

УДК 538.975, 544.772.43

## МОРФОЛОГИЯ ОСАДКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ИСПАРЕНИИ МИКРОКАПЕЛЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНО/МИКРОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

<sup>1,2</sup>Смолянский А.С., <sup>1</sup>Бирюков Ю.Г., <sup>3</sup>Маслѐнкова Е.В., <sup>3</sup>Желтова А.В., <sup>4</sup>Рындя С.М.,  
<sup>1</sup>Шведов А.С., <sup>1</sup>Минашкин В.М.

<sup>1</sup>АО НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия;

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

<sup>3</sup>СУНЦ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

<sup>4</sup>НИЯУ МИФИ, Москва, Россия

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии исследовано строение осадков из нано-/микрочастиц серебра, образованных в результате испарения микрокапель коллоидных растворов нано-/микрочастиц металла в этиловом спирте, которые были получены в результате контролируемого осаждения на кремниевую подложку аэрозолей серебра со средним диаметром частиц 45-50 нм в атмосфере паров этанола. Обнаружено, что образующиеся осадки имеют характерную овальную форму, которая значительно отличается от строения осадков, формирующихся при проведении осаждения аэрозолей металлов в воздушной среде. Предполагается, что в ходе осаждения частиц металла в парах спирта происходят одновременно процессы адсорбции молекул этилового спирта на поверхность серебра, а также совместная конденсация частиц аэрозоля и этанола. В результате образуется туман из микрокапель коллоидного раствора наночастиц серебра в спирте, которые осаждаются на поверхность кремниевой подложки и в процессе испарения образуют кластеры из 2-5 наночастиц серебра специфической серповидной формы, совокупность которых имеет форму овала в области масштабов от 1 до 10 мкм. Предполагается, что природа обнаруженного явления может быть связана с протеканием процессов дегидратационной самоорганизации наночастиц металлов, развивающихся при испарении микрокапель коллоидных растворов.

**Ключевые слова:** аэрозоль, серебро, этанол, конденсация, осаждение, наноструктура, шероховатость, поверхность, испарение

## MORPHOLOGY OF THE METAL PRECIPITATIONS SYNTHESIZED BY EVAPORATION OF MICRO-DROPS OF COLLOIDAL SOLUTIONS

<sup>1,2</sup>Smolyanskii A.S., <sup>1</sup>Biryukov Yu.G., <sup>3</sup>Maslenkova E.V., <sup>3</sup>Zhelтова A.V., <sup>4</sup>Ryndya S.M., <sup>1</sup>Shvedov A.S.,  
<sup>1</sup>Minashkin V.M.

<sup>1</sup>JSC Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Russia;

<sup>2</sup>Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia;

<sup>3</sup>SESC MSU n.a. Lomonosov, Moscow, Russia;

<sup>4</sup>NRNU MePhI, Moscow, Russia

Morphology of the metal precipitations formed by silver nano-/micro-particles, synthesized by evaporation of micro-drops of colloidal solutions of the metal nano-/micro-particles in ethanol, which were obtained as a result of controlled deposition on a silicon substrate aerosols of silver with an average particle diameter of 45-50 nm in the atmosphere of ethanol vapor, has been studied by scanning electron and atomic force microscopy. It was found that the formed precipitates have a characteristic oval shape, which differs significantly from the structure of the

precipitation formed during the aerosol deposition of metal particles in air. It was suggested that during the deposition of metal particles in the alcohol vapors the adsorption of ethanol molecules on the surface of silver, as well as joint condensation of the aerosol particles and the ethanol molecules have been occurred simultaneously. The result is a mist of droplets of colloidal solution of silver nanoparticles in alcohol, which are deposited on the surface of a silicon substrate followed by the evaporation process to form the clusters of 2-5 silver nanoparticles having the specific sickle shape, the totality of which had an oval structure in the scale from one to 10  $\mu\text{m}$ . It was concluded that the nature of the observed phenomenon can be related to the processes of dealcoholation self-organization of metal nanoparticles, developing during the evaporation of droplets of colloidal solutions.

**Keywords:** aerosol, silver, ethanol, condensation, deposition, nanostructure, roughness, surface, evaporation.

## 1. Введение

Ранее [1, 2] нами было сообщено о результатах исследования строения и оптических свойств нано-/микроструктур серебра, синтезированных на поверхности ядерных фильтров в результате пропускания аэрозолей нано- и микрочастиц серебра в воздушной среде (т.н. режим «сухого» аэрозольного осаждения). Однако в реальных условиях аэрозоли металлов могут взаимодействовать с туманами и парами органических соединений [3]. Очевидно, в этом случае протекание процессов коагуляции и конденсации частиц металлов может быть осложнено адсорбцией и химическими реакциями с молекулами органических веществ. Можно предполагать, что строение покрытий нано-/микроструктур металлов на поверхности подложки будет определяться действием указанных и других физико-химических процессов.

С другой стороны, традиционно для проведения измерений спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на заранее подготовленные шероховатые поверхности (ШП) металлов наносят различными способами растворы молекул исследуемых целевых соединений (ЦС) [4]. Недостатком рассматриваемой препаративной процедуры следует считать неконтролируемость состояния подложки в течение времени между моментом изготовления ШП и нанесения слоя адсорбированных молекул. Причиной указанных недостатков могут быть процессы окисления поверхностного слоя металлов, поверхностной диффузии, образования кластеров нано-/микрочастиц металлов, развивающиеся на стадии хранения, что в итоге приводит к ухудшению условий для адсорбции молекул ЦС, потере ГКР-активности ШП металлов. Кроме того, необходимо учитывать особенности адгезии и испарения микрокапель растворов ЦС, осевших на ШП. Отсутствие учёта этих факторов может повлиять на результаты определения адсорбатов методом ГКР и определять чувствительность метода в целом.

