

Расчет, моделирование и исследование процесса электрохимического осаждения микросферных пленок

© Е.В. Панфилова, Д.А. Езенкова

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлены данные расчета основных параметров процесса электрохимического осаждения микросферных пленок из коллоидного раствора. Определены факторы, влияющие на скорость их роста. Приведены результаты математического моделирования процесса, характеризующие изменение потенциала в межэлектродном пространстве, а также экспериментальных исследований формирования микросферных структур. По результатам исследований методом полного факторного эксперимента проведена оценка равномерности сформированных структур по коэффициенту отражения. Показано, что равномерность структур ухудшается с увеличением разности потенциалов и рН раствора. Также выявлено, что с увеличением времени процесса толщина структуры растет, а равномерность и упорядоченность снижаются. Представленные сведения могут быть использованы при формировании нанокмпозитов для разных целей, например для увеличения плотности магнитной записи.

Ключевые слова: микросферная пленка, опаловая матрица, электрохимический метод, упорядоченность структуры, самоорганизация

Введение. Отличительной особенностью микросферных самоорганизующихся структур, так называемых опаловых матриц и структур на их основе, является наличие фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ), которая препятствует распространению волн в определенном частотном диапазоне. Поэтому пленки на их основе рассматриваются как перспективный материал для фотоники и оптоэлектроники. Например, в работах [1, 2] предложено использовать фотоннокристаллические структуры на основе микросферных пленок в таких оптических и оптоэлектронных устройствах, как фотодиоды, оптические переключатели, зеркала, фильтры, волноводы, светодиоды и т. д. В работе [3] рассмотрено применение таких пленок в качестве субстратов для люминесцентной микроскопии.

Микросферные пленки получают осаждением из коллоидного раствора. Для этого используют ряд методов и их комбинаций: седиментацию, выпаривание растворов, центрифугирование, вертикальное вытягивание, электрофорез (электрохимическое осаждение) [4–6].

Метод электрохимического осаждения является наименее отработанным, однако он позволяет управляемо формировать высокоупорядоченные структуры в широком диапазоне толщин, сохраняя при этом высокую скорость процесса [7]. Целью данной работы является

расчет, моделирование и исследование процесса электрохимического осаждения микросферных пленок.

Электрохимический метод формирования фотонно-кристаллических структур. При электрохимическом осаждении в ванну с заранее приготовленным раствором опускают две проводящие подложки, одна из которых выступает в роли катода, а другая — анода. Далее процесс осаждения проходит в два этапа: первый — миграция микросфер к отрицательно заряженному электроду вследствие наличия у них двойного электрического слоя, второй – самоорганизация частиц на поверхности подложки. В процессе электрохимического осаждения на частицу, помимо сил гравитации F_T и Архимеда F_A , действуют электрическая сила $F_{эл}$ и сила Стокса F_C . Направление и скорость движения частиц зависят от расположения электродов и соотношения сил, действующих на частицу [8]. Рассмотрим это соотношение при горизонтальной ориентации подложек (рис. 1).

