

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 6, Number 316 (2017), 45 – 51

**S.A. Orazbayev, T.S. Ramazanov,
M.K. Dosbolayev, M.T. Gabdullin, D.B. Omirbekov**NNLOT, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
050040, Al-Farabi avenue, 71
e-mail: omirbekov@physics.kz**THE METHOD OF OBTAINING HYDROPHOBIC SURFACES
IN THE PLASMA OF RF DISCHARGE**

Abstract. The aim of this work was to obtain superhydrophobic surfaces in a plasma medium. The experiment was carried out using the PECVD method in two different modes: constant and pulsing. The surface roughness was obtained by applying nanoparticles synthesized in a plasma in a mixture of argon and methane. The resulting particles were deposited on the surface of silicon and glass materials. The dependence of the contact angle on the nanoparticle application cycle on the surface was obtained. The contact angle increased linearly depending on the number of cycles, until it reached 160° at 150-160th cycles, after that the increase in cycles does not affect the contact angle, since the saturation process is in progress. Also the effect of the working gas composition on the hydrophobicity of the surface was studied. At low concentrations of methane (1%) only particles are synthesized in the working gas, and hydrophobicity is unstable, with an increase in methane concentration (7%) nanofilms are synthesized from nanoclusters, and surface hydrophobicity is relatively stable. In addition, a pulsing plasma mode was used to obtain superhydrophobic surfaces. A nanofilm consisting of nanoclusters with a diameter of 4-10 nm was synthesized. The hydrophobicity of the sample showed that the strength of the nanofilm was stable in comparison with the sample obtained in the first mode, but the contact angle was lower. The obtained samples were examined using SEM, SPM, optical analysis, and their contact angles were determined. The experiment was carried out at various plasma parameters (gas pressure, discharge power). It was found that when a superhydrophobic surface is treated with a buffer plasma (argon or nitrogen), it becomes superhydrophilic.

Key words: nanoparticles, RF discharge, superhydrophobic surfaces, superhydrophilic surfaces.

ӨОЖ 537.523/.527

**С.А. Оразбаев, Т.С. Рамазанов, М.Қ. Досболаев,
М.Т. Габдуллин, Д.Б. Өмірбеков**

АТҰНЗ, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ

**ЖОҒАРЫ ЖИІЛІКТІ РАЗРЯД ПЛАЗМАСЫНДА
СУПЕРГИДРОФОБТЫ БЕТТЕР АЛУ ӘДІСІ**

Аннотация. Бұл жұмыстың негізгі мақсаты плазмалық ортада «PECVD» әдісі көмегімен супергидрофобты беттер алу. Тәжірибе екі түрлі режимде жүргізілді: үзіксіз және пульстік режим. Беттің кедір-бұдырлығы плазмада пайда болған нанобөлшектер көмегімен алынды. Аргон және метан газдарының қоспасын қолдану негізінде синтезделген нанобөлшектер кремний және шыны материалдардың бетіне қондырылды. Содан кейін су тамшысының бетпен жанасу бұрышының нанобөлшектерді бетке қондыру циклына тәуелділігі тұрғызылды. Бөлшектерді қондыру циклін көбейткен сайын жанасу бұрышы да артатындығы, бірақ 150-160 циклдан кейін бұрыш 160° қанығуға жететіндігі анықталды. Сондай-ақ, жұмыс газы құрамының (аргон мен метан газдарының қоспасы) гидрофобтылыққа әсері зерттелді. Газ құрамында метан 1 пайыз болса, тек нанобөлшектер синтезделіп, беттің гидрофобтылығы тұрақсыз болады, ал метанның үлесін 7 пайызға дейін көбейтсек, онда нанокластерлерден тұратын наноқабықша алынып, беттің гидрофоб-

