

На правах рукописи

Дюбанов Владислав Алексеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО  
ОСАЖДЕНИЯ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХРЕШЕТОК ДЛЯ  
ИЗДЕЛИЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Специальность 2.2.3. Технология и оборудование для производства материалов и  
приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

A handwritten signature in purple ink, appearing to read 'V. Dyubanov', with a stylized flourish at the end.

Москва – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Научный руководитель:

**Панфилова Екатерина Вадимовна,**  
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

**Гребенников Евгений Петрович,**  
доктор технических наук,  
ФГБОУ ВО МИРЭА (РТУ),  
директор инновационно-инжинирингового  
центра микросенсорики

**Егоров Владимир Константинович,**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН ИПТМ РАН,  
старший научный сотрудник лаборатории  
рентгеновской акустооптики

Ведущая организация:

**ФГБОУ ВО «Московский авиационный  
институт (национальный исследовательский  
университет)» (МАИ)**

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г. в \_\_\_\_ час. на заседании диссертационного совета 24.2.331.16 при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана и на сайте [www.bmstu.ru](http://www.bmstu.ru)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Телефон для справок: 8 (499) 263-66-33 \*3628

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.331.16  
К.Т.Н.



Сырицкий Антони Борисович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Стремительное развитие науки и техники привело к появлению новых принципов создания оптоэлектронных элементов. Перспективы связаны с материалами, периодическая структура которых может формироваться с использованием подхода «снизу-вверх» посредством самоорганизации коллоидных систем, при реализации которой для формирования планарных и объемных сверхрешеток не требуется использование сложного литографического оборудования и подготовка масок. Присуждение в 2023 году Нобелевской премии за исследования в области синтеза коллоидных квантовых точек А.И. Екимову, Л. Брюсу и М. Бавенди стало знаковым для оптических нанотехнологий.

Плотноупакованные сверхрешетки, сформированные из упорядоченных коллоидных сферических частиц диаметром 9...700 нм, обладают свойствами фотонных кристаллов. В связи с возможностью варьирования размером сфер и количеством слоев сверхрешеток, они могут использоваться в качестве матрицы в производстве квантовых и плазмонных структур для получения не только планарных, но и трехмерных массивов квантовых точек, нанокомпозитов или инверсных материалов с увеличенной интенсивностью излучения. Например, светодиоды InGaN/GaN с наностержнями p-GaN, фотонно-кристаллическая (ФК) структура которых получена методом микросферной литографии, демонстрируют при токе возбуждения 20 мА увеличение интенсивности излучения на 41% по сравнению с классическими аналогами. Создание низкопороговых лазеров с использованием многослойной сверхрешетки на основе микросфер SiO<sub>2</sub> позволило на 70% снизить нижний порог энергии при достижении инверсии популяции по сравнению с классическими вертикально-излучающими лазерами до 7,63 мкДж/пульс, что повышает энергоэффективность и способствует интеграции в системы «на-чипе». При этом за счет сокращения количества операций при использовании самоорганизации стоимость обработки одной подложки получается как минимум в 5 раз ниже, чем в процессе, где фотонно-кристаллическая структура создается с использованием технологии «сверху-вниз».

Исследованием и разработкой основанных на самоорганизации микросфер в периодические структуры технологий для производства материалов и изделий оптоэлектроники занимались Самойлович М.И. и Белянин А.Ф. (заполнение межсферических пустот фотонно-кристаллических сверхрешеток полупроводниковыми, сверхпроводящими, магнитными и люминесцирующими материалами), Горелик В.С. (усиление люминесцентного свечения в фотонных кристаллах), Панфилова Е.В. (получение фотонно-кристаллических пленок и сенсорных периодических структур на их основе), Xin Tang (использование технологий самоорганизации для создания фотодиодов), Xiaodong Chen (совершенствование нано- и микросферной литографии) и другие.

В целом, можно сказать, что процессы формирования периодических структур посредством перемещения границы раздела раствор - воздух по поверхности подложки или центрифугирования достаточно изучены и обеспечивают формирование упорядоченных слоев на плоской поверхности в отсутствии топологического рельефа на ней. Однако время получения пленки в

этих процессах составляет десятки минут, а увеличение скорости осаждения приводит к нарушению процесса самоорганизации и, как следствие, возникновению неупорядоченных и неоднородных по количеству слоев областей, а также деформации сфер. Поэтому более рациональным для микро- и нанотехнологичной отрасли будет проведение процессов с осаждением слоев непосредственно в среде раствора. Перспективным, с точки зрения минимизации времени цикла осаждения, методом получения периодических структур в широких диапазонах размеров частиц разнообразных материалов дисперсной фазы и форм подложки является электрофоретическое осаждение (ЭФО) с характерной скоростью роста пленки более одного слоя в минуту при объемной концентрации дисперсной фазы порядка 0,1%. Ввиду единства физико-химических процессов и закономерностей формирования заряда в поверхностных группах частиц для широкого спектра материалов метод является универсальным с точки зрения возможности получения структур различного назначения.

Промышленные методы ЭФО хорошо отработаны в лакокрасочном производстве и производстве конденсаторов. Однако для воспроизводимого формирования ФК сверхрешеток из упорядоченных в результате самоорганизации микро- или наносфер необходимо применять управляющие воздействия, сохраняющие баланс между электрофоретическими силами, диффузией и взаимодействием сфер и соответствующие состоянию неравновесной самоорганизующейся системы за счет учета закономерностей химических процессов поверхностных реакций и физических процессов формирования двойного электрического слоя (ДЭС) частиц дисперсной фазы. Технологически важным вопросом является создание алгоритма электрофоретического формирования ФК структур с заданным количеством слоев на площади не менее 10000 мкм<sup>2</sup> и обеспечение возможности его реализации на соответствующем оборудовании. Такие разработки в настоящее время отсутствуют.

