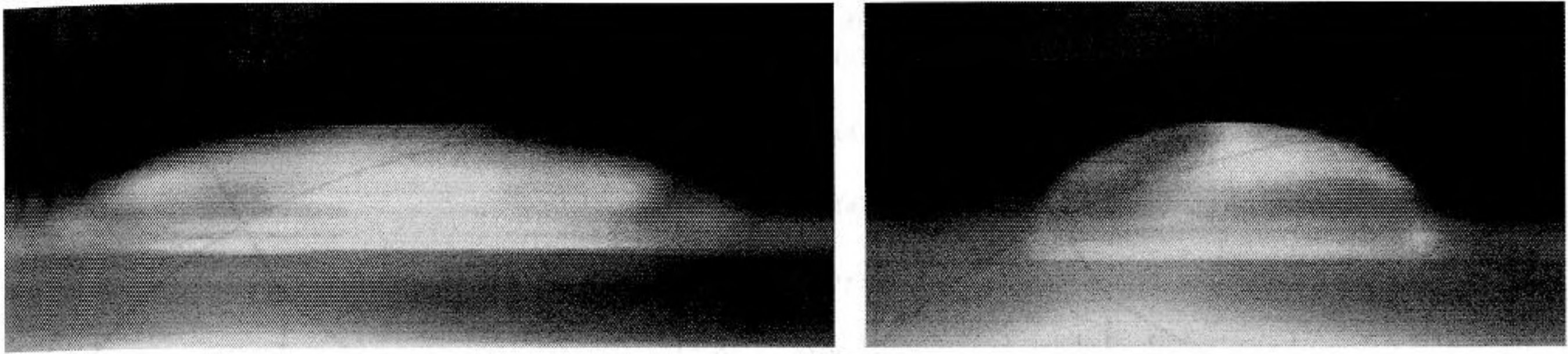


Рис. 2. Капли воды объемом 50 мкл на гидрофильной (300 об/мин) — слева, и на гидрофобной (скорость вращений 500 об/мин) подложках — справа (сильно увеличено).

нее выражение обращается в нуль при $S = 0$, как и требуется. Таким образом, с учетом (7)

$$\frac{dS}{dz} = -\sqrt{\left(\frac{\sigma}{p_0 S + \frac{1}{6}\rho\omega^2 S^3}\right)^2 - 1}, \quad (8)$$

где знак минус перед корнем выбран в соответствии с рис. 1.

Величина p_0 определяется с учетом краевого угла (угла смачивания) φ_0 , который задается только соотношением поверхностной плотности энергии смачивания и поверхностным натяжением: $\frac{dS}{dz} = -\tan\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_0\right) = \cot \varphi_0$ при $z = 0$. С учетом (8), отсюда можно найти p_0 :

$$p_0 = -\left(\frac{\sigma \sin \varphi_0}{R} + \frac{1}{6}\rho\omega^2 R^2\right). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получаем

$$\frac{dS}{dz} = -\sqrt{\left(\frac{1}{-\frac{S}{R} \sin \varphi_0 + \frac{\rho\omega^2}{6\sigma}(S^2 - R^2)S}\right)^2 - 1}. \quad (10)$$

При $\omega = 0$ уравнение (10) описывает дугу окружности, так что в пренебрежении гравитационными силами осесимметричная капля на плоской подложке имеет форму шарового сегмента. При наличии вращения форма огибающей искажается: капля сплющивается. По мере увеличения скорости вращения капля будет уплощаться.

Заметим также, что выражение (10) имеет смысл, если выполняются неравенства:

$$\left(-\frac{S}{R} \sin \varphi_0 + \frac{\rho\omega^2}{6\sigma}(S^2 - R^2)S\right)^2 \leq 1, \quad 0 \leq S \leq R$$

и

$$\left(-\frac{S}{R} \sin \varphi_0 + \frac{\rho\omega^2}{6\sigma}(S^2 - R^2)S\right)^2 \neq 0, \quad 0 \leq S \leq R.$$

Они позволяют найти критические значения угловой скорости:

$$\omega_{кр}(S) = \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{S}{R} \sin(\varphi_0)\right)6\sigma}{\rho(R^2 - S^2)S}}, \quad 0 < S < R, \quad (11)$$

Потеря устойчивости капли происходит тогда, когда хотя бы в одной из точек капли достигается значение критической частоты. Минимизируя выражение (11), находим значение радиуса S , при котором $\omega_{кр}(S)$ имеет минимальное значение на всем диапазоне от 0 до R . Эта частота является критической для всей капли.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованиях изучались капли дистиллированной воды объемом 50 мкл при температуре 23°C (при нормальных условиях). Нанесение капель производилось методом центрифугирования на установке Spincoater P6700 производства Specialty Coating Systems (США) с модулем расширения Dispenser D6004, которая позволяет получать из раствора однослойные и многослойные пленки толщиной от сотых долей микрона.