тылығы салыстырмалы түрде жақсартындығы анықталды. Сонымен бірге, супергидрофобты бет алу мақсатында плазманың пульстік жану режимі пайдаланылды. Онда диаметрі 4-10 нм болатын нанокластерлерден тұратын наноқабықша синтезделді. Алынған үлгінің гидрофобтылығы бірінші режимде алынған үлгімен салыстырғанда наноқабықшаның беріктігі жақсы, бірақ бетпен жанасу бұрышы төмен екендігін көрсетті. Алынған үлгілерге СЭМ, СЗМ, оптикалық және жанасу бұрышын есептейтін анализдер жасалынды. Тәжірибе плазманың әртүрлі параметрлерінде (газ қысымы, разряд қуаты) жүргізілді. Супергидрофобты бетті буферлі плазмамен (аргон немесе азот) өндеген кезде, бет супергидрофильді қасиетке ие болатындығы байқалды.

Түйін сөздер: нанобөлшектер, ЖЖ разряд, супергидрофобты беттер, супергидрофильді беттер.

Кіріспе

Бәрімізге белгілі, егер қатты беттің су тамшысымен жанасу бұрышы $\alpha > 90^\circ$ болса, онда ол гидрофобты, ал егер $\alpha < 90^\circ$ болса, онда гидрофильді деп аталады. Сонымен қатар, жанасу бұрышы 150° -тан асатын супергидрофобты және ЖБ 10° -тан төмен супергидрофильді беттер де бар. Мұндай беттерді мұз қатуға, коррозияға қарсы, өздігінен тазаланатын материалдар алуға, медицинада және т.б. салаларда қолдану қарастырылған [1-4]. Бетке судың жұғуы негізінен екі факторға тәуелді: химиялық құрамы және беттің кедір-бұдырлығы. Егерді осы екі факторды ұтымды таңдайтын болсақ, онда жанасу бұрышы 180° -қа жуық (лотос эффектісі) супергидрофобты материалдар алуға болады [5]. Гидрофобты беттер алудың бірнеше әдістері бар, олар: беттерді плазмамен өрнектеу, плазмалық қондыру, лазерлік өндеу, золь-гель, химиялық өрнектеу, литография және т.б. [6-19].

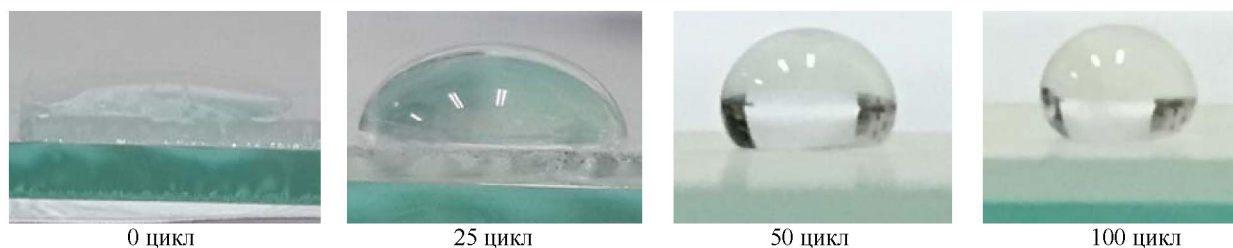
Келесі, [20] жұмыста кедір-бұдырлық деңгейі 20 нм болатын гидрофобты беттер плазмалық өндеу әдісі көмегімен алынған. Ал [11] жұмыстың авторлары «LDPE» кристаллизациялану параметрлерін басқара отырып, әртүрлі құрылымды, жанасу бұрышы 173° болатын супергидрофобты беттер дайындаған. Тағы бір әдіс түрі [21] жұмыста көрсетілген, ол жерде золь-гель әдісі негізінде шыны бетке нанокластерлер мен нанобөлшектерден тұратын құрылымдық қабықшалар отырғызылған. Гидролиз және конденсация процесстерін басқара отырып та, беттің құрылымын реттеуге болатындығын зерттеген. Яғни, бұл әдіс екі деңгейден тұрады: беттің кедір-бұдырлығы золь-гель әдісімен, ал мөлдірлігі фторидпен өндеу арқылы алынған. Сонымен, супергидрофобты беттерді алудың бірнеше әдістері бар. Бірақ, осы әдістермен алынған нәтижелерді саралай келе, әрқайсысының өзіндік кемшіліктері мен артықшылықтары бар екендігін көруге болады.