Таким образом, существует необходимость выявления физико-химических закономерностей электрофоретического процесса формирования ФК сверхрешеток, создания методики корректировки параметров раствора и определения внешнего управляемого воздействия на частицы и разработки принципов проектирования оборудования для производства таких структур.

### **Цель:**

Разработка физико-химических основ определения параметров оборудования и технологических режимов процесса электрофоретического формирования ФК пленочных структур с заданным количеством слоев посредством управляемой самоорганизации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Провести анализ условий формирования ФК сверхрешеток методом ЭФО, и факторов, влияющих на зарядовые параметры частиц в растворе и агрегативную устойчивость системы, содержащей сферические частицы;

2. Разработать теоретическую математическую модель для расчета зарядовых параметров и распределения потенциала в пределах двойного электрического слоя сферических частиц и оценки устойчивости системы, содержащей сферические частицы, с заданным набором таких параметров как

размер и объемная концентрация дисперсной фазы, водородный показатель pH, концентрация добавленного электролита и температура среды;

3. Определить критерии реализации процесса осаждения упорядоченных слоев при многофакторном воздействии, выявить зависимости количества слоев от параметров системы и прикладываемого к подложке внешнего электрического потенциала;

4. Создать экспериментальный стенд, изготовить образцы структур и на основании результатов их исследований установить достоверность теоретических моделей и зависимостей;

5. Разработать рекомендации по проектированию оборудования для электрофоретического формирования структур, определить диапазоны варьирования параметрами и режимами процесса, а также создать соответствующую рекомендациям установку;

6. Разработать алгоритм вычисления технологических режимов электрофоретического формирования периодических структур с заданным количеством слоев и реализующую его программу для ЭВМ.

#### **Научная новизна работы:**

1. Создана методика оценки параметров сферических микро- и наночастиц и агрегативной устойчивости содержащих их систем с данным составом и состоянием дисперсной среды, в соответствии с которой выявлены основные влияющие на зарядовые показатели частиц факторы: размер и концентрация дисперсной фазы, водородный показатель pH, концентрация добавленного электролита и температура среды, а также определена степень влияния каждого из них;

2. Разработана теоретическая модель для расчета толщины структуры, формируемой из неметаллов методом ЭФО, в зависимости от параметров процесса и системы, приведенных в п.1, в случае приложения заданного постоянного электрического потенциала к подложке, на основании которой обоснованы наличие фундаментального ограничения количества слоев осаждаемой структуры и способ его преодоления импульсной подачей разности потенциалов, для чего определена зависимость требуемой продолжительности импульса от ионной силы раствора;

3. Разработаны физико-химические основы проектирования и создания оборудования для ЭФО, в том числе, с возможностью ассистирования методом вертикального осаждения, обеспечивающие возможность послойного осаждения ФК структур с заданным количеством слоев.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Спроектирована и создана масштабируемая установка для формирования ФК структур методом ЭФО с возможностью ассистирования методом вертикального осаждения;

2. Разработан алгоритм и соответствующая ему программа технологического расчета режимов ЭФО периодических, в том числе, ФК структур с заданным количеством слоев и выдачи рекомендаций по изменению параметров системы в случае невозможности обеспечения данного параметра с учетом обеспечения ее агрегативной устойчивости;

3. Разработанная установка используется в учебном процессе кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э.Баумана.

#### **Степень достоверности результатов.**

Достоверность работы обеспечивается обширным комплексным анализом теоретической базы и результатов сторонних и собственных экспериментальных исследований. Теоретические результаты работы не противоречат известным положениям, а экспериментальная апробация показывает высокую согласованность теории с практикой. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных поверенных средств измерения и апробированных методик проведения исследований.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработанная методика численной оценки параметров сферических микро- и наночастиц и агрегативной устойчивости содержащих их систем с данным составом и состоянием дисперсной среды позволяет выявить степень влияния размера и концентрации дисперсной фазы, водородного показателя pH, концентрации добавленного электролита и температуры среды на параметры двойного электрического слоя частиц и устойчивость системы при обеспечении погрешности вычисляемой поверхностной плотности заряда частиц не более 5%;

2. Разработанная технология реализации метода ЭФО позволяет осуществлять послойное осаждение сферических частиц  $\text{SiO}_2$  диаметром от 9 до 700 нм с контролируемым количеством их слоев начиная от монослоя до 10 слоев посредством приложения к электродам постоянной разницы потенциалов от 1 до 20 В при обеспечении условия экранирования внешнего электрического потенциала ДЭС у границы подложки, а также импульсного режима приложения потенциала с частотой от 1 Гц до 1 кГц, определяемой из условия достижения продолжительности импульса не меньшей времени формирования ДЭС, для осаждения структур с большим количеством слоев вплоть до толщины пленки в 100 мкм;

3. Реализуемая на масштабируемых установках, обеспечивающих функции контроля и регулирования в установленных диапазонах водородного показателя pH, температуры раствора, величины прикладываемого к подложке внешнего электрического потенциала, времени полупериода импульса и скорости откачки жидкой фазы, технология послойного ЭФО позволяет получать сплошные фотонно-кристаллические структуры площадью 30000 мкм<sup>2</sup> на подложках с электропроводящим покрытием со скоростью 1 слой в минуту, что на 2 порядка больше, чем при использовании других методов управляемой самоорганизации;

4. Разработанный алгоритм и соответствующая ему программа позволяют осуществлять расчет и выбор таких параметров и режимов процесса ЭФО, как внешний прикладываемый электрических потенциал и параметры раствора, приведенные в п.1, с целью формирования периодических структур с заданным количеством слоев и погрешностью в пределах 1 слоя сферических частиц, а также производить расчет корректировок параметров раствора для изменения величины потенциального барьера в том случае, если заданное количество слоев не может быть обеспечено для среды с исходными параметрами.