Процесс нанесения жидкости на подложку полностью автоматизирован. Благодаря синхронизации модуля нанесения водных дисперсий и центрифуги, скорость вращения которой составляет от 100 до 8000 оборотов в минуту, а время разгона — от 1 до 30 секунд в зависимости от требований технологического процесса, можно программировать сложные многоступенчатые процессы и получать пленки с заданными параметрами.

В качестве подложки использовали покровные стекла для микроскопа толщиной 0.17 мм, размером 23 × 23 мм. Особое внимание уделялось процессу промывки стекол, так как наличие даже незначительного количества примесей на поверхности стекла существенно влияет на адсорбцию частиц.

В экспериментах исследовались капли бидистиллированной воды, а также капли водного раствора полистирольных частиц диаметром 540 нм с

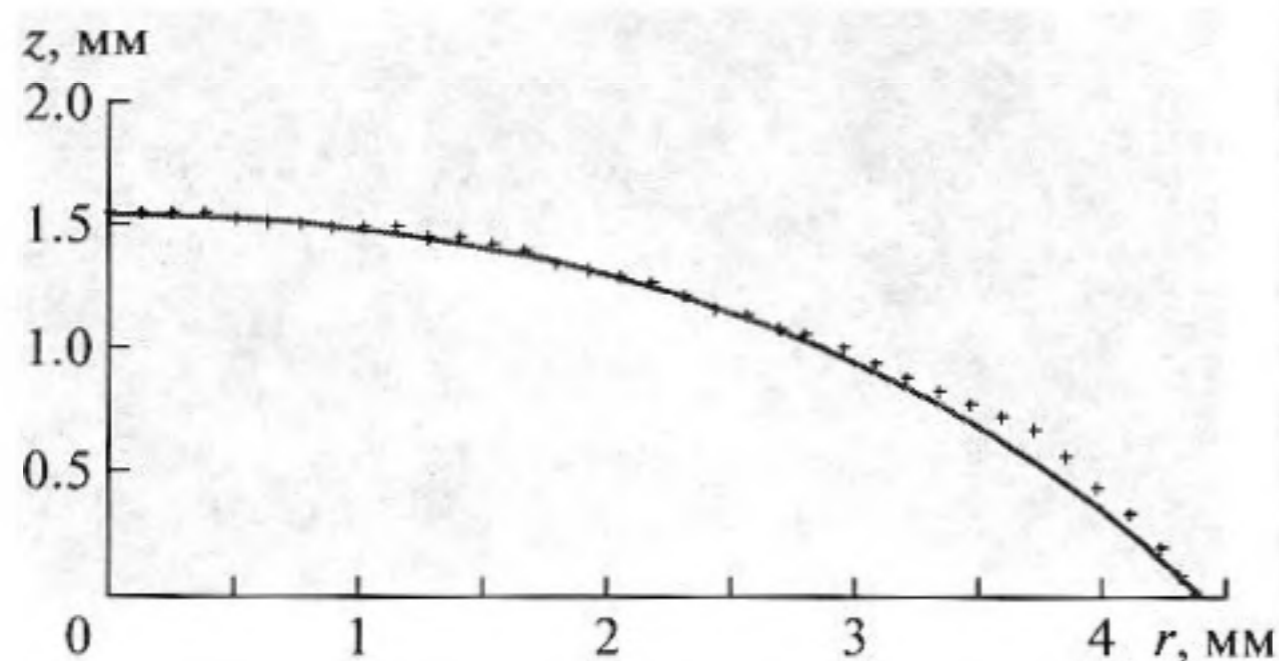


Рис. 3. Сравнение теоретической кривой, описывающей форму капли воды на стеклянной подложке (сплошная линия), с экспериментом (кресты).