Принципиально новым подходом может быть формирование ШМП в результате осаждения аэрозолей металлов в парах ЦС (т.н. режим «мокрого» аэрозольного осаждения). Очевидно, совокупность нано-/микрочастиц металлов, составляющих аэрозоль, обладает гигантской поверхностью и может быть рассмотрена как эффективная адсорбционно-активная среда. Тогда можно предполагать, что ШП металлов, образующиеся на подложке по предложенному механизму, будут «пропитаны» адсорбированными молекулами ЦС, что может значительно упростить процедуру измерения и снизить величину предела определения ЦС методом спектроскопии ГКР.

Отметим ещё одно возможное применение предложенного метода «мокрого» аэрозольного осаждения для решения проблемы диагностики аэрозолей токсичных металлов. Как известно [5, 6], процедура определения микроконцентраций токсичных металлов является многостадийной и включает стадии отбора проб и комплексообразования перед фотометрическими или хроматографическими измерениями. Осаждение аэрозолей токсичных металлов в парах комплексообразующих соединений, которое сопровождается адсорбцией и реакциями образования комплексов металлов на поверхности частиц аэрозоля, позволяет исключить стадию пробоподготовки и объединить стадии образования комплексов и регистрации токсичных металлов в осадках, собранных на поверхности подложки.

Цель настоящего исследования состояла в обосновании оптимальных режимов синтеза и изготовления опытной партии экспериментальных образцов (ЭО) ШП на основе нано-/микроструктур серебра методом «мокрого» аэрозольного осаждения в атмосфере паров этанола на поверхность кремниевой

пластинки (Ag-EtOH-НМС-Si), проведении исследования строения Ag-EtOH-НМС-Si методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

## 2. Объекты и методы исследования

Образцы. Для получения ЭО Ag-EtOH-НМС-Si и контроля состава аэрозолей серебра нами использовалась установка, подробно рассмотренная в [1], которая состояла из искрового генератора аэрозолей, диффузионного аэрозольного спектрометра и рабочей камеры, конструкция которой приведена на Рис. 1. В настоящем исследовании выход в атмосферу установки генерации аэрозолей был дополнительно оборудован циклоном 4 (Рис. 1, а), с помощью которого поток аэрозоля попадал в объём рабочей камеры 3, в которой была расположена кремниевая пластина 5 размером 10×10 мм и толщиной 0,5 мм. Рабочая камера 3 также содержала дополнительный вход, через который в камеру попадали пары этилового спирта. Как следует из Рис. 1, а, пары этилового спирта получали с помощью резиновой груши 1, формируя поток воздуха, который проходил через колбу Тищенко 2, содержащую 50 мл этанола. Эксперименты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении до 760 мм рт. ст. В рабочей камере происходило смешение двух потоков и начинали одновременно протекать процессы конденсации молекул спирта на нано-/микрочастицах серебра (Ag-НМЧ) и коагуляции нано-/микрочастиц. Продолжительность эксперимента - не более одного часа.

При проведении эксперимента ежеминутно осуществляли контроль состава аэрозоля частиц серебра. Гистограмма, характеризующая распределение частиц по размерам, приведена на Рис. 1, б. Как следует из рисунка, максимальный вклад в состав аэрозоля был обусловлен Ag-НМЧ размером 45-50 нм; при этом общее количество частиц аэрозоля, поступавших в объём рабочей камеры со скоростью ~1 л/мин, составило величину  $\sim 5,2 \cdot 10^6$  за время проведения эксперимента. Распределение частиц по размерам может быть удовлетворительно аппроксимировано логнормальным распределением [7] (Рис. 1, б, зависимость 2).