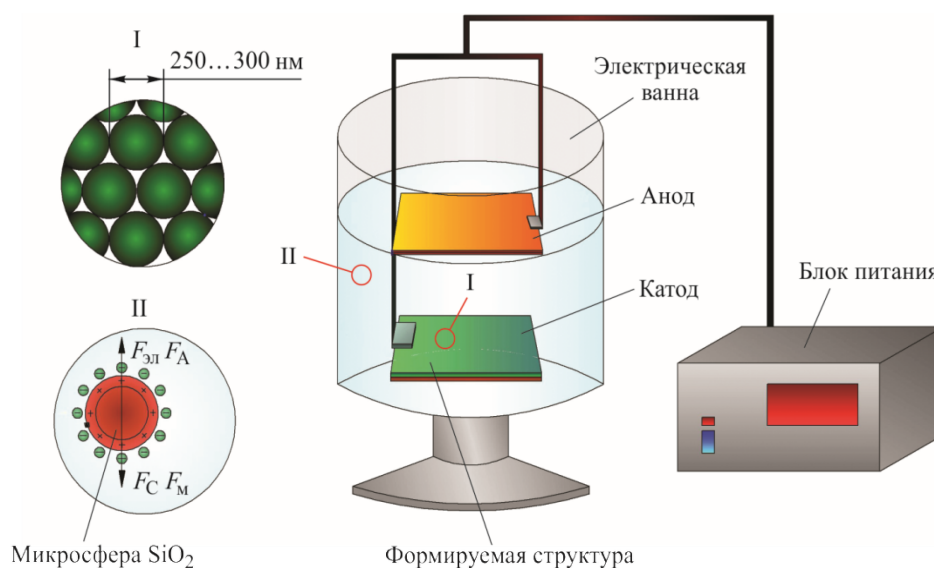


Рис. 1. Схема метода электрохимического осаждения

В разбавленных коллоидных системах столкновения между частицами происходят редко вследствие большого расстояния между сферами, следовательно, взаимодействием микросфер можно пренебречь. В связи с этим закономерности осаждения в таких системах могут быть получены при изучении поведения одной частицы.

Результирующая всех сил, действующих на частицу в процессе осаждения, будет определять направление и скорость движения частицы:

$$F_{\text{рез}} = F_{\text{эл}} + F_{\text{А}} - F_{\text{С}} - F_{\text{Т}}, \quad (1)$$

где $F_{\text{эл}} = \frac{Uq}{d}$ — сила от приложения внешнего электрического поля, U — приложенная разность потенциалов, q — заряд микросферы, d — расстояние между электродами; $F_{\text{А}} = \rho_{\text{ср}} g V_{\text{ч}}$ — сила Архимеда, $\rho_{\text{ср}}$ — плотность дисперсной среды коллоидного раствора (этиловый спирт), g — ускорение свободного падения, $V_{\text{ч}}$ — объем микросферы; $F_{\text{С}} = 6\pi\mu r v$ — сила Стокса, μ — динамическая вязкость этилового спирта при $t = 25$ °С, r — радиус микросферы, v — скорость осаждения микросферы; $F_{\text{Т}} = mg = \rho_{\text{ч}} g V_{\text{ч}}$ — сила тяжести, $\rho_{\text{ч}}$ — плотность микросферы кремнезема.

В процессе осаждения наступает момент, когда система сил, действующих на частицу, приходит в равновесие, и частица начинает двигаться с постоянной скоростью v (м/с), которая в случае электрохимического осаждения будет определяться выражением [9]:

$$v = \frac{Uq}{6dr\pi\mu} + \frac{2r^2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}})}{9\mu}. \quad (2)$$

При подаваемой разности потенциалов порядка нескольких вольт влияние первого слагаемого на скорость осаждения является более существенным, но при небольшой разности потенциалов (порядка милливольт) вклад сил тяжести и Архимеда становится более значимым и должен учитываться при расчете.

На скорость осаждения главным образом влияет подаваемая разность потенциалов. При ее увеличении скорость осаждения линейно возрастает. Однако следует учитывать, что при слишком больших скоростях осаждения упорядоченность структуры будет нарушена.

Степень влияния разности потенциалов на скорость осаждения определяется плотностью двойного электрического слоя (ДЭС), окружающего микросферы (рис. 2).

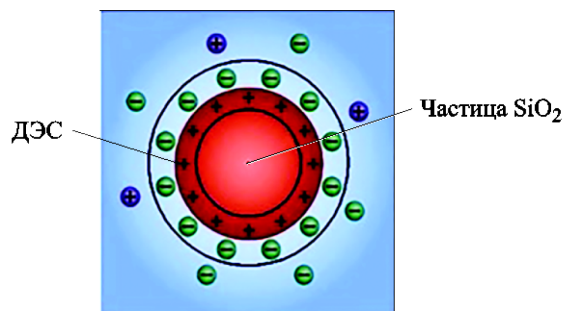


Рис. 2. ДЭС, окружающий микрочастицу SiO₂

Плотность ДЭС наряду с прочим определяет способность частиц к коагуляции в растворе, т. е. к формированию разупорядоченных агломераций в процессе осаждения, которые препятствуют образованию упорядоченной периодической микросферной структуры. С увеличением ДЭС способность к коагуляции снижается. Плотность ДЭС зависит от pH раствора: с увеличением pH она возрастает.

На процесс электрохимического осаждения оказывают влияние и другие факторы: его длительность, межэлектродное расстояние, изменение температуры раствора.

Моделирование процесса осаждения. Для изучения распределения потенциала в растворе было проведено моделирование процесса в среде COMSOL Multiphysics по геометрической модели, представленной на рис. 3.