### **Апробация работы.**

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на 10-й и 11-й Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2017 и 2018), XIII и XIV Всероссийской инновационной молодежной научно-инженерной выставке «Политехника» (дипломы 2 степени на каждой и 1 диплом за достижения в научно-исследовательской работе) (Москва, 2018 и 2019), Международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2018» (Москва, 2018), 21-ой Международной молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии и интеллектуальные системы - 2018» (Москва, 2018), X Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2019), Международной научной конференции SPb Photonic, Optoelectronic, & Electronic Materials «SPb-РОЕМ 2021» (Санкт-Петербург, 2021), 7 Международной молодежной конференции по радиоэлектронике, электротехнике и энергетике «REEPE 2025» (Москва, 2025), а также научных семинарах кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Работа была поддержана грантом программы УМНИК-2018 на площадке «Энерджинет» с темой «Разработка технологии изготовления суперконденсатора на основе самоорганизующихся структур» (Москва, 2019).

### **Внедрение результатов работы.**

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э.Баумана в дисциплине «Научно-исследовательская работа» программ подготовки бакалавров и магистров по направлениям «Наноинженерия» и «Электроника и наноэлектроника»

Положения диссертации используются при создании ФК структур различного назначения в рамках соглашений о сотрудничестве с ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) и ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ).

### **Публикации.**

По теме работы опубликовано 10 научных трудов, из них 4 научных труда в научно-технических журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 3 научных труда в научно-технических журналах, рецензируемых в Scopus, а также 2 научных труда в научно-технических журналах из перечня РИНЦ и получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2025617912.

### **Личный вклад автора.**

Автор самостоятельно провел литературный обзор, выполнил анализ факторов и разработку математической модели для численной оценки устойчивости коллоидных систем, разработал математическую модель для решения технологической задачи высокопроизводительного формирования ФК структур методом электрофоретического осаждения и создал соответствующую программу для ЭВМ, реализовал экспериментальные исследования, подготовил

рекомендации по проектированию оборудования для формирования ФК структур, создал многофункциональную установку.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 178 наименований. Работа содержит 194 страниц, в том числе 24 таблицы и 99 рисунков.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность, определена цель и поставлены задачи работы, сформулированы положения, определяющие новизну и практическую ценность полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлены результаты анализа современного состояния теоретических и прикладных исследований в области формирования ФК структур с использованием процесса самоорганизации, а также вариантов и условий их прикладного использования.

За длительный период исследования коллоидных систем они обрели широкий спектр применений, начиная от окрашивания поверхностей ввиду наличия у формируемой структуры фотонной запрещенной зоны (цвет структуры) до производства высокотехнологичных компонентов, таких как эмиттеры, диоды, фотодиоды фототранзисторы, волноводы и другие, что связано с улучшением характеристик устройств (более 30% для эмиттеров) при снижении стоимости производства функциональных слоев (более, чем в 2 раза). При этом для создания планарного массива точек необходим монослой из микро- или наносфер, для формирования ячейки фотодиода – структура толщиной в 2-4 слоя при характерной площади порядка нескольких сотен квадратных микрометров, для волновода – структура толщиной более 5 слоев на характерных площадях не менее 10000 мкм<sup>2</sup>.

Технологичным и производительным методом формирования воспроизводимых ФК структур в широких диапазонах материалов и размеров частиц дисперсной фазы является метод электрофоретического осаждения (ЭФО). Он заключается в послойном осаждении заряженных частиц под действием внешнего управляемого электрического поля, созданного приложением электрического потенциала к проводящим частям подложки. Скорость осаждения определяется скоростью электрофоретического переноса частиц на подложку, и при объемной концентрации раствора порядка 0,1% заполнение одного слоя происходит за время менее 1 минуты.

Ключевое влияние на самоорганизацию частиц оказывает поверхностный заряд и двойной электрический слой (ДЭС). Заряд частиц формируется при диссоциации поверхностных групп и адсорбции ионов на границу раздела ввиду наличия свободной поверхностной энергии на границе раздела частица – дисперсионная среда. Экспоненциальное угасание потенциала по глубине раствора позволяет ограничивать количество слоев, осаждаемых на поверхности, открывая тем самым возможность получения монослоя. Поэтому метод является универсальным с точки зрения возможности получения структур с разным количеством слоев. Обусловленная этим фактом возможность экстраполяции



получаемых физико-химических зависимостей позволяет использовать в исследованиях хорошо изученный на данный момент диоксид кремния, технология синтеза которого отработана во многих научных группах.

Зарубежные компании BioBase (Китай), Bio-Rad Laboratories (США), RMC (Китай) и ряд других поставляют на рынок нанотехнологий электрофоретические установки для разделения белков, осаждения лакокрасочных покрытий и толстых пленок, на их основе в научных центрах создаются стенды для получения самоорганизующихся периодических структур из систем, содержащих сферические частицы. Существуют отечественные (ИЭФ УрО РАН и др) патенты на оборудование, позволяющее формировать методом ЭФО толстые керамические структуры. Однако разработки, учитывающие специфику самоорганизации и предназначенные для получения сверхрешеток с толщиной от монослоя до 5 слоев, в настоящий момент отсутствуют.

Поэтому в целях прикладного использования метода для производства изделий оптоэлектроники необходимо определить расчетные выражения и соответствующий алгоритм для установления требуемых параметров системы и внешних воздействий на нее, а также разработать рекомендации по проектированию и комплектации электрофоретических установок.

**Во второй главе** выделены ключевые факторы, влияющие на формирование и величину поверхностного заряда и ДЭС, сформирована теоретическая математическая модель и алгоритм для определения заряда поверхности и структуры ДЭС, проведена оценка согласованности полученных теоретических и известных экспериментальных данных для широкого диапазона условий, разработана методика оценки агрегативной устойчивости коллоидной системы в зависимости от параметров раствора.