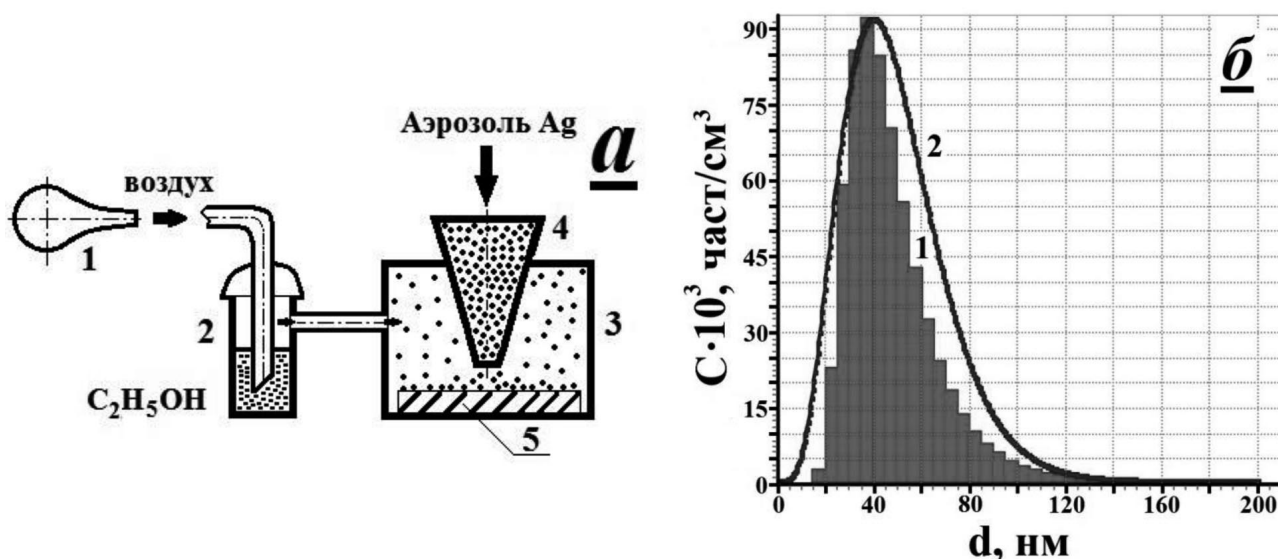


Рис. 1. а) Схема синтеза наноструктур серебра методом «мокрого» аэрозольного осаждения: 1 – резиновая груша; 2 – колба Тищенко; 3 – рабочая камера; 4 – циклон; 5 – кремниевая подложка. Чёрными точками показаны частицы аэрозоля серебра. б) Гистограмма (1) и функция (2) распределения частиц аэрозоля серебра по размерам, полученная аппроксимацией экспериментальных данных логнормальным распределением

Fig. 1. а) Scheme of the silver nanostructures synthesis by the «wet» spray deposition method: 1 – rubber bulb; 2 – Tishchenko flask; 3 – working chamber; 4 – cyclone; 5 – silicon substrate. Black dots represent aerosol particles of silver. б) Histogram (1) and (2) the size distribution function of the silver particles, obtained by the lognormal distribution fitting of the experimental data

Методы исследования. Исследование осадков методом РЭМ проводили с помощью электронных микроскопов Versa-3D и Quanta-3D FEG (Рис. 2 а, б, условия измерения приведены на рисунке). АСМ-исследование нано-/микрорельефа поверхности ЭО Ag-EtOH-НМС-Si осуществляли полуконтактным методом с разрешением 512 и частотой 1 Гц, с использованием сканирующего зондового микроскопа «ИНТЕГРА-Терма».

Как известно [8], зарегистрированные двумерные профили поверхности представляют собой числовые вектора, состоящие из набора случайных чисел, соответствующих высоте выступов на поверхности подложки  $h_i$ , природа которых может быть связана с Ag-НМЧ. Полученный массив АСМ-данных далее обрабатывали с помощью программы Gwyddion 2.43 [9] и/или ImageJ 1.49 [10]. Расчёт параметров шероховатости исследованных ШП проводили при помощи формул, приведённых в [11].

### 3. Результаты и обсуждение

Анализ РЭМ-изображений Ag-НМЧ, синтезированных методами «сухого» и «мокрого» аэрозольного осаждения (Рис. 2 а, б), обнаруживает значительную разницу в строении рассматриваемых нано-/микрообъектов. Как следует из Рис. 2, а, нано-/микроструктуры серебра, сформированные на поверхности ядерных фильтров методом «сухого» аэрозольного осаждения [1] (Ag-ЯФ-НМС), представляют собой случайно распределённую по поверхности подложки совокупность микрочастиц сферической формы размером 0,1–1 мкм, между которыми расположены кластеры, наноструктуры различных форм (цепочки из нескольких десятков наночастиц, дендритные образования) и отдельных наночастиц серебра [1, 2].

Интенсивная эмиссия электронов возбуждёнными состояниями адсорбированных молекул этанола, обнаруженная при проведении анализа синтезированных образцов Ag-EtOH-НМС-Si методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), не позволила провести исследование при высоких разрешениях ( $\sim 100000\times$  и выше). Тем не менее, результаты РЭМ-измерений, приведённые на Рис. 2, б, подтверждают предположение о протекании интенсивных процессов конденсации и коагуляции Ag-НМЧ. На Рис. 2, б можно наблюдать многочисленные нано-/микроструктуры серебра размерами от 0,5 до 5 мкм, большинство из которых

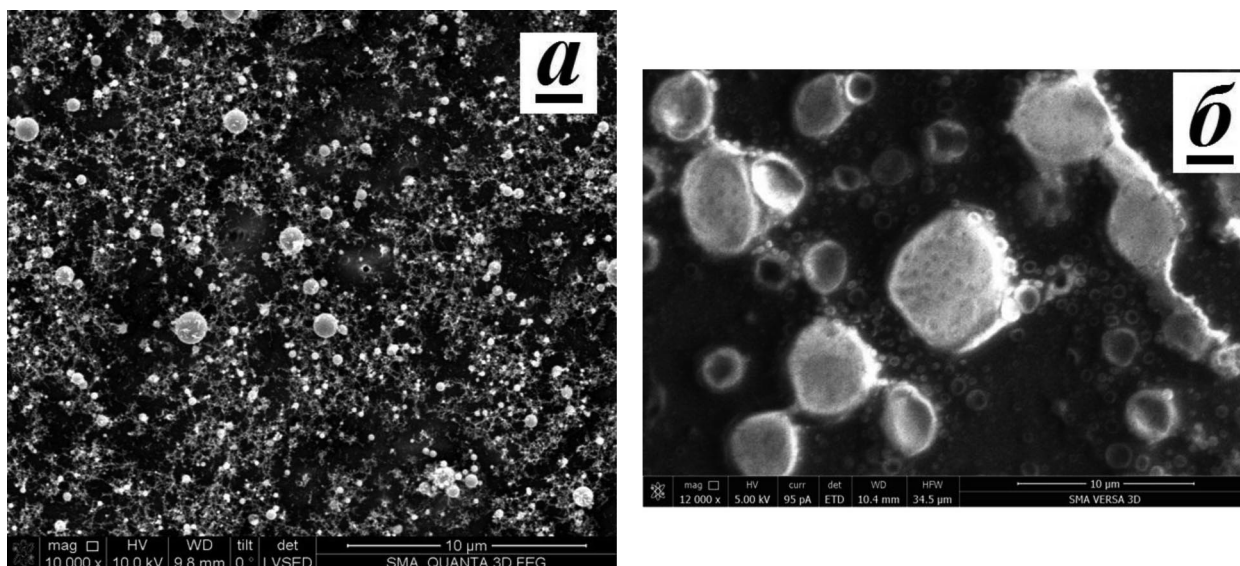


Рис. 2 - Электронно-микроскопические изображения нано-/микроструктур серебра, синтезированных методами «сухого» (а) или «мокрого» (б) осаждения аэрозолей серебра (увеличение  $\Gamma = 3500\times$ ). Во втором случае наноструктуры, образованные на месте высохшей микрокапли, имеют форму кольца