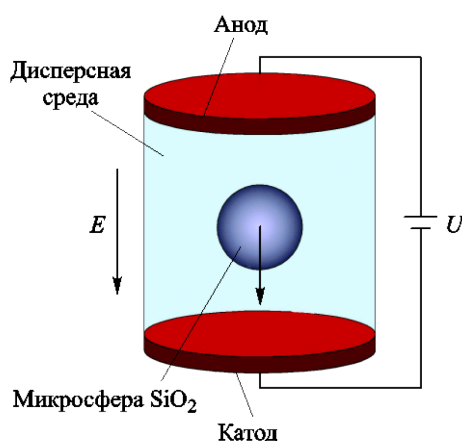


Рис. 3. Геометрическая модель процесса

Модель состоит из двух электродов, дисперсной среды и коллоидной микросферы. Параметры моделирования:

- подаваемая разность потенциалов — 3 В,
- заряд микросферы — $1000e_0$, что соответствует раствору с pH = 7.

В результате моделирования были получены картины распределения потенциала по глубине раствора и искажения линий напряженности (рис. 4).

Искажение линий напряженности происходит вследствие наличия у частиц ДЭС, что оказывает существенное влияние на процесс осаждения. Как видно из рис. 4, при выбранном положении электродов значение потенциала снижается по мере заглубления. Из этого следует важный вывод: скорость электрохимического осаждения является постоянной только в рамках уровня постоянного потенциала и снижается по мере приближения к аноду.

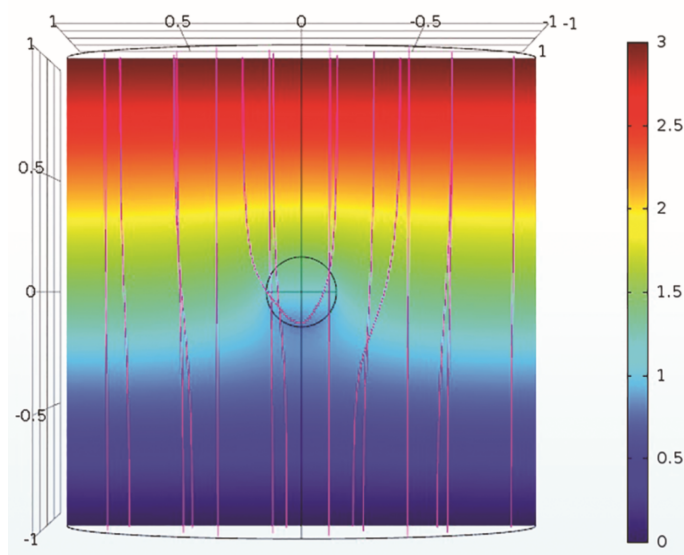


Рис. 4. Картина искажения линий напряженности и распределения потенциала по глубине раствора

Экспериментальное исследование и обсуждение результатов.

С учетом результатов моделирования и теоретического расчета проведено экспериментальное исследование процесса формирования микросферных структур. В качестве варьируемых параметров были выбраны pH раствора ($\text{pH} = 8 \dots 10$), приложенная разность потенциалов ($U = 1,5 \dots 3$ В) и время осаждения ($t = 5 \dots 15$ мин). Рабочей средой служил коллоидный раствор кремнезема с диаметром микросфер 300 нм. В ходе эксперимента на атомно-силовом микроскопе (АСМ) осуществлялись визуальный контроль упорядоченности структуры пленки и измерение толщины пленки на предварительно сформированной ступеньке, а также спектрофотометрическое исследование образцов.

Результаты измерений толщины показали, что при времени осаждения 5 мин толщина сформированной пленки составляет 816 нм, что соответствует трем слоям микросфер, а при времени осаждения 10 мин толщина составляет 1954 нм, что соответствует шести слоям микросфер. Аналогичные результаты были получены при расчете толщины пленок по спектрам отражения (рис. 5). Толщину фотонно-кристаллической структуры определяли по формуле [10]

$$h = \frac{\lambda_1}{2n_{eff} \cos \theta \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}, \quad (3)$$

где λ_1 и λ_2 — положения двух соседних пиков отражения, соответствующих положениям ФЗЗ, $\lambda_1 < \lambda_2$; n_{eff} — эффективный показатель преломления коллоидного кристалла, $n_{eff} = 1,44$; θ — угол между падающим излучением и нормалью к плоскости пленки ($\theta = 0$ для установки Epsilon, на которой проводили измерения).