Бұл жұмыста «PECVD» әдісі көмегімен супергидрофобты беттер алудағы эксперименттік нәтижелер келтірілген. Беттің кедір-бұдырлығының плазма параметрлері мен газ құрамына тәуелділігі эксперименттік түрде зерттелген.

Тәжірибелік бөлім және алынған нәтижелер

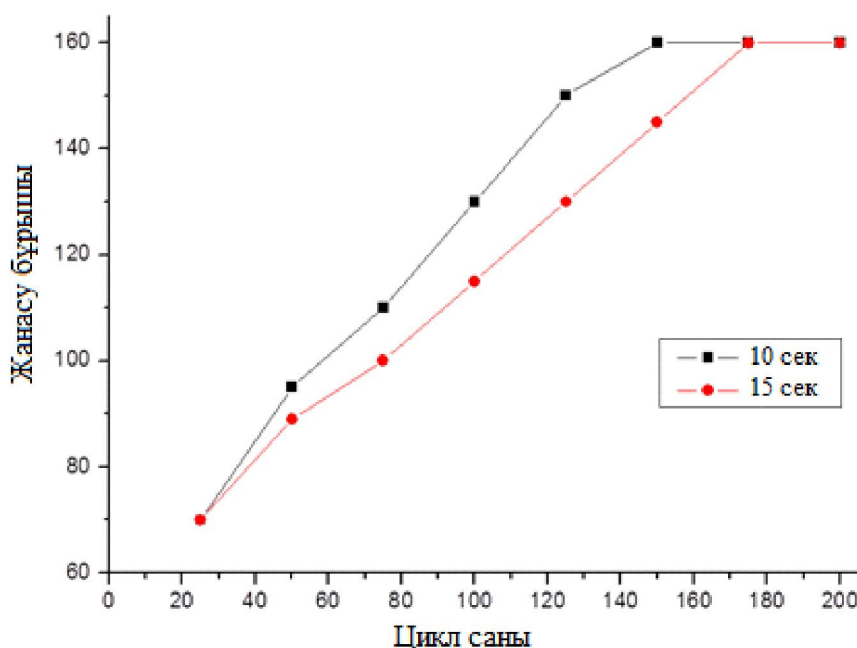
Тәжірибелік қондырғы вакуумдық жүйе, қорек көзі және жұмыс камерасынан тұрады. ЖЖ генератор мен сәйкестендіруші құрылғы қорек көзін құрайды. Тәжірибелік қондырғының басты бөлігі жұмыс камерасында орналасқан, бір-біріне параллель электродтар жүйесі болып табылады. Жоғарғы электродқа жоғары жиілікті кернеу беріледі, ал төменгі электрод жерге жалғанған. Электродтардың арақашықтығы 3 см, ал диаметрлері, сәйкесінше, 8 см және 10 см. Тәжірибелік қондырғының толық сипаттамасы [22] жұмыста көрсетілген. Жұмыс газы ретінде аргон және метан газдарының қоспасы алынды. Разряд қуаты 5-50 Вт, газ қысымы 0,1-1 Тор аралығында өзгертіліп отырылды.