Fig. 2 - Electron-microscopic images of the silver nano-/microstructures synthesized by the methods of dry (a) or wet (b) deposition of the silver aerosols (magnification  $\Gamma = 3500\times$ ). In the second case, the nanostructures formed in place of the dried microdroplets have the ring shape

имеет характерную овальную форму с ободком, который сформирован нано-/микрочастицами серебра. Вероятно, нано-/микроструктуры серебра образуются в смеси аэрозоля и тумана в виде микрокапель, которые в процессе дальнейшего неравномерного высыхания на поверхности кремния оставляют след в виде нано-/микроструктур серебра, имеющих форму кольца. Обнаруженная кольцевая форма нано-/микроструктур серебра свидетельствует о неравномерности процесса десорбции молекул спирта из микрокапель, что приводит к увеличению концентрации частиц серебра вблизи края микрокапель и возникновению неравномерного распределения Ag-НМЧ [12].

Методом АСМ на поверхности кремниевой пластинки, при исследовании участка поверхности пластинки в области кольцеобразной структуры, были обнаружены случайно распределённые по поверхности Ag-НМЧ (Рис. 3, а-в), совокупность которых образует ободок овала. В результате статистического анализа исследуемого участка поверхности (табл. 1) было установлено, что максимальное значение высоты неоднородности,  $h_{\max}$ , совпадает со средним размером частиц в аэрозоле (максимум распределения на гистограмме в Рис. 1, б). Следовательно, в результате осаждения НМЧ аэрозоля на поверхность кремниевой подложки происходит образование монослоя частиц серебра.

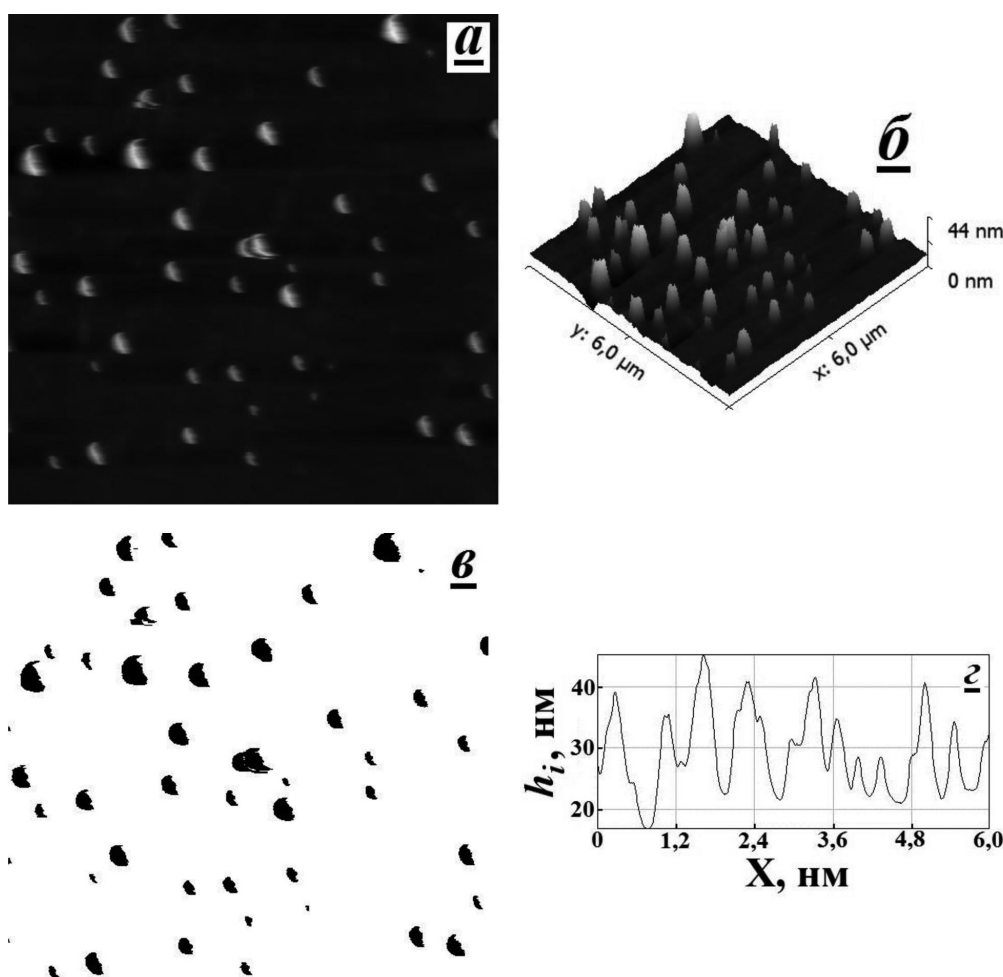


Рис. 3. Двумерное (а), трёхмерное (б), чёрно-белое (в) изображение и профиль поверхности (г) кремниевой пластинки, модифицированной нано-/микрочастицами металла в результате осаждения аэрозолей частиц серебра в парах этилового спирта, полученное методом атомно-силовой микроскопии

Fig. 3. Two- (a), three-dimensional (b), black and white (c) image and the surface profile (d) of the silicon plate, modified by metal nano-/microparticles resulting from the deposition of the silver aerosols in the vapor of ethyl alcohol, obtained by the method of atomic force microscopy

Величина коэффициента асимметрии  $K_a$  не сильно отличается от теоретического значения 3, соответствующего гауссовому распределению осевших частиц аэрозоля по размерам [10], что согласуется с аппроксимацией распределения высоты неоднородностей поверхности гауссовой кривой, приведённому на Рис. 4, б.