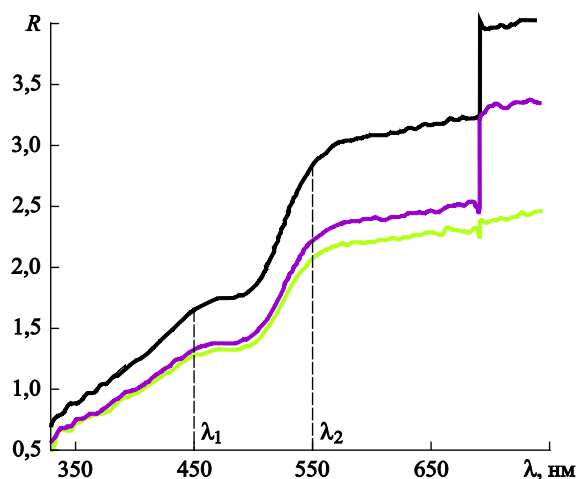


Рис. 5. Спектр коэффициента отражения R микро-сферной пленки SiO_2 , полученной при времени осаждения $t = 5$ мин

В таблице представлены результаты определения положения ФЗЗ и расчета толщины пленок, полученных в процессе варьирования времени осаждения.

Результаты расчета толщины пленки (числа слоев) по спектру отражения

t , мин	λ_1 , нм	λ_2 , нм	Число слоев
5	450	550	3
10	570	650	6
15	620	680	8

С увеличением времени осаждения толщина формируемой структуры возрастает пропорционально, что свидетельствует о последовательном характере осаждения слоев с приблизительно равной скоростью.

Анализ АСМ-изображений показал, что при увеличении разности потенциалов нарастает разупорядоченность структуры. Спектрофотометрические исследования подтвердили этот факт, проявляющийся в уменьшении коэффициента отражения R области ФЗЗ. Полнофакторный эксперимент, выполненный для анализа этого явления с варьированием разности потенциалов и рН раствора, позволил получить следующую зависимость:

$$R = b_0 + b_1U + b_2\text{pH} + b_{12}U\text{pH}, \quad (4)$$

где b_0 — свободный коэффициент, $b_0 = 4,41$; b_1 — коэффициент, характеризующий влияние подаваемой разности потенциалов на R , $b_1 = -0,7$; b_2 — коэффициент, характеризующий влияние pH раствора на R , $b_2 = -0,55$; b_{12} — коэффициент, характеризующий взаимное влияние факторов на выходной параметр, $b_{12} = 0,45$.

Входные параметры в формуле (4) представлены в безразмерной форме.

Наилучшее качество пленки — приемлемая упорядоченность и наличие выраженной ФЗЗ — было ожидаемо достигнуто (в соответствии с зависимостью (4)) при минимальных для изученных диапазонов значениях разности потенциалов и pH раствора ($U = 1,5$ В, $\text{pH} = 8$, $t = 5$ мин). АСМ-изображение этой пленки при полуконтактном режиме сканирования представлено на рис. 6.

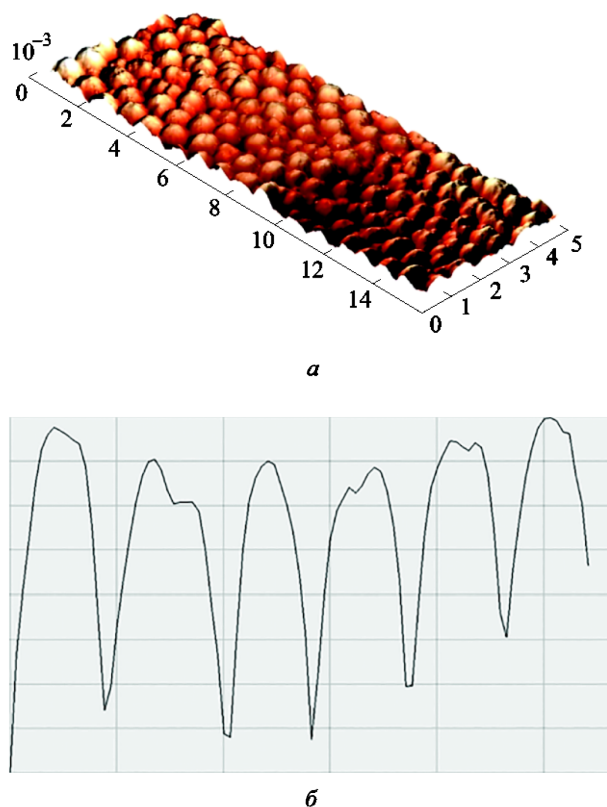


Рис. 6. АСМ-изображение микросферной пленки SiO_2 (а) и профиля поверхности микросфер (б)

Эта же пленка обладала наилучшей адгезией, что можно, по-видимому, объяснить минимальным количеством агломераций микросфер, служащих в пленке концентраторами напряжений.