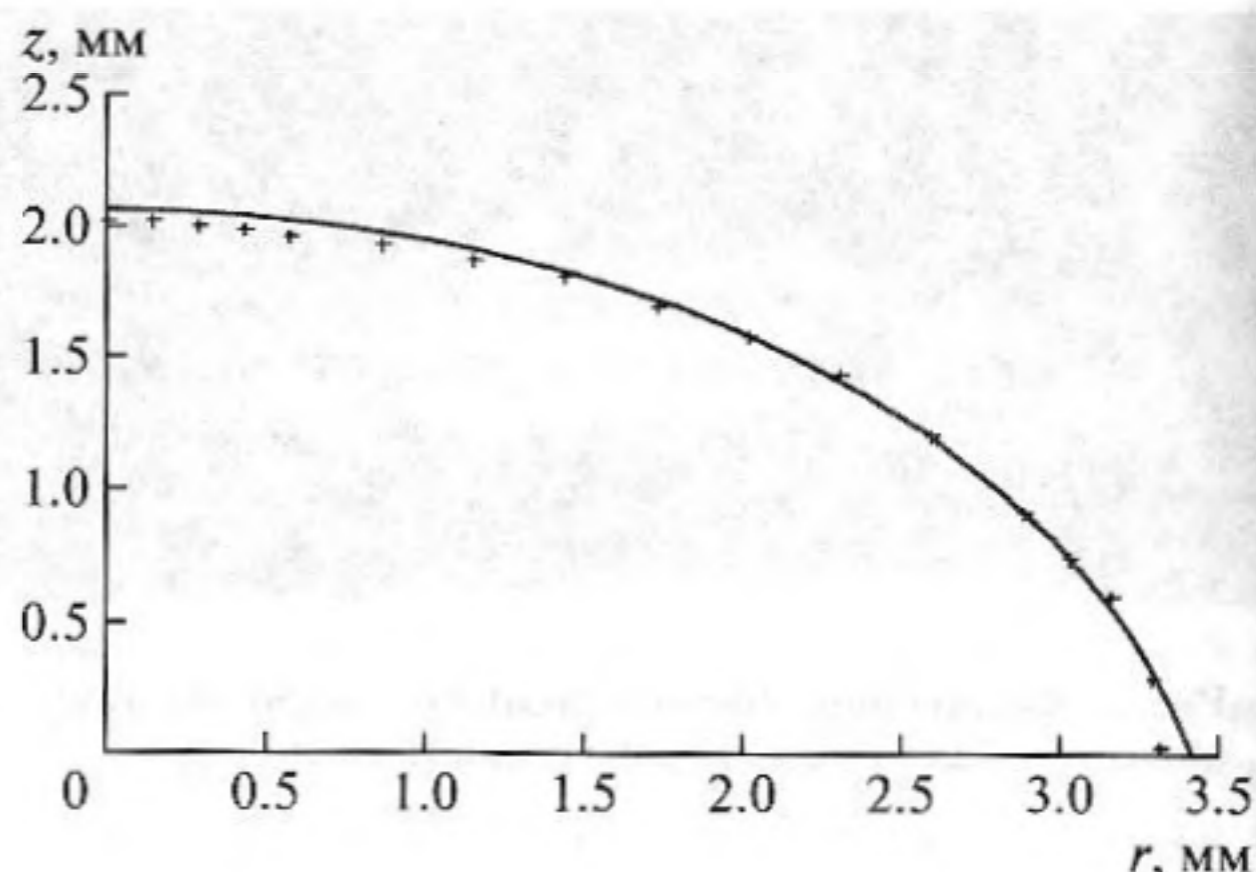


Рис. 4. Сравнение теоретической кривой, описывающей форму капли воды на подложке из полистирола (сплошная линия), с экспериментом (кресты).

начальной концентрацией в воде 5% по объему (плотность частиц 1.05 г/см^3).

На рис. 2 приведены фотографии вращающихся капель воды на гидрофильной (300 об/мин) и гидрофобной (скорость вращений 500 об/мин) подложках.

На рис. 3 и 4 проводится сравнение формы вращающейся капли, вычисленной теоретически (уравнение (10)), с профилем капли, полученным из эксперимента для гидрофильной и гидрофобной капель соответственно.

Столь же хорошо (в пределах погрешности эксперимента — около 5%) объясняется форма вращающейся капли коллоидного раствора (рис. 5) при значении поверхностного натяжения, равном таковому для воды.

Результаты численного расчета критической угловой скорости вращения капли $\omega_{кр}(S)$, при которой происходит потеря устойчивости и разрушение, проведенные на основе (11) для капель на гидрофобной и гидрофильной подложках, были сопоставлены с экспериментом (рис. 6 и 7). Измеренный контактный угол на гидрофильной подложке (стекло) составлял 28° , на гидрофобной (полистирольная пленка) — 85° .

Результаты экспериментального исследования зависимости времени испарения от скорости вращения капли отображены на рис. 8. Условия эксперимента: объем капли воды 10 мкл, равновесный контактный угол 79° , температура воздуха 295 К, относительная влажность 30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В то время, как расчет формы капель на вращающейся подложке как для чистого бидистиллята воды, так и для 5% дисперсии находится в очень хорошем согласии с экспериментом, расчеты критической частоты (рис. 6 и 7) систематически дают более высокое значение во всем диапазоне

исследованных объемов капель, как для гидрофильной, так и для гидрофобной подложки.