На параметры ДЭС существенное влияние оказывают рН раствора, концентрация добавленного электролита, гидратный радиус адсорбционного аниона, температура раствора, объемная концентрация и размер частиц дисперсной фазы.

Для обеспечения сходимости всех параметров ДЭС была составлена модель (1), связывающая химические процессы поверхностных реакций и физические процессы формирования поверхностно-адсорбционной части двойного электрического слоя.

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\pi} = -\frac{10^{18} e_0 S_{\text{SiOH}} e^{\frac{ze_0 \phi_0}{kT}}}{10^{-\text{pH}}} \left( \frac{10^{-\text{pK}_H}}{\gamma} + \frac{10^{-\text{pK}_{\text{El}}} [\text{El}^+]_0}{e^{\frac{ze_0 \phi_{\text{Дс0}}}{kT}}} \right) \\ [\text{El}^+]_{\phi} = \frac{[\text{El}^+]_0}{1 + \frac{3 \times 10^{13} K_{\text{Na}} S_{\text{SiOH}} C_V}{\pi R N_A 10^{-\text{pH}}} e^{\frac{ze_0 (\phi_0 - \phi_{\text{Дс0}})}{kT}}} \\ \phi_0 - \phi_{\text{Дс0}} = \frac{4\pi \left( \frac{D}{2} - R_1 \right) \sigma_{\pi}}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \left( \frac{1}{\frac{D}{2} - R_1} - \frac{1}{\frac{D}{2} + R_2 + r_A} \right) \\ \Delta \phi_i = \frac{1}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \left( 4\pi \left( \frac{D}{2} - R_1 \right) \sigma_{\pi} + \sigma_A 4\pi \left( \frac{D}{2} + R_2 + r_A \right) \sigma_{\pi} + \sum_{n=1}^i Q_n \right) \left( \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_{i+1}} \right) \end{array} \right. \quad (1)$$

где  $\sigma_n$  – поверхностная плотность заряда, Кл/м<sup>2</sup>;  $e_0$  – элементарный заряд,  $1,6 \times 10^{-19}$  Кл;  $S_{SiOH}$  – поверхностная плотность распределения групп OH; pH – водородный показатель раствора;  $pK_H$  – показатель собственной диссоциации групп SiOH;  $pK_{El}$  – показатель диссоциации групп SiOH в присутствии адсорбционного аниона;  $z$  – зарядовое число аниона электролита;  $\varphi_0$  – потенциал зарядовой поверхности сферы, В;  $\gamma$  – коэффициент активности ионов;  $\varphi_{dco}$  – потенциал границы диффузной и адсорбционной области, В;  $k$  – постоянная Больцмана,  $1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К;  $T$  – температура электролита, К;  $[El^+]_0$  – концентрация добавленного электролита, моль/л;  $[El^+]_f$  – установившаяся концентрация электролита, моль/л;  $N_A$  – число Авогадро,  $6,02 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $C_V$  – объемная концентрация дисперсной фазы, %;  $\varepsilon$  – относительная проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м;  $D$  – диаметр частицы, м;  $r_A$  – радиус гидратированного аниона, м;  $R_1$  – сумма длины связи поверхностной группы с внешним атомом и размера атома, для OH составляет  $1,5 \text{ \AA}$ , м;  $R_2$  – размер молекулы воды в поперечном сечении,  $2,4 \text{ \AA}$ ;  $\Delta\varphi_i$  – изменение потенциала диффузной области ДЭС слоя  $i+1$  по сравнению со слоем  $i$ ;  $\sigma_A$  – удельный поверхностный заряд адсорбционной части ДЭС, Кл/м<sup>2</sup>;  $Q_n$  – суммарный заряд всех слоев ДЭС до 1 включительно, Кл;  $R_i$  – радиус от центра частицы до  $i$ -го слоя ДЭС;  $R_{i+1}$  – радиус от центра частицы слоя ДЭС  $i+1$ .

Обеспечение условия электронейтральности раствора ввиду экранирования внешнего потенциала ионами в пределах диффузной области определяется на основе четвертого уравнения системы (1), полученного на основе теоремы Гаусса для случая предельного уменьшения толщины концентрических частице сферических оболочек диффузной области. Модель (1) позволяет определить распределение потенциала в пределах ДЭС и величины поверхностных зарядов поверхностного и адсорбционного слоев.

При реализации ЭФО рекомендуется использовать растворы с низкой ионной силой – концентрацией добавленного электролита менее 1 моль/м<sup>3</sup>, так как большие значения приведут к гелеобразованию в растворе и нарушат протекание самоорганизации. С целью расширения до этих значений области применимости составленной теоретической модели в подэкспоненциальных множителях первого и второго уравнений системы (1) необходимо учитывать энергию адсорбции, которая обеспечивает концентрирование ионов на границе раздела фаз и убывает при выходе ионов в адсорбционный слой. Для учета изменения его состояния на основе известных эмпирических данных были определены зависимости показателей диссоциации силанольных групп без (2) и в присутствии (3) добавленного электролита.

$$pK_H([El^+]_0) = 5,06 + \frac{7,53}{\left(1 + \left(\frac{[El^+]_0}{1,05}\right)^{1,17}\right)^{0,95}} \quad (2)$$

$$pK_{el}([El^+]_0) = \begin{cases} \frac{7,1819 \times [El^+]_0^{-0,128}}{4,27}, & 0 < [El^+]_0 < 0,8 \text{ моль/м}^3 \\ 4,68 + \frac{4,27}{\left(1 + \left(\frac{[El^+]_0}{3,33}\right)^{1,1}\right)^{2,43}}, & [El^+]_0 \geq 0,8 \text{ моль/м}^3 \end{cases} \quad (3)$$

Использование уточненной модели обеспечивает расхождение рассчитываемых и известных экспериментальных зарядовых параметров частиц в пределах 5% во всем диапазоне рабочих концентраций (Рисунок 1).