Положительная величина коэффициента крутизны  $K_c$  свидетельствует о доминирующем вкладе выступов в формирование профиля поверхности кремниевой пластинки, модифицированной монослоем Ag-НМЧ [10] (Рис. 3, г). Причём природу выступов можно непосредственно связать с наличием Ag-НМЧ (Рис. 3, а – в).

В Рис. 4, а приведена автокорреляционная функция  $\rho(X)$ , рассчитанная для исследованного участка поверхности кремниевой пластинки (Рис. 3, а), вид которой соответствует [10]. Тогда радиус корреляции  $r_0$ , нм, может быть рассчитан по формуле:

$$r_0 = \frac{\rho(0)}{e}, \quad (1)$$

где  $\rho(0)$  соответствует значению автокорреляционной функции в начале координат,  $e = 2,718$  – основание натурального логарифма. Значение  $r_0$  приведено в табл. 1.

Как следует из анализа АСМ-данных (Рис. 3, а-в), выполненного с помощью программы ImageJ 1.49, исследуемый участок поверхности подложки содержит 42 Ag-НМЧ, что соответствует поверхностной плотности частиц  $\sim 1,167$  мкм<sup>-2</sup>, или величине среднеквадратичного расстояния между частицами  $\sim 0,926$  мкм, что значительно превышает  $r_0$ . Таким образом, осевшие на поверхность кремниевой подложки Ag-НМЧ можно рассматривать как изолированные частицы, и пренебречь влиянием межчастичных взаимодействий. Можно отметить, что величина радиуса корреляции примерно втрое превышает средний размер частиц аэрозоля.

Островковый характер монослоя Ag-НМЧ также характеризует низкая величина фактора поверхности  $S_r$ , % (табл. 1), который был рассчитан по формуле:

$$S_r = \frac{S - S_{np}}{S_{np}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $S$  – площадь текстурированной поверхности, мкм<sup>2</sup>;  $S_{np}$  – площадь проекции, мкм<sup>2</sup> (табл. 1).

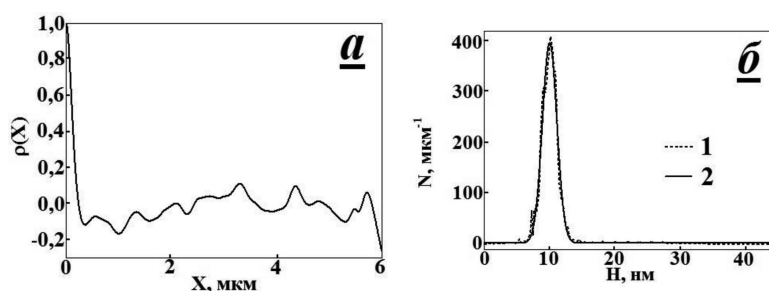


Рис. 4. Автокорреляционная функция (а) и распределение по размерам (б), полученные в результате анализа изображения поверхности кремниевой пластинки, модифицированной нано-/микро-частицами металла в результате осаждения аэрозолей частиц серебра в парах этилового спирта, измеренного методом атомно-силовой микроскопии. На рисунке (б): 1 – гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам; 2 – результат аппроксимации гауссовой функцией

Fig. 4. The autocorrelation function (a) and the particle size distribution (b) obtained by image analysis of the silicon plate surface, modified by metal nano-/micro-particles resulting from the deposition of the silver aerosols in the vapor of ethyl alcohol, measured by atomic force microscopy. Figure (b): 1 – silver nanoparticles size distribution histogram; 2 – the result of the histogram approximation by a Gaussian function

Таблица 1

Параметры шероховатости поверхности кремниевой пластинки, содержащей осадки, образованные в процессе высыхания микрокапель коллоидного раствора наночастиц серебра в этаноле, рассчитанные при анализе данных, полученных методом атомно-силовой микроскопии (Рис. 3, а, г, Рис. 4, а, б)

№	Наименование параметра, размерность	Величина
1	Среднее значение высоты неоднородности, $h_{cp}$ , нм	10,922
2	Минимальное значение высоты неоднородности, $h_{min}$ , нм	0,000
3	Максимальное значение высоты неоднородности, $h_{max}$ , нм	43,917
4	Срединное значение высоты неоднородности, $h_{cp}$ , нм	10,374
5	Шероховатость поверхности $R_a$ , нм	1,899
6	Среднеквадратичная шероховатость поверхности $R_q$ , нм	3,796
7	Коэффициент асимметрии $K_a$ , отн. ед.	3,624
8	Коэффициент эксцесса $K_3$ , отн. ед.	16,77
9	Площадь текстурированной поверхности $S$ , мкм <sup>2</sup>	36,20229
10	Площадь проекции поверхности $S_{пр}$ , мкм <sup>2</sup>	36,10492
11	Фактор поверхности $S_f$ , %	0,270
12	Радиус корреляции $r_0$ , нм	135,0

Зарегистрированный методом АСМ профиль поверхности (рис. 3, г) представляет собой набор  $N$  случайных значений высоты поверхности  $h_i$ , измеренных через равные промежутки  $L/N$ , где  $L = 6$  мкм – ширина и длина выбранного для АСМ-измерений участка поверхности кремниевой пластинки (рис. 3, а), на которую осели Ag-НМЧ. Рассматриваемый пространственный ряд отражает хаотическую структуру ШП.

