物理学报 Acta Physica Sinica



纳米粗糙度对胶体液滴蒸发图案的影响机制

张永建 叶芳霞 戴君 何斌锋 臧渡洋

Influence of nano-scaled roughness on evaporation patterns of colloidal droplets

Zhang Yong-Jian Ye Fang-Xia Dai Jun He Bin-Feng Zang Du-Yang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 066101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.066101 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066101 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

应用激光蚀刻不同微织构表面的润湿性

Wettability of surfaces with different surface microstructures textured by laser 物理学报.2015, 64(20): 206101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.206101

石墨表面熔融硅的润湿行为研究

Wetting behaviors of the molten silicon on graphite surface 物理学报.2017, 66(3): 036801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036801

表面粗糙度对固体内部超声背散射的影响

Effects of surface roughness on diffuse ultrasonic backscatter in the solids 物理学报.2016, 65(21): 214301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.214301

基于激光散斑成像的零件表面粗糙度建模

Surface roughness modeling based on laser speckle imaging 物理学报.2015, 64(23): 234203 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.234203

AIN 插入层对 AI_xGa_{1-x}N/GaN 界面电子散射的影响

Effect of inserted AIN layer on the two-dimensional electron gas in Al_xGa_{1-x}N/AIN/GaN 物理学报.2015, 64(19): 197303 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.197303

纳米粗糙度对胶体液滴蒸发图案的影响机制^{*}

张永建1) 叶芳霞1) 戴君1) 何斌锋1) 臧渡洋2)

1)(西安文理学院机械与材料工程学院,陕西省表面工程与再制造重点实验室,西安 710065)2)(西北工业大学理学院,空间应用物理与化学教育部重点实验室,西安 710129)

(2016年9月20日收到;2016年12月20日收到修改稿)

对比研究了 SiO₂ 胶体液滴在光滑基底与纳米粗糙度基底上的蒸发及其图案形成.实验发现,在光滑基底 上,液滴的蒸发伴有显著的"咖啡环效应",沉积图案呈现碗状.而在粗糙基底上蒸发后得到厚度分布较为均 匀的蒸发图案,且裂纹密度明显增大.分析显示,纳米粗糙度可抑制液滴内沿基底的回流,极大地削弱了毛细 流的补偿作用,导致颗粒在气-液界面富集并形成颗粒膜,从而克服了"咖啡环效应",最终形成厚度分部均匀 的蒸发图案.

关键词:粗糙度,胶体液滴,蒸发图案,咖啡环效应 PACS: 61.30.Hn, 62.20.mq, 82.70.Dd

1引言

液滴的蒸发是自然界和工业领域常见的物理 现象^[1,2].含有不易挥发物质的液滴蒸发后往往形 成复杂有趣的沉积图案,这引起了凝聚态物理和 材料领域研究者的广泛兴趣^[3,4].目前人们已对液 滴蒸发时的"咖啡环效应"及裂纹图案的形成机理 与调控等问题展开了一系列研究.1997年,Deegan 等^[5]首先揭示了胶体液滴蒸发"咖啡环"图案的形 成原因,指出了不均匀蒸发导致的毛细补偿流对蒸 发过程中物质输运的重要作用.之后,国内外多个 课题组发现了调控"咖啡环效应"的不同方法^[6-9], 包括改变悬浮颗粒形状、调节分散液pH值、采用电 润湿方法控制三相接触线的移动等.近期的研究发 现,将直链高分子聚氧化乙烯引入到SiO₂胶体液 滴中,也可有效抑制"咖啡环效应",实现胶粒的均 匀沉积^[10].