На основе полученного в соответствии с (1), (2) и (3) уточненного распределения потенциалов и зарядовых параметров частиц произведена оценка распределения энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними: в соответствии с моделью Г.К. Гамакера определяется энергия воздействия сил Ван-дер-Ваальса и в соответствии с моделью М. Белла – электростатическая расклинивающая энергия. Максимум суммы этих энергий межмолекулярного и электростатического взаимодействия частиц определяет величину потенциального барьера, препятствующего агрегации частиц в растворе, и самоорганизации их в сверхрешетку, а также предельный радиус устойчивой частицы в растворе заданного состава (Рисунок 2).

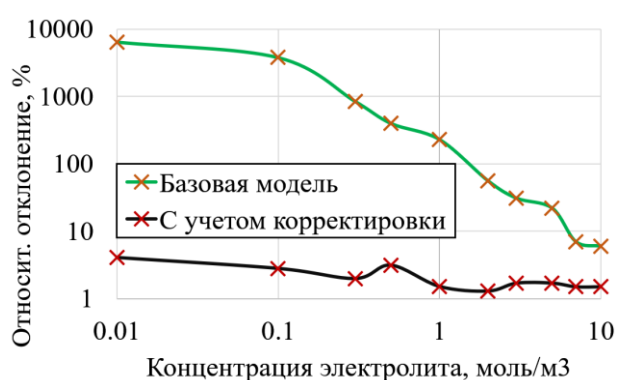


Рисунок 1. Зависимость отклонения значений поверхностного заряда для базовой и уточненной модели

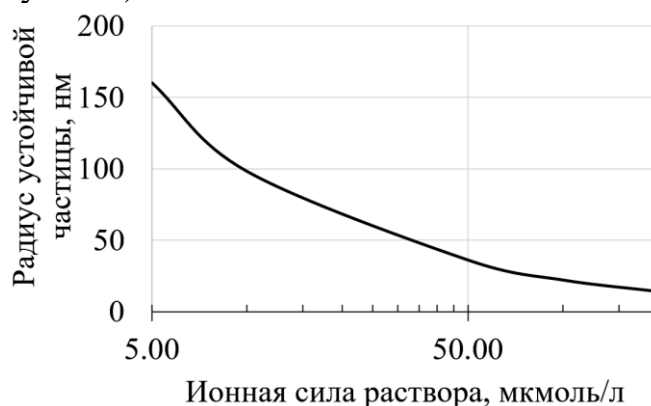


Рисунок 2. Зависимость предельного радиуса устойчивой частицы в растворе от ионной силы раствора

**В третьей главе** определены условия осаждения требуемого количества слоев методом ЭФО, разработана модель для вычисления предельного количества осаждаемых слоев при постоянном внешнем электрическом потенциале, вычислено время формирования экранирующего слоя и сформулированы практические рекомендации по продолжительности удержания электрического потенциала в импульсном режиме для формирования структур с количеством слоев больше предельного.

Для самоорганизации частиц в плотноупакованную сверхрешетку, необходимо осуществить их контакт, то есть преодолеть потенциальный барьер посредством воздействия на частицу внешним электрическим полем с энергией большей энергии потенциального барьера. Для обеспечения и заданного количества слоев, и упорядоченности структуры следует осуществлять процесс осаждения послойно, реализуя внешнее воздействие с энергией, достаточной только для полного осаждения текущего слоя. Таким образом, подготовка к осаждению первого слоя должна происходить в соответствии с условием 1 (Таблица 1), осаждение - в соответствии с условием 2, осаждение второго и последующих слоев - в соответствии с условием 3.

Таблица 1.

Условия осаждения слоев структуры

№	1	2	3
Условие	$\begin{cases} W_{1п} > \frac{3}{2} kT \\ W_{1п} < W_6 \end{cases}$	$\begin{cases} W_{10} > n_{п} W_6 \\ W_{20} < n_{п} W_6 \end{cases}$	$\begin{cases} W_{i0} > n_{п} W_6 \\ W_{(i+1)0} < n_{п} W_6 \end{cases}$

где  $W_{1п}$  – энергия внешнего воздействия на частицы 1-го слоя, подготовительная, Дж;  $W_6$  – величина потенциального барьера агрегации частиц, Дж,  $W_{10}$  – энергия внешнего воздействия на частицы 1-го слоя, осаждение, Дж;  $W_{20}$  – энергия внешнего воздействия на частицы 2-го слоя, Дж;  $n_{п}$  – количество одновременно взаимодействующих частиц с осаждаемой частицей для ГЦК решетки  $n_{п} = 3$ ,  $W_{i0}$  и  $W_{(i+1)0}$  – энергия внешнего воздействия на частицы слоев  $i$  и  $i+1$ , Дж.

Энергия внешнего воздействия на частицы соответствующего слоя определяется в соответствии с выражением (4):

$$\overline{W_{10}} = \int_1^{D+1} \pi D \sigma_{\text{ч}} \phi(x) dx \quad (4)$$

где  $\sigma_{\text{ч}}$  – эффективная плотность поверхностного заряда частицы с учетом структуры ДЭС (без адсорбционной части), Кл/м<sup>2</sup>;  $\phi(x)$  – распределение потенциала по глубине раствора, В;  $l$  – расстояние от частицы до поверхности подложки/электрода, м.