Конкретно, для капли радиусом $R = 4.4 \text{ мм}$ и контактным углом $\varphi_0 = 45^\circ$, лежащей на гидрофильной подложке, $\omega_{кр}(S) = 84 \text{ рад/с}$ (т.е. $\sim 793 \text{ об/мин}$). Для капли радиусом $R = 3.4 \text{ мм}$ и контактным углом $\varphi_0 = 73^\circ$ на гидрофобной подложке $\omega_{кр}(S) = 92 \text{ рад/с}$ (т.е. $\sim 879 \text{ об/мин}$). Эксперимент дал значения 517 об/мин и 579 об/мин соответственно, т.е. меньше, чем предсказывает теория.

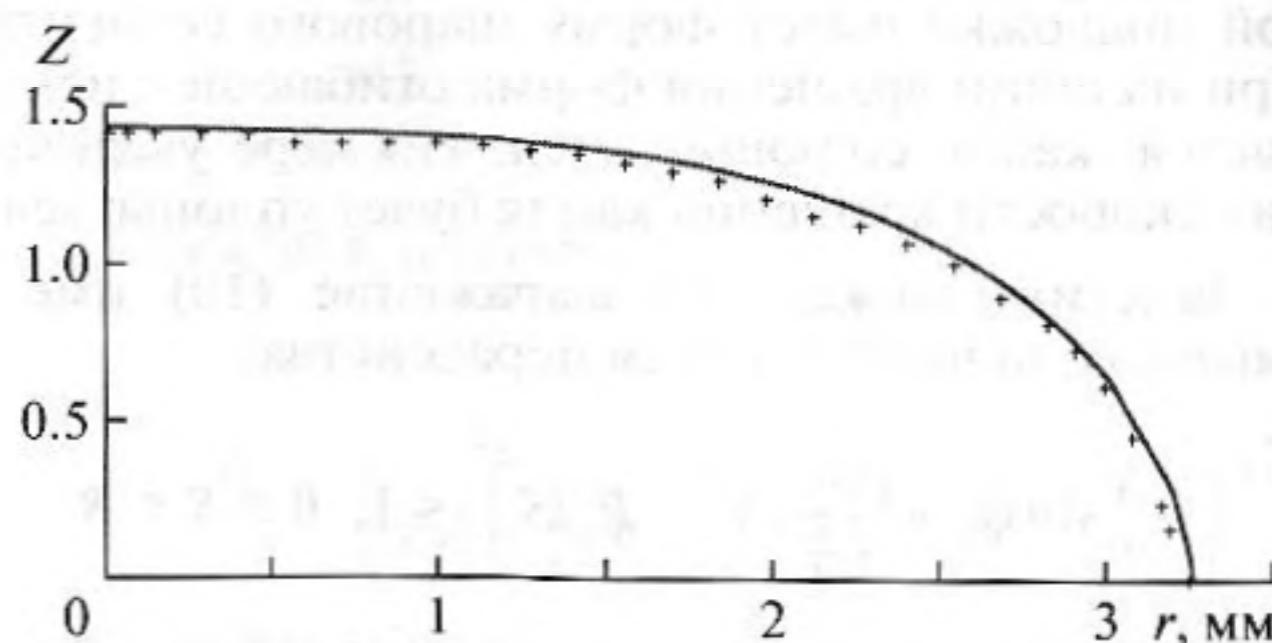
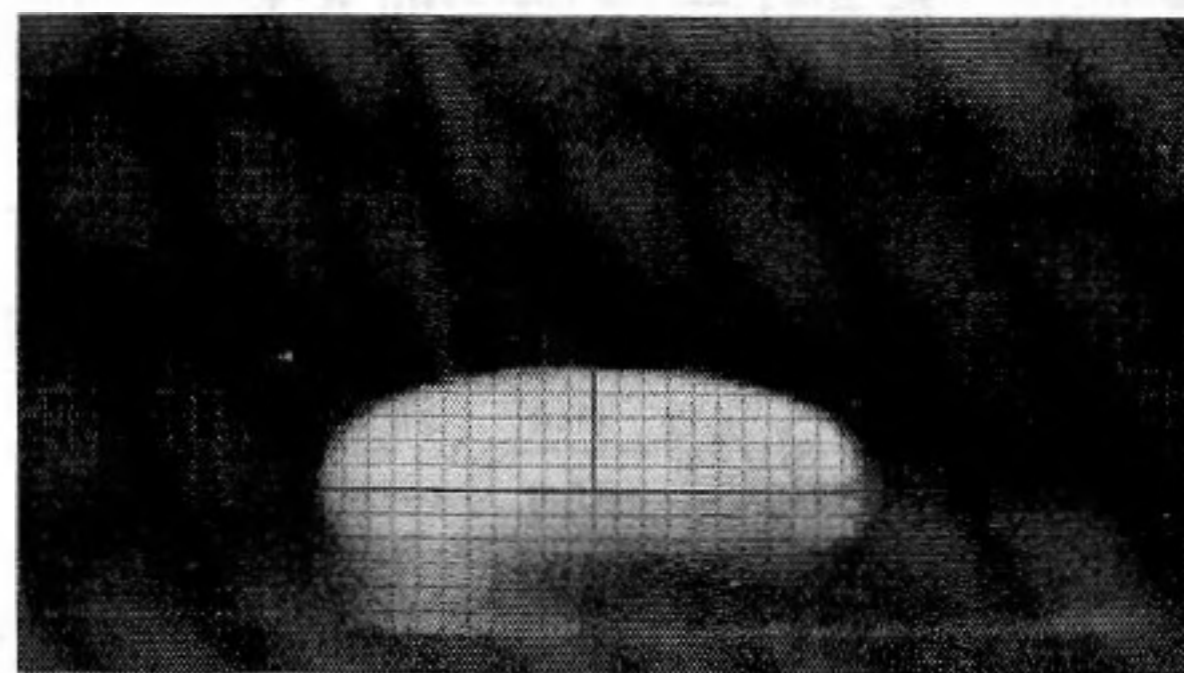