伴随液滴蒸发的另一常见现象是蒸发裂纹的 产生. 尽管纳米裂纹可以作为制备纳米线的模板, 但在大多数情况下蒸发裂纹对材料的性能是不利 的, 需要予以抑制. Chiu等^[11]指出沉积图案厚度

DOI: 10.7498/aps.66.066101

超过某一临界值时裂纹才会产生,此时弹性能的释放大于裂纹形成的耗散能.液滴蒸发过程中可形成多种形貌的裂纹图案,目前报道的包括螺旋状^[12]、新月状^[13]、环状^[14]、龟裂状、辐射状^[15]等. Pauchard研究小组^[16]系统研究了颗粒性质、分散剂类型、干燥条件等因素对裂纹形貌的影响.最近的研究发现,聚四氟乙烯胶体液滴蒸发可形成辐射状裂纹,这是由于蒸发过程中液滴内形成了类似形状的应力场,这一点通过蒸发过程形成的辐射状波 纹得到了印证^[15].但截至目前,还没有描述胶体液 滴蒸发裂纹形成的普适模型.

尽管对液滴蒸发的"咖啡环效应"及其裂纹的 调控研究已取得一定进展,但已有的方法往往需要 改变液滴本身的性质,比如引入高分子、无机盐或 改变颗粒形状等,这显然对制备高纯度蒸发沉积膜 是不利的.因而,只改变基底粗糙度而不改变液滴 的成分,有可能成为调控液滴蒸发图案的另一种选 择.目前,液滴在不同粗糙度基底上的蒸发研究还 很少^[17],特别是纳米尺度粗糙度对蒸发裂纹的作 用机制还不清楚.基于此,本文对比研究了胶体液 滴在光滑基底(沉积态Cu-Al-O薄膜)和具有纳米 粗糙度基底(退火态Cu-Al-O薄膜)两类基底上的

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51301139)、陕西省自然科学基础研究计划(批准号: 2016JM1003)和陕西省教育厅基金(批准号: 16JK2201)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: zhangyongjian@mail.nwpu.edu.cn

^{© 2017} 中国物理学会 Chinese Physical Society

蒸发过程和蒸发图案,揭示纳米尺度粗糙度对液滴 蒸发的影响规律以及对蒸发裂纹形核及生长的作 用机制,从而为利用胶体液滴蒸发制备多功能薄膜 提供借鉴.

2 实验方法

2.1 实验材料

实验所用胶体分散液由SiO₂纳米颗粒分散于 超纯水中制得.SiO₂纳米颗粒(Wacker Chemie 公 司,德国)原始直径为20 nm,密度2.2 g/cm³,在 分散液中的聚集体尺寸为150 nm.分散剂为超纯 水,由超纯水系统(EPED,中国)制备,电阻率为 18.25 MΩ·cm.蒸发所用基底为利用磁控溅射法沉 积于Si(100)片上的Cu-Al-O薄膜^[18].将沉积态薄 膜退火处理后可获得纳米尺度的粗糙度.退火在 Ar 气氛中进行,温度为900 °C.

2.2 基底形貌和粗糙度表征

利用FEI Sirion 200型场发射扫描电子显微 镜 (SEM, FM-Nanoview 6800) 对基底材料的表面 形貌进行表征.用原子力显微镜 (AFM, MFP-3D-SA, Asylum Research Inc, USA) 对基底的粗糙度 进行表征.液滴与基底的接触角利用接触角测量仪 (上海中晨, JC2000D) 测得.

2.3 液滴蒸发实验

利用微量进样器将SiO₂胶体液滴 (~0.2 μL) 分别滴于两种基底上,利用光学显微镜 (BX51, Olympus公司)观察其蒸发过程,利用电荷耦合 器件 (CCD) (25 fps)实时记录液滴蒸发前沿的推 移以及蒸发裂纹生长的动力学过程.采用Image J软件对图像数据进行处理.为分析蒸发沉积膜 的厚度分布,采用台阶仪 (Dektak-XT10th)测量其 不同位置的厚度.蒸发实验在恒温 (~22 °C)恒湿 (RH~40%)条件下进行.