Экранирование внешнего электрического потенциала в растворе для частиц и быстрое угасание энергии воздействия при увеличении расстояния от неметаллической частицы до поверхности подложки, рассчитываемое в соответствии с моделью Гуи-Чепмена и Роберта де Леви, приводит к тому, что энергия внешнего электрического поля перестает существенно изменяться при повышении потенциала (Рисунок 3), что ограничивает предельную величину прикладываемого внешнего потенциала и количество слоев пленки, формируемой из неметаллической дисперсной фазы.

Для определения теоретического предела количества слоев, который может быть осажден при данных параметрах раствора, частиц и внешнего приложенного потенциала (Рисунки 5 и 6), предлагается использовать диаграммы (Рисунок 4), выстраиваемые с учетом распределения энергии по расстоянию от частицы до подложки (4), условий

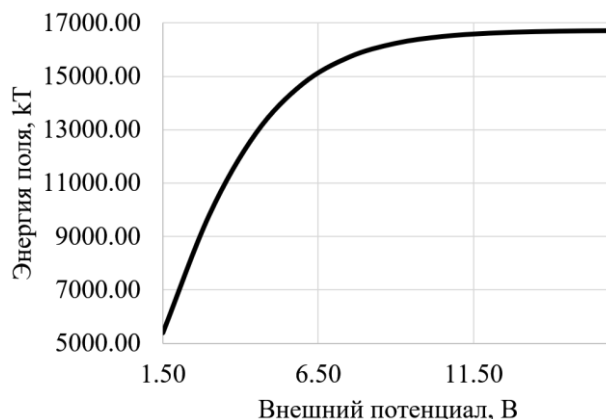


Рисунок 3. Зависимость энергии поля от приложенного потенциала (частица диаметром 300 нм)

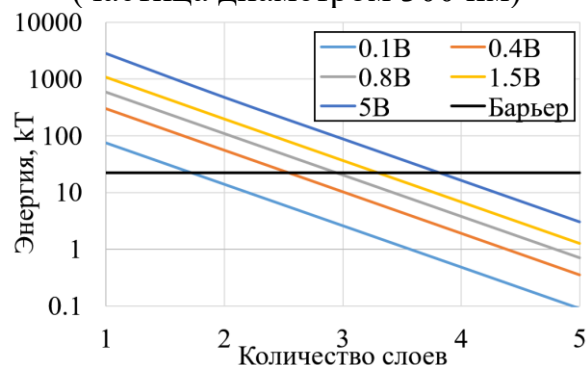


Рисунок 4. Диаграмма для определения количества слоев для частиц диаметром 60 нм при pH10

осаждения частиц  $i$ -го слоя (Таблица 1) и величины потенциальных барьеров.

При осаждении структуры на непроводящем слое ввиду малых величин потенциала в плоскости контакта с раствором для получения структур с большим количеством слоев целесообразно использовать импульсный режим подачи напряжения, частота переключений которого должна определяться в соответствии с временем формирования экранирующего слоя (Рисунок 7), причем для широкого спектра применений может использоваться диапазон от 1 Гц до 1 кГц.

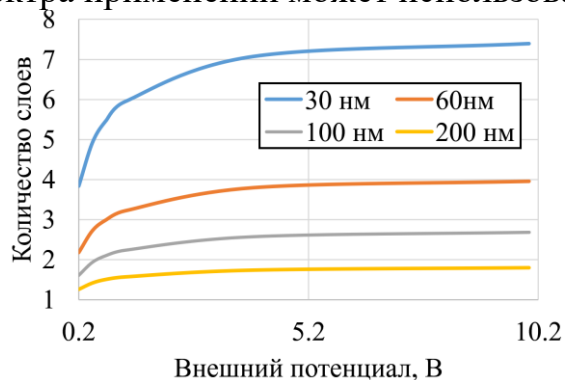


Рисунок 5. Зависимость количества слоев структуры от внешнего потенциала и диаметра частиц (рН 10, 20°C)

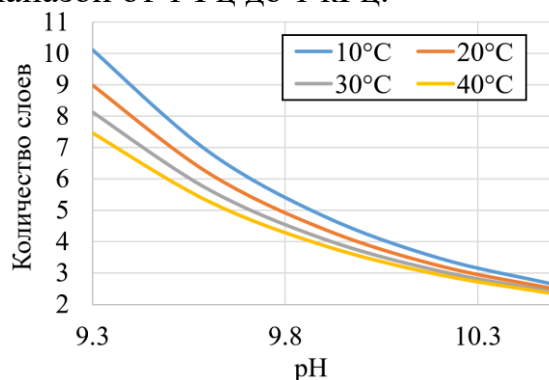


Рисунок 6. Зависимость количества слоев структуры от водородного показателя и температуры ( $\phi(0)=10$  В,  $D=60$  нм)

Для предупреждения осаждения «лишних» слоев при извлечении образцов, в соответствии с моделью П. Кралчевского и К. Нагаямы, необходимо, чтобы толщина формируемой под мениском структуры составляла менее половины радиуса частицы дисперсной фазы. В случае, если толщина превысит диаметр частицы, при удержании электрического потенциала будет реализовываться ЭФО, ассистированное вертикальным осаждением. Сочетание этих двух процессов можно рассматривать не только как негативный фактор, способствующий образованию «лишних» слоев, но и как способ повышения производительности процесса.

**В четвертой главе** описаны результаты экспериментальных исследований, реализованных с целью подтверждения теоретических выкладок и оценки качества формируемой структуры.