Заключение. В результате математического моделирования получено распределение потенциала в растворе. Это дает возможность управлять скоростью осаждения микросферных пленок. В ходе экспериментального исследования установлены основные закономерности процесса электрохимического осаждения, в том числе достоверно определена зависимость толщины структуры от времени процесса, позволяющая выполнять пленки заданной толщины. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии формирования микросферных коллоидных пленок и нанокompозитных структур на их основе. В частности, выявленные зависимости можно применить для отработки процесса электрохимического заполнения межсферических пустот материалом внедрения. Этот процесс можно проводить как одновременно с осаждением микросфер [11], так и последовательно, после получения опаловой матрицы [12]. Подобные структуры актуальны для использования в устройствах магнитной памяти, термоэлектронных преобразователях, датчиках внутриглазного давления.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nelson E.C., Dias N.L., Bassett K.P., Dunham S.N., Verma V., Miyake M., Wiltzius P., Rogers J.A., Coleman J.J., Li X., Braun P.V. Epitaxial growth of three-dimensionally architected optoelectronic devices. *Nat. Mater.*, 2011, no. 10 (9), pp. 676–681.
- [2] Arsenault C., Puzzo D.P., Manners I., Ozin G.A. Photonic-crystal full-colour displays. *Nat. Photonics*, 2007, no. 1 (8), pp. 468–472.
- [3] Gorelik V.S., Zaytsev K.I., Moiseenko V.N., Yurchenko S.O., Aliev I.N. Nonlinear optical conversion in synthetic opal. *Inorganic materials*, 2015, no. 51 (5), pp. 419–424.
- [4] Слепов Н.Н. Фотонные кристаллы. Будущее вычислительной техники и связи. *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*, 2000, № 2, с. 32–35.
- [5] Ветров С.Я., Тимофеев И.В., Рудакова Н.В. Зонная структура резонансного двумерного фотонного кристалла. *Физика твердого тела*, 2010, т. 52, № 3, с. 489–494.
- [6] Самойлович М.И., Клещева С.М., Белянин А.Ф., Житковский Б.Д., Цветков М.Ю. Трехмерные нанокompозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Ч. 2. *Микросистемная техника*, 2004, № 7, с. 2–11.
- [7] Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O., Estrin Y., Scheper T. Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, vol. 11, no. 5, pp. 1193–1200.
- [8] Palmer T.R. *Investigation of electrophoretic deposition as a fabrication technique for high performance composites. Thesis (S. M.)*. Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Mechanical Engineering, 2011, pp. 16–24. URI: <http://hdl.handle.net/1721.1/68951>

- [9] Езенкова Д.А. Получение тонких опаловых пленок методом электрофореза коллоидного раствора кремнезема. *Сб. тр. VII Междунар. науч. конф. для молодых ученых «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы»*, 2018, с. 46–50.
- [10] Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Колесник И.В., Петухов Д.И., Кушнир С.Е., Васильева А.В., Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Мистонов А.А., Белов Д.В., Третьяков Ю.Д. *Физика твердого тела*, 2011, т. 53, № 6, с. 1064–1068.
- [11] Лукашин А.В. *Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой*. Автореф. дис. докт. хим. наук. Москва, 2009, 47 с.
- [12] Булыгина Е.В. Электрохимическое внедрение материалов в пустоты опаловой матрицы. *Нано- и микросистемная техника*, 2008, № 2, с. 31–42.