3 实验结果与讨论

3.1 蒸发基底的粗糙度及接触角

为研究基底粗糙度对液滴蒸发的影响,首先对 两类基底的表面形貌及其粗糙度进行表征.图1(a) 为沉积态Cu-Al-O基底,由图可知沉积态基底光滑 平整,无裂纹及其他明显缺陷.为进一步确定 其粗糙度,用AFM对其表面进行测试,测试结果如图1(a)中插图所示,均方根粗糙度*R*_{rms}约为0.9 nm,该尺寸远小于实验所用SiO₂胶体颗粒及 其聚集体尺寸.图1(b)为经过退火处理的Cu-Al-O基底.可以看到退火后薄膜形成显著的粗糙结构,这是Cu-Al-O膜晶化导致的^[19].晶粒尺寸约100 nm,形成凹坑与凸起相间分布的表面形貌,其 表面起伏高度约为45 nm,缺陷明显高于沉积态 基底.

经测试, 退火态基底上水的静态接触角为95°, 而沉积态基底的接触角为90°, 这主要是因为退火 处理使薄膜表面相由非晶态转变为晶态, 表面能在 一定程度上有所降低, 因而使得滴在上面的液滴不 易铺展, 接触角略有增大. 值得指出的是, 当基底 接触角从亲水增大至疏水时, 液滴蒸发过程的流场 将受到显著影响^[20]. 而本文中接触角的变化很小 (~5°), 不会对蒸发过程及其图案产生明显影响.

3.2 液滴在不同基底上的蒸发图案

图 2 (a) 和图 2 (b) 分别为 SiO₂ 胶体液滴在光 滑及纳米尺度粗糙基底上的蒸发图案, 图 2 (c) 和 图 2 (d) 分别为蒸发图案 (a) 和 (b) 对应的厚度分布 图. 由图 2 (a) 和图 2 (c) 可知, 在光滑基底上得到边 缘厚中间薄的碗形蒸发图案. 由于"咖啡环效应", 大部分颗粒沉积于液滴边缘接触线附近. 其蒸发 图案上分布着三类不同形状的裂纹. 在外部"咖啡 环"区域, 裂纹基本呈辐射状. 在内部则分布着少 量不规则裂纹, 其宽度可达 100 μm. 蒸发图案的内 部与外部由一环形裂纹分隔开来. 将单位面积上的 裂纹总长度定义为裂纹密度, *C*_d = *L*/*A*, 其中*L* 为 裂纹总长度, *A* 为蒸发图案面积. 测量发现, 在光滑 基底上, *C*_d 约为 1/180 μm⁻¹. 裂纹的形貌特征在 表 1 中列出.

与光滑基底相比,在纳米粗糙度基底的蒸发图 案厚度分布较为均匀(图2(d)),这说明"咖啡环效 应"受到显著抑制.另外,裂纹形貌呈龟裂状,且在 液滴边缘位置分布更密(图2(b)).对比图2(a)和 图2(b)可知,除了裂纹形貌的区别,粗糙基底上的 裂纹密度明显增大(约为1/20 μm⁻¹),这有可能是 基底缺陷提供了更多的裂纹形核点导致的.在其他 退火条件(800°C或700°C)的基底上也得到了与 图2(b)和图2(d)相近的实验结果,这是因为基底 的粗糙度对退火条件并不敏感.这也进一步肯定了 基底的纳米粗糙度对蒸发图案的显著影响是普遍 存在的.



(c) 90°



图 1 基底表面形貌与粗糙度 (a) 沉积态 Cu-Al-O 基底 SEM 图, 插图为其 AFM 测试图; (b) 退火处理后的 Cu-Al-O 基底 SEM 图; (c) 和 (d) 分别为沉积态和退火态 Cu-Al-O 基底上水的静态接触角 Fig. 1. Surface morphology and roughness of the substrates: (a) SEM image of deposited Cu-Al-O substrate,

the inset is the surface morphology obtained from AFM; (b) SEM image of appended Cu-Al-O substrate; (c) and (d) show the contact angle of water droplets on the substrates respectively.



图 2 不同基底上 SiO₂ 胶体液滴的蒸发图案及其厚度分布 (a) 光滑基底; (b) 粗糙基底; (c) 和 (d) 分别为光滑和 粗糙基底上蒸发图案的厚度分布

Fig. 2. Evaporation patterns of silica colloidal droplets and their profiles on different substrates: (a) Smooth substrate; (b) rough substrate; (c) and (d) are the profiles corresponding to (a) and (b) respectively.