Для получения образцов использовался водный щелочной раствор с частицами диоксида кремния радиусом  $202 \pm 35$  нм (по среднеквадратичному отклонению), синтезированными методом Штобера в условиях лаборатории. Осаждение реализовывалось на покрытые ИТО стеклянные подложки размером 20x20 мм, которые были очищены в изопропиловом спирте. Изменение рН среды в диапазоне от 8,7 до 10 производилось добавлением NaOH (химически чистый) с контролем значения рН-электродом «лаборатория L-микро» с погрешностью  $\pm 0,1$ . Изменение концентрации электролита в диапазоне от 0 до 0,1 моль/м<sup>3</sup>

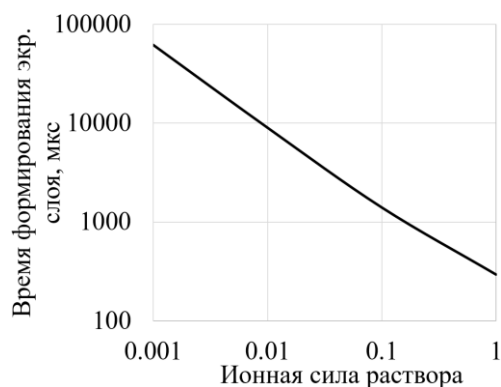


Рисунок 7. Зависимость времени формирования экранирующего слоя от ионной силы раствора

проводилось водным раствором NaCl с дозированием микропипеткой Finnpiptette F1. Варьирование температурой осуществлялось с использованием магнитной мешалки с подогревом J3-Н в диапазоне температур от 20 до 40°C с дополнительным контролем температуры погружным датчиком DS18B20. Регулировка прикладываемого потенциала в диапазоне от 1,5 до 12 В производилась преобразователем напряжения XL4015 поворотом ручки регулятора с контролем цифровым датчиком тока и напряжения INA222 и мультиметром DT9208A. Импульсный режим реализовывался настройкой частоты переключения выходного твердотельного реле G3MB подачей импульсов с Arduino UNO. Полученные образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме регистрации вторичных электронов на микроскопе ZEISS Crossbeam 550.

Результаты анализа показали (Рисунок 8), что, несмотря на полидисперсность использованных в эксперименте частиц, метод ЭФО обеспечивает формирование плотноупакованных структур с равномерным количеством слоев на площади более 30000 мкм<sup>2</sup>.

Было выявлено, что отношение измеренной относительной площади, занимаемой частицами верхнего слоя на СЭМ-изображении к идеальной, рассчитываемой для монодисперсного раствора того же радиуса при ГЦК-решетке, возрастает с увеличением приложенного электрического потенциала (Рисунок 9), однако при этом увеличивается количество трещин (Рисунок 10).

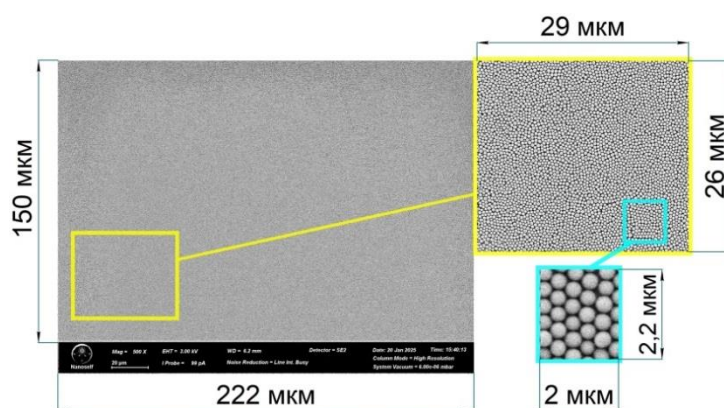


Рисунок 8. СЭМ-изображение сплошной пленки на площади 33000 мкм<sup>2</sup>

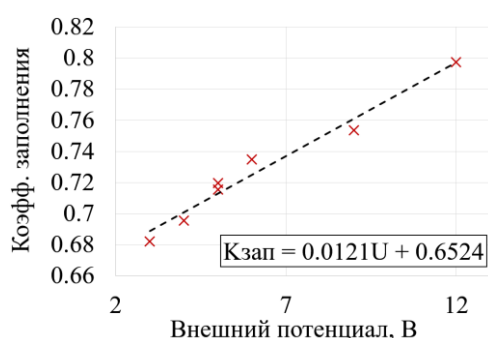


Рисунок 9. Зависимость плотности упаковки от электрического потенциала

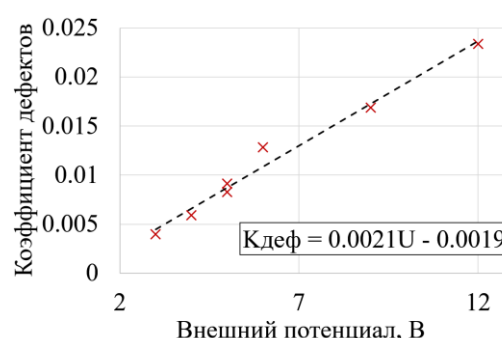


Рисунок 10. Зависимость количества дефектов структуры от электрического потенциала

Согласованность значений количества слоев, полученных экспериментально и теоретически (Рисунок 11), проверялась на образцах, сформированных при описанных выше условиях. Анализ количества слоев проводился по краю структуры (Рисунки 12 - 14). Сравнение количества слоев, полученных экспериментально, с определенными теоретически в соответствии с



энергетическим диаграммами (Рисунок 4) показало адекватность теоретической модели (1) и внесенных уточнений (2) и (3). Подтверждено, что при подаче постоянного потенциала количество слоев после достижения предельного теоретического значения не увеличивается вне зависимости от времени процесса.

Выявлено, что для удержания первого слоя на подложке при извлечении образца из раствора энергия адгезии частиц к подложке, определяемая величиной пятна контакта, ввиду деформации частиц при внешнем воздействии, отнесенная к радиусу частицы, должна быть не менее  $4,7 \times 10^{-11}$  Дж/м. Величина пятна контакта определяется на основе положений механики, базируясь на величинах поверхностной плотности заряда частиц (1) и приложенного потенциала.