Плазма жанғаннан кейін, белгілі параметрлерде Ar/CH_4 газ қоспасы болғандықтан, көміртекті нанобөлшектері синтезделеді [23]. Плазманы сөндіргеннен соң, бұл нанобөлшектердің белгілі бір бөлігі төменгі электродта орналасқан төсеніштің бетіне наноқабықша ретінде қонады. Бұл процес циклді түрде жүргізіліп отырады. Осылайша, төсеніштегі нанобөлшектердің мөлшерін, нанобөлшектерден тұратын қабықшалардың кедір-бұдырлығы мен қалыңдығын нанобөлшектерді қондыру циклінің санымен басқаруға болады. Ол өз кезегінде әртүрлі көміртекті нанобөлшектерден тұратын кедір-бұдырлы бет алуға әсер етеді. Циклдің саны өскен сайын, төсеніштегі нанобөлшектердің тығыздығы артады, ол жанасу бұрышының жоғарылауына алып келеді. Төмендегі 1-суретте әртүрлі цикл санында алынған нанокластерлі қабықшалы беттерге су тамшысының жұғуы көрсетілген.



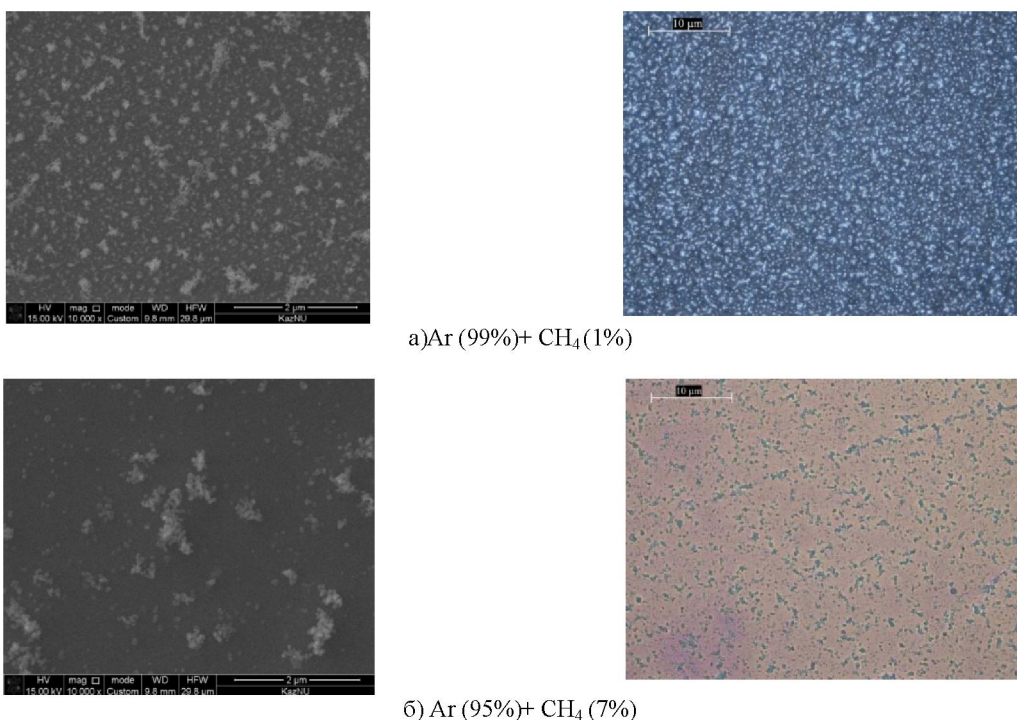
Сурет 1 – Әртүрліцикл санында алынған гидрофобты беттер

Алынған тәжірибелік нәтижелердің негізінде, жанасу бұрышының нанобөлшектерді қондыру циклының санына және ұзақтығына тәуелділігі тұрғызылды (2 - сурет). Графиктен көріп отырғанымыздай, жанасу бұрышы циклдың санына сызықты тәуелді өсуде, бірақ 150-160 циклдан кейін жанасу бұрышы 160° қанығуға жетіп, ары қарай цикл санына тәуелсіз болады. Сонымен қатар, бұл графикте әртүрлі циклдің ұзақтығының қисықтары келтірілген. Бұл жердегі ерекшелікті былайша түсіндіруге болады: плазмада белгілі параметрлерде уақытқа тәуелді белгілі өлшемдегі нанобөлшектер синтезделеді, мысалы, 10 секундта диаметрлері $\sim 70-90$ нм, ал 15 секундта $\sim 120-170$ нм өлшемдегі бөлшектер синтезделеді. Осылайша, нанобөлшектердің өлшемдеріне байланысты, жанасу бұрышына әсер ететін беттің кедір-бұдырлығыда өзгереді.