Рис. 5. Фотография капли коллоидного раствора, вращающейся со скоростью 1000 об/мин (вверху) и описание ее формы уравнением (10).

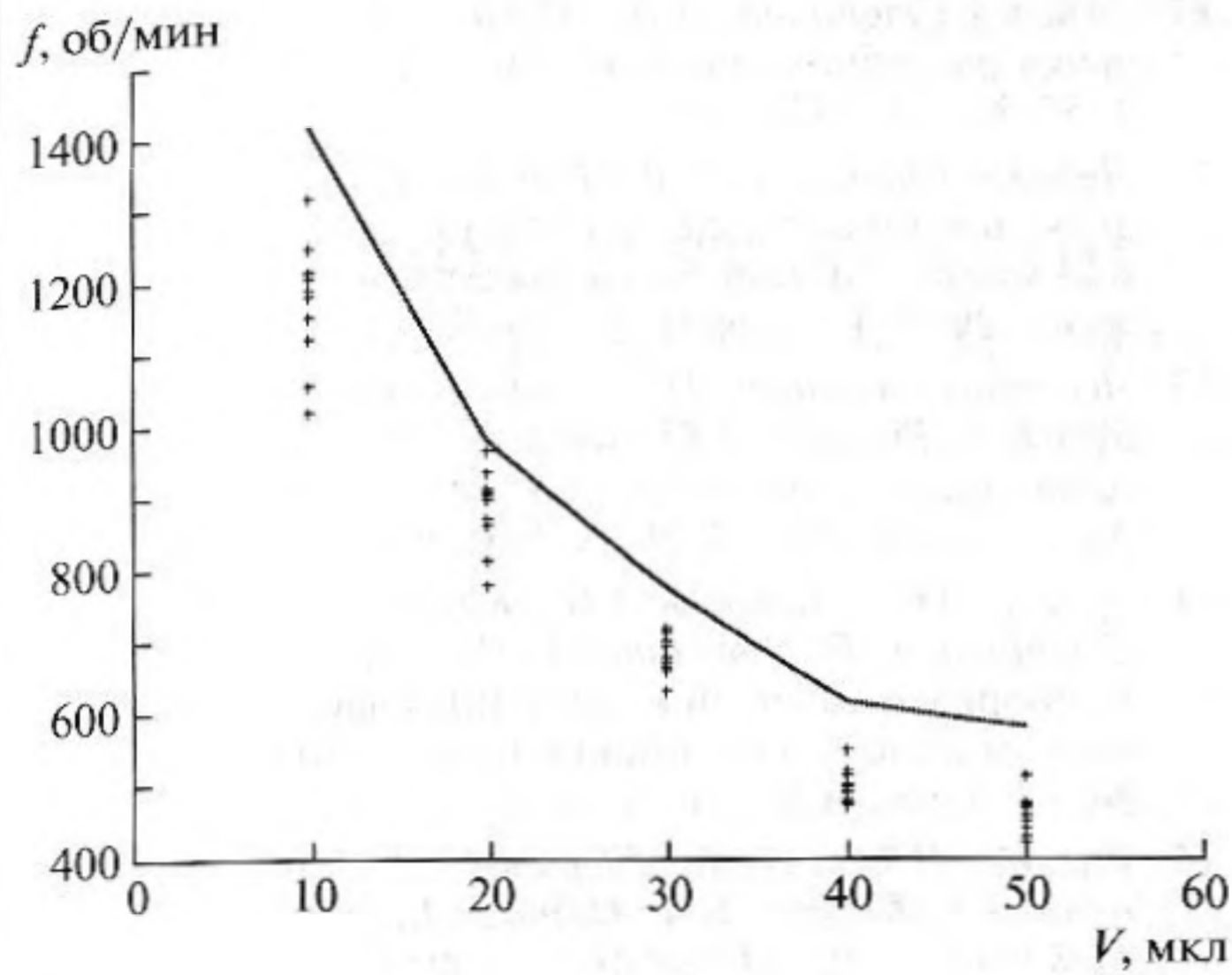


Рис. 6. Зависимость критической скорости вращения капли воды на гидрофобной подложке (вертикальная ось) от ее объема: теория (ломаная линия) и эксперимент (наборы точек).