表 1 不同基底上的蒸发裂纹特征 Table 1. Parameters of evaporation cracks on different substrates.

| | 光滑基底 | 纳米粗糙基底 |
|--------------------|--------------|-------------|
| 裂纹形貌 | 辐射状/环状/不规则 | 龟裂状 |
| 最大裂纹宽度/µm | ~ 100 | ~ 40 |
| 裂纹密度/ μm^{-1} | $\sim 1/180$ | $\sim 1/20$ |

3.3 胶体液滴的蒸发动力学过程

为进一步揭示基底粗糙度对蒸发裂纹的作用 机制,对液滴蒸发过程进行了实时观测. 图3所 示为SiO2胶体液滴在光滑沉积态基底上的蒸发过 程. 其中裂纹从形核到生长结束持续40s左右. 从 图3(c)可知,裂纹首先在"咖啡环"区域的内侧形 核并沿环形轮廓快速扩展. 这是因为外侧较厚的 "咖啡环"区域与内部较薄区域由于力学性质的不 匹配,易于产生应力集中,故在此处首先形成裂纹 并以"咖啡环"的形状扩展. 当裂纹闭合形成环形, 外部"咖啡环"区域开始形成辐射状裂纹,这是因为 外部圆环的蒸发收缩使其整体上处于切向拉伸状 态,从而使裂纹沿径向扩展.内部凝胶区随蒸发的 进行进一步收缩,但由于内部厚度较小(图2(c)), 凝胶区存储的弹性能往往小于生成裂纹的耗散 能^[21],因而,液滴内部在环形裂纹闭合时只产生极 少裂纹. 之后蒸发产生的应力倾向于使己形成的裂 纹宽度增大,不足以导致新裂纹产生.

图4所示为SiO2胶体液滴在纳米粗糙基底上的蒸发过程. 与光滑基底蒸发裂纹的形成有所不

同, 在粗糙基底上, 裂纹首先在液滴内部不同位置 多处同时形核 (图4(e)), 随后裂纹随机扩展, 最终 形成不规则龟裂状蒸发图案. 裂纹之所以在液滴内 部形核, 是因为沉积膜内部的厚度稍大 (图2(d)), 更早达到裂纹形核的临界厚度^[11]. 另外, 裂纹从形 核到生长结束持续约 20 s, 仅是沉积态基底上裂纹 生长时间的 1/2, 主要原因是粗糙基底可提供更多 的形核点, 裂纹形核容易, 同时扩展速率较大.

除了裂纹形貌的差异,裂纹扩展动力学也受基 底粗糙度的影响.对两种基底上不同形状裂纹的扩 展过程进行实时观测,结果如图5所示.由图5可 知,粗糙基底上裂纹的扩展速度约为200 µm/s,明 显大于光滑基底的裂纹速度.在光滑基底上,环形 裂纹最初的扩展速度最快,这是因为蒸发存储的弹 性能大部分在环形裂纹生成时得到释放,此时裂纹 生长的驱动力最大.由于蒸发应力的复杂性和裂纹 生长的时变性,建立准确描述蒸发裂纹的生长动力 学模型仍是一大挑战.

3.4 蒸发图案的形成机理

在光滑基底上, SiO₂胶体液滴的蒸发伴有明显的"咖啡环效应"(图2(a)).在蒸发过程中,液滴的接触线始终保持钉扎(图3).正如Deegan所揭示的,接触线的钉扎以及液滴的蒸发不均匀性引起显著的毛细补偿流,从而导致胶粒在接触线位置不断堆积^[22].这是形成边缘环状沉积的根本原因,但 其最终蒸发图案也受液滴接触角影响.在亲水基底



图 3 光滑基底上 SiO₂ 胶体液滴的蒸发过程 (标尺表示 100 μm) Fig. 3. Evaporation dynamics of silica colloidal droplet on smooth substrate (scale bars represent 100 μm).