Сурет 2 – Жанасу бұрышының нанобөлшектерді қондыру циклының санына және ұзақтығына тәуелділігі

Сонымен қатар, жұмыс газының құрамының гидрофобтылыққа әсері зерттелді. Ar/CH_4 газ қоспасындағы метанның үлесінің төменгі мәнінде (1%) тек нанобөлшектер синтезделеді және олардың бір-бірімен байланысы өте әлсіз, ал қоспадағы метан газының үлесін 7 пайызға дейін жоғарылататын болсақ, онда нанобөлшектермен қатар наноқабықша синтезделеді. Оны 3-суретте көрсетілген СЭМ көріністер мен оптикалық микроскоп көмегімен алынған фотосуреттерден байқауға болады.



Сурет 3 – Газдың әртүрлі құрамында алынған үлгілердің СЭМ және оптикалық фотосуреттері

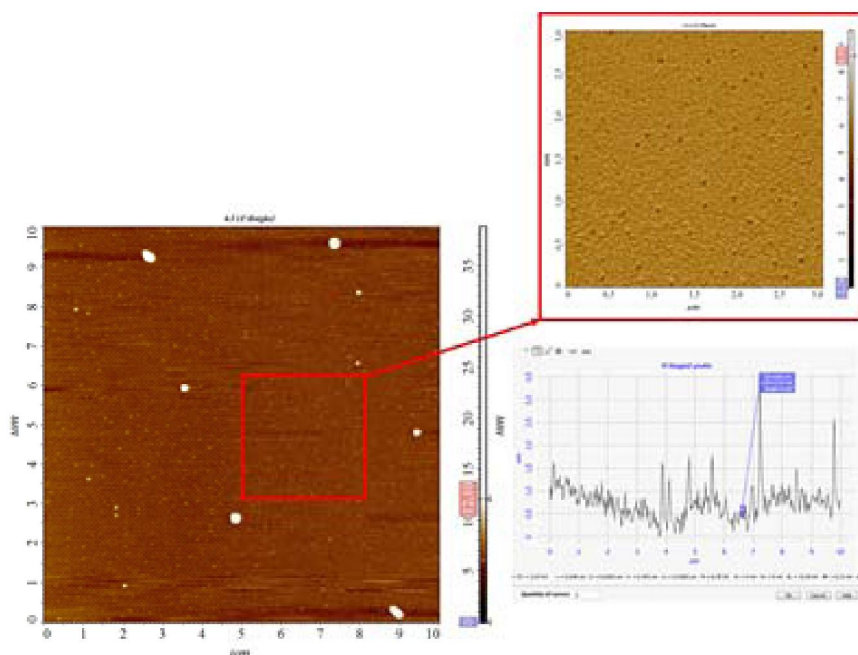
Егер төсеніш бетіндегі наноқабықша тек нанобөлшектерден құралып, бір-бірімен байланысы өте әлсіз болса, онда ол су тамшысымен әсерлескенде беттің гидрофобтылығы бірден жойылады (4а-сурет), ал егер төсеніш бетіндегі қабықша нанобөлшектермен қатар наноқабықшадан тұратын болса, онда беттің гидрофобтылығы сақталады, себебі қабықша нанобөлшектер арасындағы байланыстырушы элемент қызметін атқарады (4б-сурет).