Статья поступила в редакцию 15.03.2019

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Панфилова Е.В., Езенкова Д.А. Расчет, моделирование и исследование процесса электрохимического осаждения микросферных пленок. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2019, вып. 4. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2019-4-1873>

Панфилова Екатерина Вадимовна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, коллоидные наноструктуры, тонкие пленки. Имеет более 120 научных работ. e-mail: ev-panfilova@mail.ru

Езенкова Дарья Андреевна — студент МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, самоорганизующиеся структуры. Имеет более 10 научных работ. e-mail: dasha.ezenkova@mail.ru

Calculation, simulation and study of the process of electrochemical deposition of microsphere films

© E.V. Panfilova, D.A. Ezenkova

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

The paper presents the results of the calculation of the main parameters of electrochemical deposition of microsphere films from a colloidal solution. Within the research, we determined the factors affecting the rate of their growth. The study shows the results of mathematical simulation of the process, characterizing the change in the potential in the interelectrode space, as well as the results of experimental studies of the formation of microsphere structures. Findings of the research were used to estimate the uniformity of the formed structures according to the reflection coefficient. For this purpose we applied the method of full factorial experiment. The study shows that the uniformity of the structures deteriorates with increasing potential difference and pH of the solution. It was also found that with an increase in the process time, the thickness of the structure increases, while the uniformity and ordering decrease. Findings of the research can be used in the further formation of 3D nanocomposites for various applications, for example, to increase the magnetic recording density.

Keywords: *microsphere film, opal matrix, electrochemical method, structure ordering, self-organization*

REFERENCES

- [1] Nelson E.C., Dias N.L., Bassett K.P., Dunham S.N., Verma V., Miyake M., Wiltzius P., Rogers J.A., Coleman J.J., Li X. and Braun P.V. Epitaxial growth of three-dimensionally architected optoelectronic devices. *Nat. Mater.*, 2011, no. 10, pp. 676–681.
- [2] Arsenault C., Puzzo D.P., Manners I. and Ozin G.A. Photonic-crystal full-colour displays. *Nat. Photonics*, 2007, no. 1, pp. 468–472.
- [3] Gorelik V.S., Zaytsev K.I., Moiseenko V.N., Yurchenko S.O., Aliev I.N. Nonlinear optical conversion in synthetic opal. *Inorganic materials*, 2015, no. 51 (5), pp. 419–424.
- [4] Slepov N. *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes — Electronics: Science, Technology, Business*, 2000, no. 2, pp. 32–35.
- [5] Vetrov S.Ya. *Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, no. 3, pp. 489–494.
- [6] Samoylovich M.I., Kleshcheva S.M., Belyanin A.F., Zhitkovskiy B.D., Tsvetkov M.Yu. *Mikrosistemnaya tekhnika (Microsystems engineering)*, 2004, no. 7, pp. 2–11.
- [7] Khaydarov R.A. Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. *J Nanopart Res*, 2009, pp. 1193–1200.
- [8] Palmer T.R. *Investigation of electrophoretic deposition as a fabrication technique for high performance composites. Thesis (S.M.)*. Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Mechanical Engineering, 2011, pp. 16–24. Available at: <http://hdl.handle.net/1721.1/68951>
- [9] Ezenkova D.A. Poluchenie tonkikh opalovykh plenok metodom elektroforeza kolloidnogo rastvora kremnezema [Obtaining thin opal films by electrophoresis of colloidal silica solution]. *Sbornik trudov VII Mezhdunarodnoy nauchnoy*

- konferentsii dlya molodykh uchenykh «Nanomaterialy i nanotekhnologii: problemy i perspektivy»* [Proceedings of the VII International Scientific Conference for Young Scientists “Nanomaterials and Nanotechnologies: Problems and Prospects”]. Saratov, 2018, pp. 46–50.
- [10] Sapoletova N.A., Martynova N.A., Napolsky K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Kolesnik I.V., et al. *Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, no. 6, pp. 1064–1068.
- [11] Lukashin A.V. *Sozdaniye funktsional'nykh nanokompozitov na osnove oksidnykh matrits s uporyadochennoy poristoy strukturoy. Avtoref. dis. dokt. khim. Nauk* [Creation of functional nanocomposites based on oxide matrices with an ordered porous structure. Author's abstract dis. Dr. chemical sciences]. Moscow, 2009, 47 p.
- [12] Bulygina E.V. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika — Nano-and Microsystems Technology*, 2008, no. 2, pp. 31–42.

Panfilova E.V., Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Author of over 120 scientific papers. Research interests: nanotechnology, colloidal nanostructures, thin films. e-mail: ev-panfilova@mail.ru

Ezenkova D.A., student, Bauman Moscow State Technical University. Author of over 10 scientific papers. Research interests: nanotechnology, self-organizing structure. e-mail: dasha.ezenkova@mail.ru