В настоящее время для анализа пространственных рядов случайных чисел предложены методы фликкер-шумовой спектроскопии [8], нормированного размаха» [13], фрактальной классификации сложных сигналов [14] и проч. Основной идеей рассматриваемых методов является расчёт постоянной Хёрста  $H$ , как меры персистентности (или антиперсистентности) рассматриваемого случайного процесса, и получение прогнозных оценок развития тренда рассматриваемого случайного процесса. Для случайного процесса с независимыми приращениями и конечной дисперсией было строго доказано [13], что показатель  $H$  равен 0,5. В случае  $0 \leq H < 0,5$  следует ожидать неустойчивой динамики случайного процесса, когда за возрастанием случайной величины следует её спад (антиперсистентность). Диапазон значений  $0,5 \leq H \leq 1$  соответствует трендоустойчивому случайному процессу, когда за подъёмом следует подъём и наоборот (персистентность). Как известно [13, 14], для большинства природных случайных процессов значение  $H = 0,72 - 0,73$  (закон Хёрста).

Определим значение постоянной Хёрста  $H$  для зарегистрированного методом АСМ профиля ШП, образованного Ag-НМЧ на кремниевой подложке, методом нормированного размаха» [13]. Расчёт  $H$  проводили по формуле [13, 14]

$$\frac{R}{R_q} = (a \cdot N)^H, \quad (3)$$

где  $R_q$  – среднеквадратичная шероховатость поверхности,  $a$  – постоянная, равная 0,5 или  $\pi/2$  [13, 14], размах  $R$  – разность между накопившимися минимальным и максимальным значением высоты неоднородности  $z_j$  на интервале  $x \in X$  ( $x = n \cdot L/N$ ,  $1 \leq j \leq n$ ,  $n \in N$ ), величину которой можно определить по формулам:

$$R = \max_{1 \leq j \leq n} (z_j) - \min_{1 \leq j \leq n} (z_j), \quad (4)$$

$$z_j = \sum_{j=1}^n (h_j - h_{cp}), \quad (5)$$

$$h_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n h_j, \quad (6)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (h_j - h_{cp})^2}{n}}. \quad (7)$$

Для определения конкретных значений параметра  $R/R_j$  для каждого выбранного значения  $n < N$  определяли соответственно  $z_{jmax}$ ,  $z_{jmin}$ ,  $h_{cp}$ ,  $R_q$ . В Рис. 5 представлены результаты линеаризации уравнения (3) в логарифмических координатах, из наклона прямой, построенной методом наименьших квадратов, определили значение постоянной Хёрста  $H = 0,995 \pm 0,088$  при коэффициенте корреляции 0,935. Согласно [14], при значениях  $H \rightarrow 1$  следует ожидать явно выраженного трендоустойчивого (персистентного) характера рассматриваемого случайного процесса. С другой стороны, оценка постоянной Хёрста методом фликкершумовой спектроскопии [8] приводит к значению  $H = 1,474 \pm 0,060$  (коэффициент корреляции 0,843). Для объяснения причин расхождения полученных оценок необходимо проведение дополнительных расчётов, однако обе полученные оценки подтверждают персистентность исследуемого случайного процесса.

Наиболее интересным результатом следует считать серповидную и чешуйчатую» форму всех наблюдаемых Ag-НМЧ, что принципиальным образом отличает протекание осаждения аэрозолей металлических частиц в мокром» режиме по сравнению с сухим» режимом, для которого характерно формирование осадка из сферических Ag-НМЧ [1] (Рис. 1. а). Причём необходимо отметить одинаковую ориентацию всех наблюдаемых частиц (Рис. 3, а, в), что может свидетельствовать о том, что деформация формы и пространственная ориентация Ag-НМЧ происходила под влиянием одного и того же макроскопического процесса, направленного от границы кольцеобразной структуры к её центру.

Согласно [12, 15], в процессе испарения капли коллоидного раствора внутри неё могут возникать течения, приводящие к перераспределению частиц коллоидного раствора. В зависимости от условий высыхания

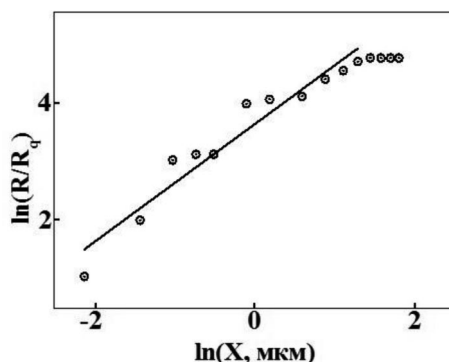


Рис. 5. Результаты  $R/R_q$ »-статистического анализа профиля поверхности кремниевой пластинки, модифицированной нано-/микрочастицами металла в результате осаждения аэрозолей частиц серебра в парах этилового спирта, измеренного методом атомно-силовой микроскопии. Прямая линия построена методом наименьших квадратов

Fig. 5.  $R/R_q$ » statistical analysis results of the silicon plate surface profile, modified by metal nano-/micro-particles resulting from the deposition of the silver aerosols in the vapor of ethyl alcohol, measured by atomic force microscopy



ния капли [15], Ag-НМЧ могут образовать либо сплошное покрытие на месте испарившейся капли, либо пространственно-неоднородную структуру в виде кольца, что было реализовано в наших экспериментах. Кольцеобразная форма обнаруженных наноструктур свидетельствует о том, что процессы массопереноса направлены из центра капли в сторону её границ. Изменение формы Ag-НМЧ от сферической к серповидной свидетельствует о «рыхлом» строении исследуемых Ag-НМЧ. Можно предполагать, что зарегистрированные в составе аэрозоля Ag-НМЧ, в свою очередь, являются продуктом ранее протекавших процессов коагуляции с участием более мелких Ag-НМЧ, и представляют собой кластер, сформированный в результате слипания таких частиц. Очевидно, такие кластеры будут легко деформироваться при перемещении Ag-НМЧ.