Сурет 4 – Газдың әртүрлі құрамында алынған үлгілердің фотосуреті

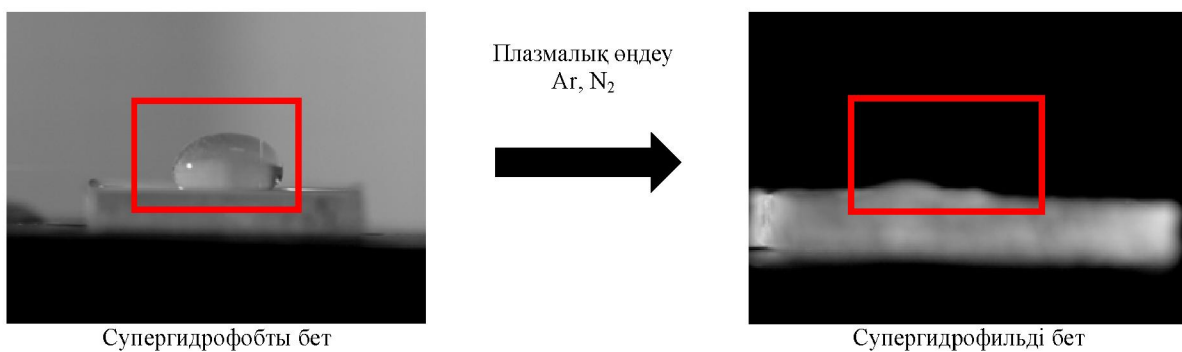
Сондай – ақ, тұрақты супергидрофобты бет алу үшін, плазманың пульстік жану режимі пайдаланылды. Бұл режимде плазманың жану уақыты салыстырмалы түрде өте аз болғандықтан, диаметрі 4-10 нм болатын бөлшектер мен наноқабықша синтезделеді. Алынған үлгінің гидрофобтылығы бірінші тұрақты (үздіксіз) режиммен алынған үлгімен салыстырғанда төсенішпен беріктігі жақсы, бірақ жанасу бұрышы төмен екендігін көрсетті. Себебі өлшемдері өте кіші бөлшектер синтезделген, ол қабықшаның кедір бұдырлығының биіктігі аласаболуына әкеп соғады.

Бұл үлгі СЗМ көмегімен зерттелді, ол үлгінің беті кедір-бұдырлы екендігін дәлелдейді және кедір бұдырлығының биіктігі салыстырмалы түрде өте төмен, бұл нәтижелерді 5-суреттен көруге болады.



Сурет 5 – Пульстік режимде алынған үлгінің СЗМ көрінісі

Тәжірибе барысында, алынған супергидрофобты бетті буферлі плазмамен (аргон немесе азот) өңдеген кезде, беттің гидрофобтылығы бұзылып, бет супергидрофильді қасиетке ие болатындығы анықталды. Бетті плазмамен өңдеу уақыты ұзарған сайын, жанасу бұрышы төмендейді. 6-суретте супергидрофобтылықтан супергидрофильділікке трансформациялау көрінісі көрсетілген.