Fig. 4. Evaporation dynamics of silica colloidal droplet on rough substrate (scale bars represent 100 μ m).





上,蒸发图案往往为环形痕迹^[10],当接触角接近 90°时,蒸发产物呈现碗状形貌^[23].本文中,液滴 在光滑基底上的接触角与文献[23]接近,因而得到 类似的蒸发形貌(图2(c)).

值得指出的是, 蒸发过程中的毛细补偿流与

液滴内沿基底的回流密切相关^[24],而该回流有可 能受基底粗糙度的影响. 在光滑基底上蒸发时, 该 回流不受阻碍,从而可以建立毛细补偿循环流,如 图 6(a) 所示. 当基底具有纳米尺度的粗糙度时, 根 据润湿理论可推断沿基底的回流受到显著阻碍^[25], 最终使得毛细补偿循环流不能建立. 这导致颗粒不 断在气-液界面处富集,形成颗粒膜,而不是在接触 线附近堆积,这一点也可从图4中的液滴表面形成 褶皱得到印证. 随着蒸发的进一步进行, 颗粒膜整 体沉降,最终形成较为均匀的沉积图案(图2(d)). 胶粒在界面处的富集可有效抑制"咖啡环效应", Yunker 等^[9] 所采用的方法是利用提高胶体颗粒的 长径比促使其在界面富集,而本文则是依靠基底的 纳米粗糙度抑制补偿循环流的建立,这将为"咖啡 环效应"的抑制提供新的方法.目前,关于纳米粗 糙度对蒸发图案影响机制的定量描述尚未建立,这 有待于从实验观察和数值模拟两方面进一步研究 纳米粗糙度如何影响蒸发过程中液滴内部流场以 及蒸发沉积膜的应力分布.



图 6 蒸发图案形成机制示意图 (a) 光滑基底; (b) 粗糙基底 Fig. 6. The formation mechanism of evaporation patterns: (a) Smooth substrate; (b) rough substrate.

4 结 论

通过研究 SiO₂ 胶体液滴在光滑基底和具有纳 米粗糙度基底上的蒸发及其图案,得到以下结论.

1) SiO₂胶体液滴在光滑基底上蒸发时"咖啡 环效应"显著.外环较厚,环形裂纹将"咖啡环"与 中间部分隔开,中间部分较薄.液滴在纳米粗糙基 底上蒸发时"咖啡环效应"被抑制,形成相对均匀的 沉积图案.

2) 在光滑基底上, 蒸发首先导致环形裂纹生成, 随后在"咖啡环" 区域形成辐射状裂纹. 而在纳 米粗糙度基底上, 裂纹则从液滴内部产生并随机扩 展, 形成龟裂状图案. 与光滑基底相比, 粗糙基底 上的裂纹密度更大, 且其生长速度更快.

3) 基底的纳米粗糙度对蒸发图案的形成起着 至关重要的作用.纳米粗糙度有可能抑制液滴内沿 基底的回流,从而极大地削弱毛细补偿流的作用, 并导致颗粒在气-液界面富集.这为抑制"咖啡环效 应"提供了一种新的方法.

参考文献

- [1] Sefiane K 2014 Adv. Colloid Interface Sci. 206 372
- [2] Chen R, Zhang L, Zang D, Shen W 2016 Adv. Colloid Interface Sci. 23 1
- [3] Keseroglu K, Culha M 2011 J. Colloid Interface Sci. 360
 8
- [4] Yoo H, Kim C 2015 Colloids Surf. A 468 234