#### 4. Заключение

В настоящем исследовании проведено исследование nano-/микроструктур серебра, осаждённых на поверхность кремниевой пластинки в парах этилового спирта и установлено образование кольцевых наноструктур из многочисленных Ag-НМЧ в результате процессов самоорганизации и формирования пространственно-неоднородного распределения растворённых в объёме капли Ag-НМЧ, протекающих при её испарении. Изменение формы Ag-НМЧ в результате процессов самоорганизации является неожиданным, принципиально новым фактом, который требует дальнейшего исследования. Полученный результат может иметь важное значение для создания нанотехнологий, основанных на применении методов с варьируемой формой nano-/микрочастиц.

Также требует дальнейшего исследования природа высокого уровня персистентности профилей ШП на основе кремниевых пластинок, модифицированных осаждением Ag-НМЧ, зарегистрированных методом АСМ, а также установления взаимосвязи между nano-/микроструктурой поверхности ШП и её макросвойствами (смачиваемость, энергия поверхности, отражение света, каталитические свойства и т.д.)

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Субсидия на проведение прикладных научных исследований от 27 июля 2015 г. № 14.579.21.0098, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57915X0098) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-07-00025), с использованием оборудования ЦКП «Микроанализ» Технопарка Сколково.*

#### Библиографический список

1. Смолянский А.С., Загайнов В.А., Бирюков Ю.Г., Магомедбеков Э.П., Степанова О.Г., Трахтенберг Л.И. Структурные свойства слоёв nano-/микрочастиц серебра, синтезированных на поверхности ядерных фильтров методом аэрозольного напыления, *Композиты и наноструктуры*, 2014, Т. 6, № 4, С. 212 – 222
2. Смолянский А.С., Козлова Н.В., Желтова А.В., Аксютин А.С., Шведов А.С., Лакеев С.Г. Спектры оптического поглощения ядерных фильтров, модифицированных осаждением nano- и микрочастиц серебра, *Журнал прикладной спектроскопии*, 2015, Т. 82, № 3, С. 386 – 392
3. Грин Х., Лейн В. *Аэрозоли – пыли, дымы и туманы*, М.: Химия, 1969, 428 с.
4. *Гигантское комбинационное рассеяние* / под ред. Р. Ченг, Т. Фуртак, М.: Мир, 1984, 408 с.
5. *Методические указания на газохроматографическое определение бериллия в воздухе* (утв. Минздравом СССР 18.04.1977 № 1612-77)
6. ПНД Ф 13.1.49-05 *Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Определение содержания пыли в промышленных выбросах. Определение массовой доли хрома в пыли фотометрическим методом*
7. Lee K.W., Chen H. *Coagulation Rate of Polydisperse Particles*, *Aerosol Science and Technology*, 1984, V. 3, N 3, С. 327 - 334, DOI: 10.1080/02786828408959020
8. Тимашев С.Ф., Лакеев С.Г., Мисуркин П.Г., Поляков Ю.С., Тимашев П.С., Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В., Терентьев Г.И., Медведевских С.В., Соловьёва А.Б., Каргин Н.И., Воронцов П.С., Рындя С.М., Тимофеева В.А. Параметризация структуры хаотических поверхностей в нанометровом диапазоне по данным атомно-силовой микроскопии, *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2013, Т. 79, № 3, С. 26 – 38

9. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Central European Journal of Physics*, 2012, V. 10, N 1, С. 181 - 188 (DOI:10.2478/s11534-011-0096-2)
10. Ferreira T., Rasband W. ImageJ User Guide/Ij 1.46r, доступно по интернет-адресу: <http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>
11. Миллер Б.М., Панков А.Р. *Теория случайных процессов в примерах и задачах*, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 320 с.
12. Андреева Л.В., Новоселова А.С., Лебедев-Степанов П.В., Иванов Д.А., Кошкин А.В., Петров А.Н., Алфимов М.В. Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли, *Журнал технической физики*, 2007, том 77, № 2, С. 22 – 30
13. Калущ Ю.А., Логинов В.М. Показатель Хёрста и его скрытые свойства, *Сибирский журнал индустриальной математики*, 2002, Т. 5, №4 (12), С. 29 – 37
14. Кликушин Ю.Н. Метод фрактальной классификации сложных сигналов, Интернет-публикация - *Журнал радиоэлектроники*, 2000, № 4
15. Водолазская И.В., Тарасевич Ю.Ю., Исакова О.П. Моделирование эволюции фазового фронта в высыхающей на горизонтальной подложке капле коллоидного раствора, *Нелинейный мир*, 2010, Т. 8, № 3, С. 142 - 150