Сурет 6 – Супергидрофобтылықтан супергидрофильділікке трансформациялау көрінісі

Қорытынды

Осылайша, бұл жұмыста ЖЖ разряд плазмасында PECVD әдісі көмегімен супергидрофобты және супергидрофильді беттер алынды. Беттің кедір-бұдырлық деңгейін нанобөлшектердің бетке қондыру циклының санымен басқаруға, ал жұмыстық газ құрамын өзгерту негізінде беттің гидрофобтылық қасиетін өзгеруге болатындығы тәжірибелік түрде анықталды. Алынған үлгілерге СЭМ, СЗМ, оптикалық және жанасу бұрышын есептейтін анализдер жасалынды. Тәжірибе плазманың әртүрлі параметрлерінде (газ қысымы, разряд қуаты) жүргізілді. Сонымен қатар, супергидрофобты бетті буферлі плазмамен (аргон немесе азот) өңдеген кезде, бет супергидрофильді қасиетке ие болатындығы байқалды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Wang Sh., Liu K., Yao X., and Jiang L. (2015) Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications, *Chem. Rev.*, 115(16):8230–8293. DOI: 10.1021/cr400083y
- [2] Levkin P.A., Svec F. and Frechet J.J.M. (2009) Porous Polymer Coatings: a Versatile Approach to Superhydrophobic Surfaces, *Advanced Functional Materials*, 19 (12): 1993–1998. DOI: 10.1002/adfm.200801916
- [3] Bhushan B., Jung Y.C. and Koch K. (2009) Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 25 (5): 3240–3248. DOI: 10.1021/la803860d
- [4] Zhang X., Shi F., Niu J., Jiang Y.G. and Wang Z.Q. (2008) *Journal of Materials Chemistry*, 18 (6): 621–633. DOI: 10.1039/B711226B
- [5] D. Ebert, B. Bhushan, J. (2012) Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles, *Colloid Interface Sci.*, 368: 584–591. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.09.049
- [6] Du X., He J. (2011) A Self-Templated Etching Route to Surface-Rough Silica Nanoparticles for Superhydrophobic Coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3: 1269–1276. DOI: 10.1021/am200079w
- [7] Song X., Zhai J., Wang Y., Jiang L. (2006) Self-assembly of amino-functionalized monolayers on silicon surfaces and preparation of superhydrophobic surfaces based on alkanolic acid dual layers and surface roughening, *J. Colloid Interface Sci.*, 298 (1): 267–273. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.048
- [8] Jiang L., Zhao Y., Zhai J. (2004) A Lotus-Leaf-like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43: 4338–4341. DOI: 10.1002/anie.200460333
- [9] Tadanaga, K., Morinaga, J., Matsuda, A., Minami, T. (2000) Superhydrophobic–Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol–Gel Method, *Chem. Mater.*, 12: 590–592. DOI: 10.1021/cm990643h
- [10] Yamanaka M., Sada K., Miyata M., Hanabusa K., Nakano K. (2006) Construction of superhydrophobic surfaces by fibrous aggregation of perfluoroalkyl chain-containing organogelators, *Chem. Commun.*, 0: 2248–2250. DOI: 10.1039/B601485B
- [11] Lu X., Zhang C., Han Y. (2004) Low-Density Polyethylene Superhydrophobic Surface by Control of Its Crystallization Behavior, *Macromol. Rapid Commun.*, 25 (18): 1606–1610. DOI: 10.1002/marc.200400256
- [12] Li, X., Chen G., Ma Y., Feng L., Zhao H., Jiang L., Wang F. (2006) Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent–nonsolvent coating, *Polymer*, 47 (2): 506–509. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.08.097
- [13] Feng L., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., Zhu D. (2002) Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers, *Angew. Chem.*, 114 (7): 1269–1271. DOI: 10.1002/1521-3757(20020402)114:7<1269::AID-ANGE1269>3.0.CO;2-E
- [14] Cao X., Qu M., Zhao G., Wang Q., Zhang J. (2008) Fabrication of superhydrophobic surfaces by a Pt nanowire array on Ti/Si substrates, *Nanotechnology*, 19: 055707. DOI: 10.1088/0957-4484/19/19/199801
- [15] Kim D.-H., Kim Y., Kim B.M., Ko J.S., Cho C.-R., Kim, J.- M. J. (2011) Uniform superhydrophobic surfaces using micro/nano complex structures formed spontaneously by a simple and cost-effective nonlithographic process based on anodic aluminum oxide technology, *Micromech. Microeng.*, 21: 045003. DOI: 10.1088/0960-1317/21/4/045003
- [16] Wang S., Feng L., Jiang L. (2006) One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces, *Adv. Mater.*, 18(6): 767–770. DOI: 10.1002/adma.200501794
- [17] Meng, H. F., Wang, S. T., Xi, J. M., Tang, Z. Y., Jiang, L. (2008) Facile Means of Preparing Superamphiphobic Surfaces on Common Engineering Metals, *J. Phys. Chem. C*, 112 (30): 11454–11458. DOI: 10.1021/jp803027w
- [18] Qingjun W., Yiwu Q., Junsheng Z., Qingmin C. (2006) Preparation of super water-repellent membrane by radiation-induced copolymerization, *Surf. Coat. Technol.* 200: 5493–5497. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.07.069
- [19] Zhao N., Shi F., Wang Z., Zhang X. (2005) Combining Layer-by-Layer Assembly with Electrodeposition of Silver Aggregates for Fabricating Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 21 (10): 4713–4716. DOI: 10.1021/la0469194
- [20] Fresnais J., Chapel J.P., (2006) Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (18,19): 5296–5305. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.06.022
- [21] Shang H.M., Wang Y., Limmer S.J., Chou T.P., Takahashi K., Cao G.Z. (2005) Optically transparent superhydrophobic silica-based films, *Thin Solid Films*, 472 (1–2): 37–43. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.06.087
- [22] Orazbayev S.A., Omirbekov D.B., Gabdullin M.T., Dosbolayev M.K., Ramazanov T.S. (2016) The influence of gas temperature on size and structure of the dust nanoparticles. *News of the NAS of the RK, phys.-math. series*, 6 (310): 78–84 (in Russian)
- [23] Orazbayev S.A., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Gabdullin M.T., Omirbekov D.B. Synthesis of carbon nanoparticles by gas-phase deposition in a low-temperature RF discharge plasma, *Proceedings of the XIII International Conference, Kursk, Russia, Part 1, P. 368–374. (in Russian)*