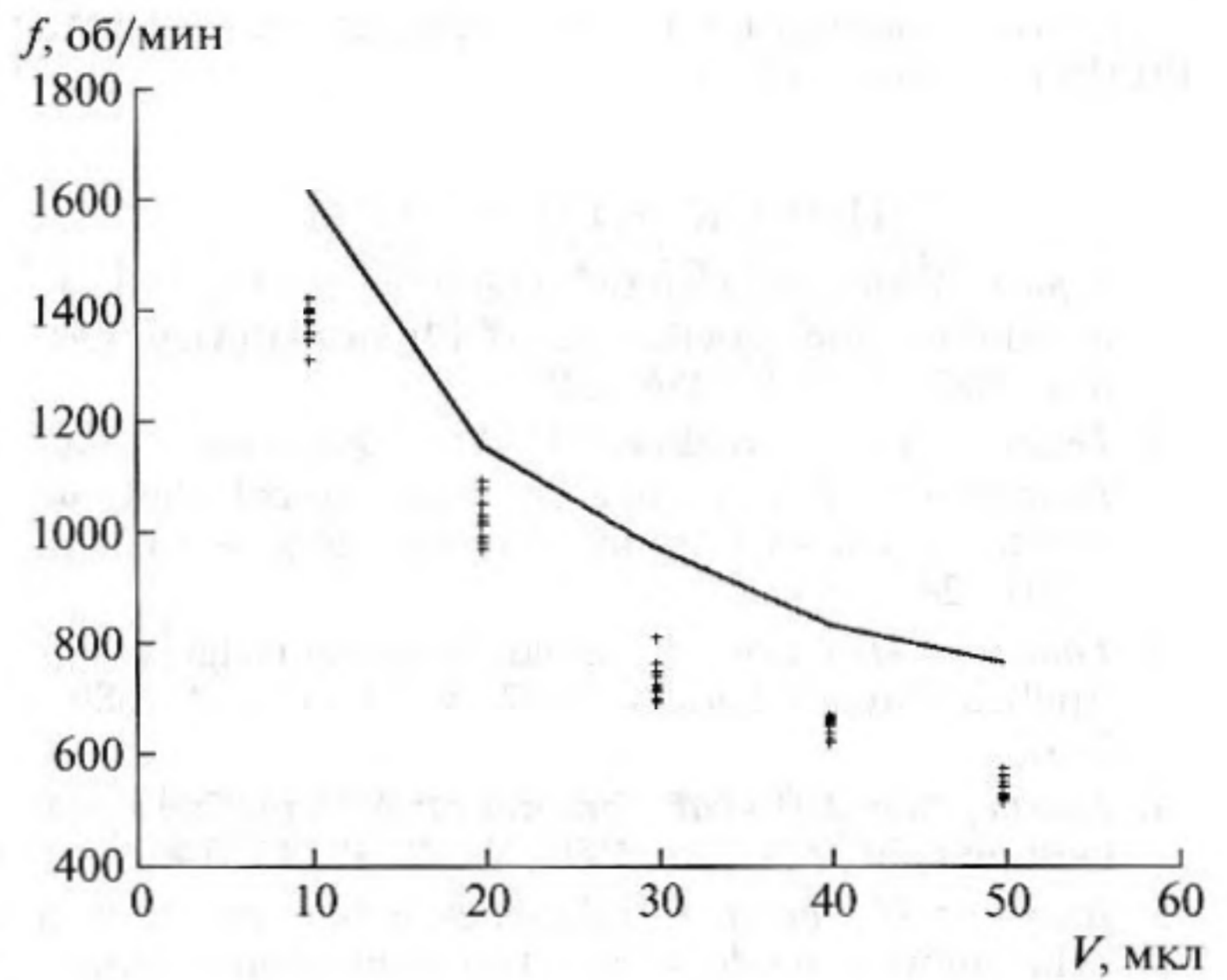


Рис. 7. Зависимость критической скорости вращения капли воды на гидрофильной подложке (вертикальная ось) от ее объема: теория (ломаная линия) и эксперимент (наборы точек).