- [5] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, Huber G, Nagel S R, Witten T A 1997 *Nature* 389 827
- [6] Li Y S, Lü C J, Li Z H, Quéré D, Zheng Q S 2015 Soft Matter 11 4669
- [7] Larson R G 2012 Angewandte Chemie 51 2546
- [8] Cui L, Zhang J, Zhang X, Li Y, Wang Z, Gao H, Wang T, Zhu S, Yu H, Yang B 2012 Soft Matter 8 10448
- [9] Yunker P J, Still T, Lohr M A, Yodh A G 2011 Nature 476 308
- [10] Zhang Y, Liu Z, Zang D, Qian Y, Lin K 2013 Sci. China: Phys. Mech. Astron. 56 1712
- [11] Chiu R C, Garino T J, Cima M J 1993 J. Am. Ceram. Soc. 76 2257
- [12] Sendova M, Willis K 2003 Appl. Phys. A 76 957
- [13] Goehring L, Clegg W J, Routh A F 2011 Soft Matter 7 7984
- [14] Jing G, Ma J 2012 J. Phys. Chem. B 116 6225
- [15] Zhang Y, Qian Y, Liu Z, Li Z, Zang D 2014 Eur. Phys. J. E 37 38
- [16] Boulogne F, Pauchard L, Giorgiutti-Dauphiné F 2012 Soft Matter 8 8505
- [17] Liu T, Luo H, Ma J, Xie W, Wang Y, Jing G 2016 Eur. Phys. J. E 39 24
- [18] Zhang Y, Liu Z, Feng L, Zang D 2012 Appl. Surf. Sci. 258 5354
- [19] Zhang Y, Liu Z, Zang D, Feng L 2014 Vacuum 99 160
- [20] Daubersies L, Salmon J B 2011 Phys. Rev. E 84 031406
- [21] Chiu R C, Cima M J 1993 J. Am. Ceram. Soc. 76 2769
- [22] Berteloot G, Hoang A, Daerr A, Kavehpour H P, Lequeux F, Limat L 2012 J. Colloid Interface Sci. 370 155
- [23] Chen L, Evans J R 2010 J. Colloid Interface Sci. 351 283
- [24] Bocquet L, Charlaix E 2010 Chem. Soc. Rev. 39 1073
- [25] Lee C, Kim C J 2011 Langmuir 27 4243

Influence of nano-scaled roughness on evaporation patterns of colloidal droplets^{*}

Zhang Yong-Jian^{1)†} Ye Fang-Xia¹⁾ Dai Jun¹⁾ He Bin-Feng¹⁾ Zang Du-Yang²⁾

 (Shaanxi Key Laboratory of Surface Engineering and Remanufacturing, College of Mechanical and Materials Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

2) (Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry (Ministry of Education), School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 20 September 2016; revised manuscript received 20 December 2016)

Abstract

Evaporation of colloidal droplets often leads to various deposited patterns which are not only interesting but also provide a very simple and useful method to fabricate functional materials. The patterns induced by the evaporation can be tuned via several factors, among which the roughness of the substrate is an important one. However, the effect of nano-scaled roughness is scarcely studied and far from being fully understood. In this work, the evaporation and pattern formation of SiO_2 colloid droplets are studied on smooth substrate and nano-rough substrate, respectively. The aim of this work is to clarify how the evaporation dynamics and patterns are influenced by nano-scaled roughness. The roughness of the substrate is analyzed by using a scanning electron microscope and an atomic force microscope, the evaporation process and pattern formation are monitored via an *in-situ* microscope observation. The obtained deposited patterns are analyzed by using stylus profiling. It is found that the evaporation of droplets is accompanied by an obvious "coffee ring effect" on smooth substrate and the deposition patterns are bowl-shaped. However, uniform thickness evaporation patterns are obtained through evaporation on rough substrate, moreover, the crack density increases obviously. The analysis shows that nano-roughness is able to inhibit the circumfluence of droplets along the substrate, which greatly weakens the compensation for capillary flow, leading to particles gathering at air-droplet interface and formulating a particle layer. This prevents the "coffee ring effect", and eventually results in the formation of evaporation patterns with uniform thickness.

Keywords: roughness, colloidal droplet, evaporation pattern, coffee ring effectPACS: 61.30.Hn, 62.20.mq, 82.70.DdDOI: 10.7498/aps.66.066101

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51301139), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province, China (Grant No. 2016JM1003), and the Foundation of Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 16JK2201).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangyongjian@mail.nwpu.edu.cn