С.А. Оразбаев, Т.С. Рамазанов, М.Қ. Досболаев,
М.Т. Габдуллин, Д.Б. Өмірбеков

ННЛОТ, КазНУ им. аль-Фараби

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В ПЛАЗМЕ ВЧ РАЗРЯДА

Аннотация. Целью данной работы являлось получение супергидрофобных поверхностей в плазменной среде. Эксперимент проводился с использованием PECVD метода в двух разных режимах: постоянном и пульсирующем. Шероховатость поверхности была получена с помощью нанесения наночастиц, синтезированных в плазме в смеси аргона и метана. Полученные частицы были осаждены на поверхности кремния и стеклянных материалов. Была получена зависимость контактного угла от цикла нанесения наночастиц на поверхность. Контактный угол линейно увеличивался в зависимости от числа циклов, пока он не достигал значения 160° при 150-160 циклах, после чего увеличение циклов не влияет на контактный угол, так как идет процесс насыщения. Также было исследовано влияние состава рабочего газа на гидрофобность поверхности. При низких концентрациях метана (1%) в рабочем газе синтезируются только частицы, и гидрофобность неустойчива, а при увеличении концентрации метана (7%) синтезируется нанопленка из нанокластеров, и гидрофобность поверхности относительно устойчива. Кроме того, для получения супергидрофобных поверхностей использовался пульсирующий режим плазмы. Была синтезирована нанопленка, состоящая из нанокластеров диаметром 4-10 нм. Гидрофобность образца показала, что прочность нанопленки была стойкой по сравнению с образцом, полученным в первом режиме, но угол контакта был ниже. Полученные образцы были исследованы с помощью СЭМ, СЗМ, оптического анализа, и были определены их контактные углы. Эксперимент проводился при различных параметрах плазмы (давление газа, мощность разряда). Было обнаружено, что при обработке супергидрофобной поверхности буферной плазмой (аргона или азота), она становится супергидрофильной.

Ключевые слова: наночастицы, ВЧ разряд, супергидрофобная поверхность, супергидрофильная поверхность.