Одно из объяснений расхождения эксперимента с теорией может быть в том, что разрушение капли происходит не в результате нарушения статического равновесия между силами поверхностного натяжения и силами инерции, а за счет резонанса между частотой собственных колебаний капли и угловой скоростью вращения подложки. Собственные частоты колебания капли на подложке могут быть оценены по собственным частотам колебаний сферической капли (формула Рэлея) [19], с. 344:

$$\omega = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R^3} l(l-1)(l+2)}, \quad (12)$$

где l — натуральное число. Минимальная частота колебаний (12) (достигаемая при $l = 3$) для капли объемом 10 мкл имеет значение около 300 рад/с, что отвечает резонансной частоте вращений порядка 3000 об/мин, т.е. в несколько раз превосходящей экспериментальную. Расчеты частот собственных колебаний для капель на подложке при контактных углах 60° и 120° выполнены в [20]. Они подтверждают, что в рассматриваемом случае собственные частоты существенно превышают угловую скорость вращения.

Поэтому отличие эксперимента от теории, видимо, следует искать в том, что представление о капле как о системе с сферической симметрией является идеализацией. В реальности существуют дефекты, такие как неоднородность подложки, неполнота растекания, и другие факторы, влияющие на локальное значение краевого угла вдоль контактной линии. С учетом этого, капля должна

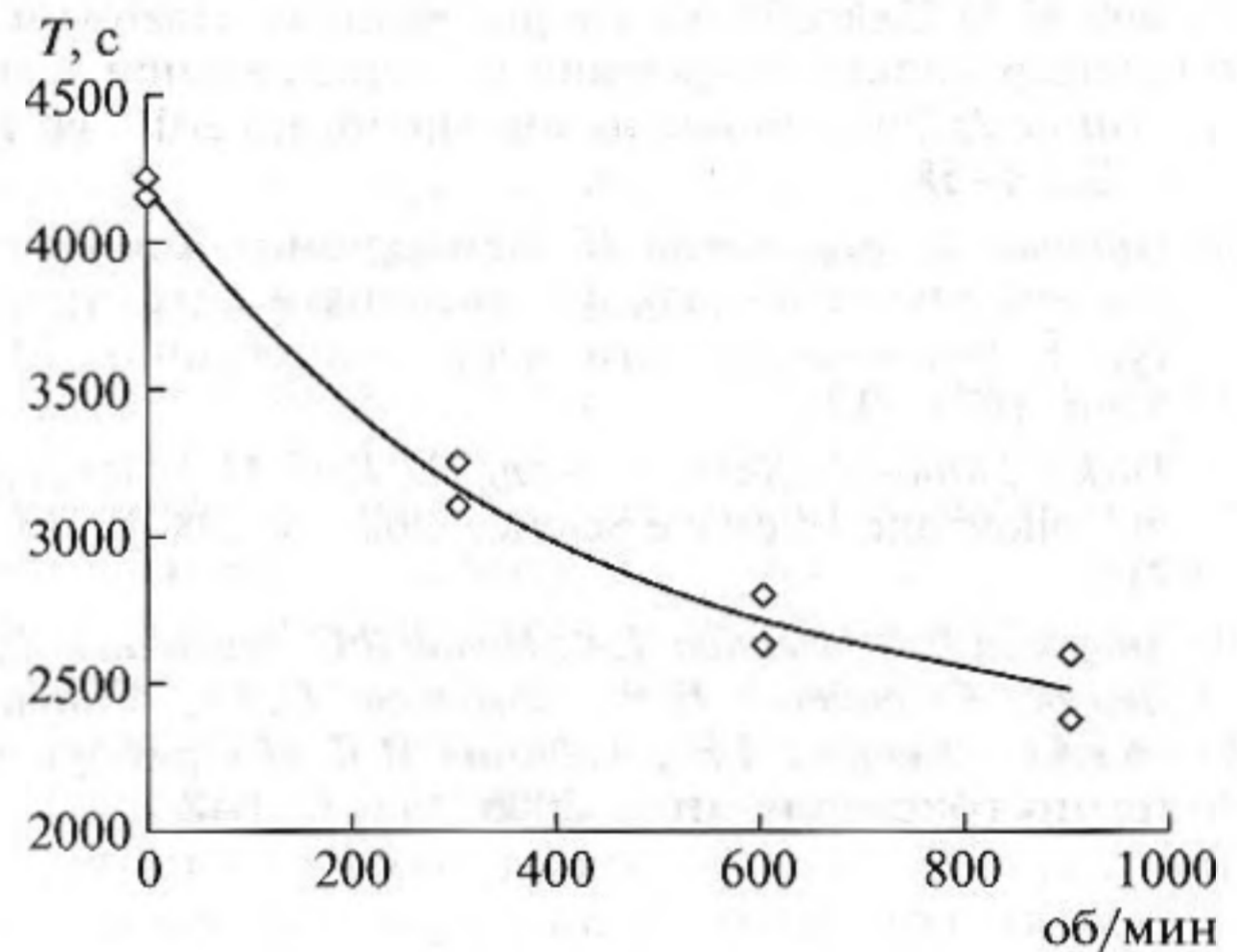


Рис. 8. Зависимость времени испарения капли (ордината) от скорости вращения подложки (абсцисса).