### References

1. Smoljanskij A.S., Zagajnov V.A., Birjukov Ju.G., Magomedbekov Je.P., Stepanova O.G., Trahtenberg L.I., Strukturnye svojstva slojov nano-/mikrochastic serebra, sintezirovannyh na poverhnosti jadernyh fil'trov metodom ajerozol'nogo napylenija, [Structural properties of layers of nano / micro particles of silver, synthesized on the surface of nuclear filters by aerosol deposition] *Kompozity i nanostruktury – Composites and Nanostructures*, 2014, Т. 6, no 4, pp. 212 – 222.
2. Smoljanskij A.S., Kozlova N.V., Zheltova A.V., Aksjutina A.S., Shvedov A.S., Lakeev S.G., Spektry opticheskogo pogloshhenija jadernyh fil'trov, modifitsirovannyh osazhdeniem nano- i mikrochastic serebra [Optical absorption spectra of nuclear filters modified by depositing silver nanoparticles and microparticles,] *Zhurnal prikladnoj spektroskopii - Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, Т. 82, no 3, pp. 386 – 392
3. Grin H., Lejn V. *Ajerozoli – pyli, dymy i tumany* [Aerosols - dust, smoke and fog], Moscow: Himija, 1969, 428 p.
4. R. Cheng, T. Furtak, *Gigantskoe kombinacionnoe rassejanie* [Enhanced Raman scattering], М.: Mir, 1984, 408 p.
5. *Metodicheskie ukazaniya na gazhromatograficheskoe opredelenie berillija v vozduhe (utv. Minzdravom SSSR 18.04.1977 № 1612-77)*.
6. PND F 13.1.49-05 Kolichestvennyj himicheskij analiz atmosfernogo vozduha i vybrosov v atmosferu. Opredelenie sodержaniya pyli v promyshlennyh vybrosah. Opredelenie massovoj doli hroma v pyli fotometricheskim metodom
7. Lee K.W., Chen H. *Coagulation Rate of Polydisperse Particles*, *Aerosol Science and Technology*, 1984, V. 3, N 3, С. 327 - 334, DOI: 10.1080/02786828408959020
8. Timashev S.F., Lakeev S.G., Misurkin P.G., Poljakov Ju.S., Timashev P.S., Tomashpol'skij Ju.Ja., Sadovskaja N.V., Terent'ev G.I., Medvedevskih S.V., Solov'jova A.B., Kargin N.I., Voroncov P.S., Ryndja S.M., Timofeeva V.A. Parametrizacija struktury haoticheskikh poverhnostej v nanometrovom diapazone po dannym atomno-silovoj mikroskopii [Parameterization of the chaotic structure of surfaces in the nanometer range on the data of atomic force microscopy], *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov - Plant laboratory. Diagnosis materials*, 2013, V. 79, no 3, pp. 26 – 38.
9. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Central European Journal of Physics*, 2012, V. 10, no 1, pp. 181 – 188, (DOI:10.2478/s11534-011-0096-2)
10. Ferreira T., Rasband W. ImageJ User Guide/Ij 1.46r, <http://rsb.info.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>
11. Miller B.M., Pankov A.R. *Teorija sluchajnyh processov v primerah i zadachah* [The theory of stochastic processes in the examples and problems], М.: FIZMATLIT, 2002, 320 p

12. Andreeva L.V., Novoselova A.S., Lebedev-Stepanov P.V., Ivanov D.A., Koshkin A.V., Petrov A.N., Alfimov M.V., Zakonomernosti kristallizacii rastvorenyh veshhestv iz mikrokapli [Laws of crystallization of dissolved substances from the microdroplets], *Zhurnal tehnicheckoj fiziki – Journal of Technical Physics*, 2007, V. 77, no 2, pp. 22 – 30.

13. Kalush Ju.A., Loginov V.M., Pokazatel' Hjorsta i ego skrytye svojstva [Hurst coefficient and its hidden properties], *Sibirskij zhurnal industrial'noj matematiki - Siberian Journal of Industrial Mathematics*, 2002, V. 5, no. 4 (12), pp. 29 – 37.

14. Klikushin Ju.N. Metod fraktal'noj klassifikacii slozhnyh signalov [The method of fractal classification of complex signals], *Internet-publikacija - Zhurnal radioelektroniki - Online publication - Journal Radio Electronics*, 2000, no. 4.

15. Vodolazskaja I.V., Tarasevich Ju.Ju., Isakova O.P., Modelirovanie jevoljucii fazovogo fronta v vysyhajushhej na gorizonta'noj podlozhke kaple kolloidnogo rastvora [Simulation of the evolution of the phase front in the drying droplet on a horizontal substrate a colloidal solution], *Nelinejnij mir - Non-linear world*, 2010, V. 8, no. 3, pp. 142 – 150.

#### **Сведения об авторах**

**А.С.Смолянский\***: кхн, доц., вед. научный сотрудник АО НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, [assa@nifhi.ru](mailto:assa@nifhi.ru), тел. +7(495) 917-32-57;

**Бирюков Ю.Г.**: вед. инженер АО НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, тел. +7 (495) 917-32-57

**А.В.Желтова**: преподаватель СУНЦ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; [zheltova12@rambler.ru](mailto:zheltova12@rambler.ru), тел. +7 (495) 917-32-57;

**Е.В.Маслѐнкова**: студент СУНЦ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; [elena-masss@yandex.ru](mailto:elena-masss@yandex.ru), тел. +7 (495) 917-32-57;

**С.М. Рындя**: кфмн, научный сотрудник НИЯУ МИФИ», Москва, Россия, [ryndya\\_sm@mail.ru](mailto:ryndya_sm@mail.ru) тел. +7 (495) 917-32-57;

**А.С.Шведов**: мл. научный сотрудник АО НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, [shvedan@gmail.com](mailto:shvedan@gmail.com) тел. +7 (495) 917-32-57;

**В.М.Минашкин**: дтн, проф., зав. лабораторией АО НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия, [vminash@yandex.ru](mailto:vminash@yandex.ru) тел. +7 (495) 917-32-57.