разрушаться при меньших скоростях, чем предсказывает идеализированная теория.

Уменьшение времени испарения капли при повышении скорости вращения оказалось значительнее, чем это следует из предположения о молекулярном характере диффузионного дрейфа молекул в поле сил инерции. Одним из объяснений этого эффекта является представление о кластерном испарении — отрыве от поверхности капли многомолекулярных наночастиц в поле инерции.

Авторы благодарят акад. М.В. Алфимова и акад. О.В. Руденко за инициацию работ в данном направлении.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-01039-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *John S. Strong* localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // *Physical Review Letters*. 1987. V. 58. P. 2486–2489.
2. *Frolov S.V., Vardeny Z.V., Zakhidov A.A., Baughman R.H.* Laser-like emission in opal photonic crystals // *Optics Communications*. 1999. V. 162 (4). P. 241–246.
3. *Loncar M. et al.* Low-threshold photonic crystal laser // *Applied Physics Letters*. 2002. V. 81 (15). P. 2680–2682.
4. *Joannopoulos J.D. et al.* Photonic crystals: putting a new twist on light // *Nature*. 1997. V. 386. P. 143–149.
5. *Ichikawa H., Baba T.* Efficiency enhancement in a light-emitting diode with a two-dimensional surface grating photonic crystal // *Applied Physics Letters*. 2004. V. 84 (4). P. 457–459.
6. *Megens M.* Structure and fluorescence of photonic colloidal crystals // *Science*. 1999. V. 25. P. 518–540.
7. *Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков С.Ю., Алфимов М.В.* Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке // *Российские нанотехнологии*. 2010. № 5-6. С. 54–58.
8. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.
9. *Park J., Moon J., Shin H., Wang D., Park M.* // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. V. 298. P. 713–719.
10. *Андреева Л.В., Иванов Д.А., Ионов Д.С., Кошкин А.В., Лебедев-Степанов П.В., Рыбаков О.Ю., Синицкий А.С., Петров А.Н., Алфимов М.В.* // *Приборы и техника экспериментов*. 2006. № 6. С. 1–8.
11. *Лебедев-Степанов П.В., Рыбак С.А.* Поглощение звука раствором наночастиц // *Акуст. журн.* 2009. Т. 55. № 3. С. 326–331.
12. *Лебедев-Степанов П.В., Руденко О.В.* О затухании звука в жидкости, содержащей взвешенные частицы микро- и нанометровых размеров // *Акуст. журн.* 2009. Т. 55. № 6. С. 706–712.
13. *Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Карабут Т.А., Рыбак С.А.* Самоорганизация частиц в испаряющемся мениске коллоидного раствора // *Акуст. журн.* 2010. Т. 56. № 5. С. 613–615.
14. *Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А., Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Алфимов М.В.* Самосборка ансамблей коллоидных частиц в акустическом поле // *Российские нанотехнологии*. 2010. № 7-8. С. 63–65.
15. *Rudenko O.V., Lebedev-Stepanov P.V., Gusev V.A., Korobov A.I., Korshak B.A., Odina N.I., Izosimova M.Yu., Molchanov S.P., Alfimov M.V.* Control of self-assembly processes in droplet of colloidal solution by the acoustic field // *Acoust. Phys.* 2010. V. 56. № 6. (in print).
16. *Meyerhofer D.* Characteristics of resist films produced by spinning // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 3993–3997.
17. *Лебедев-Степанов П.В., Хохлов П.Е., Ионов Д.С., Якиманский А.В., Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н., Евсеева Т.Г., Алфимов М.В.* Самосборка микро- и наноструктур при двухстадийном их нанесении методом центрифугирования // *Российские нанотехнологии*. 2009. № 3-4. С. 66–71.
18. *Тихонов А.С., Штыкова А.А., Петров А.Н., Алфимов М.В.* Неравновесная кристаллизация тиакарбоцианинового красителя в тонких пленках раствора // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 9-10. С. 40–48.
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
20. *Пуяхина М.А., Маков Ю.Н.* Analysis of shape perturbations of a drop on a vibrating substrate for different wetting angles // *Acoust. Phys.* 2009. V. 55. № 6. P. 722–728.