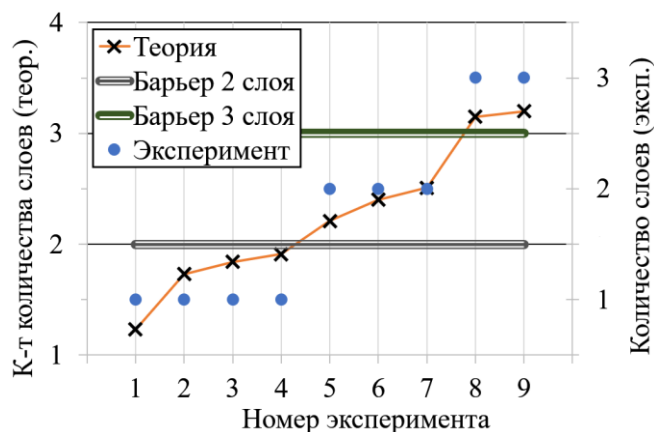


Рисунок 11. Сравнение данных эксперимента с теоретической моделью по девяти образцам

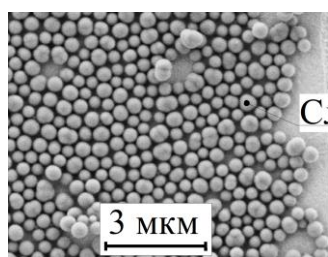


Рисунок 12. Монослойная структура

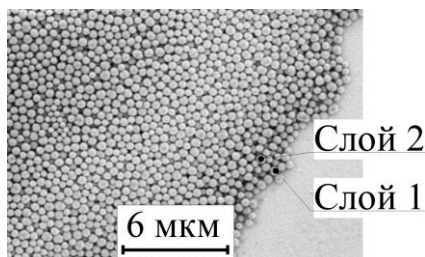


Рисунок 13. Двухслойная структура

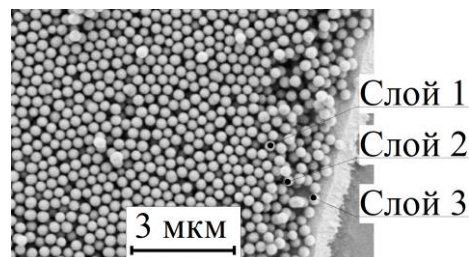


Рисунок 14. Трехслойная структура

Исследование импульсного режима подачи напряжения с продолжительностью импульса, равной времени формирования двойного электрического слоя для раствора с данной ионной силой (Рисунок 7), показало, что количество слоев зависит от времени процесса и оказывается существенно большим теоретического значения, рассчитанного для режима с постоянным напряжением (Рисунки 15 и 16), что соответствует положениям главы 3.

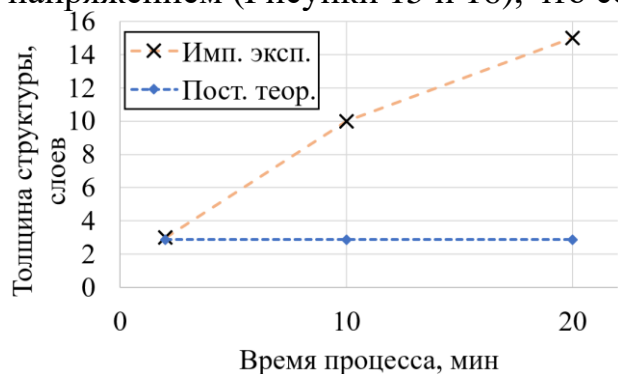
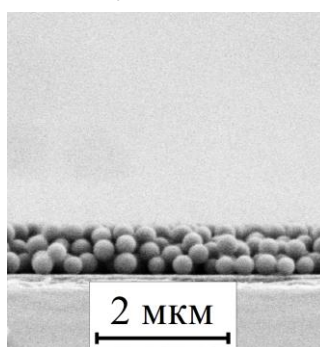
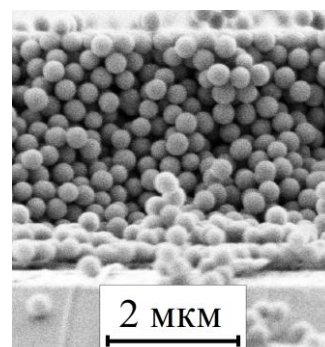


Рисунок 15. Зависимость количества слоев структуры, получаемой в импульсном режиме, от времени осаждения



а)



б)

Рисунок 16. Структуры, полученные в импульсном режиме, толщиной: а) 0,9 мкм (3 слоя); б) 3,9 мкм (15 слоев)

Подобная зависимость связана с линейным распределением потенциала до катода в момент его подачи, в результате чего при повторной подаче импульсов частицы с большим удалением от подложки в течение части времени формирования двойного электрического слоя имеют достаточную энергию для преодоления потенциального барьера. Таким образом, подтверждена рациональность применения импульсного режима для получения структур большей толщины вплоть до нескольких сотен слоев, что соответствует толщине до 100 мкм.

**В пятой главе** сформулированы рекомендации по проектированию оборудования для формирования ФК структур, представлено разработанное с их учетом масштабируемое оборудование, созданы алгоритм и программа для определения технологических режимов осаждения ФК структур.

С учетом подтвержденных экспериментально теоретических положений были сформулированы требования к комплектации и компоновочным решениям электрофоретических установок, выявлен перечень управляемых и контролируемых параметров, определены требуемые диапазоны их варьирования (Таблица 2).

Таблица 2.

Основные технические требования к установке

Параметр	Значение
Модуль электрофоретического осаждения	
Прикладываемое напряжение, В	От 1 до 20
Погрешность регулировки напряжения, В	0,1
Частота импульсного режима, Гц	От 1 до 1000
Тип регулировки напряжения	Бесступенчато, электромеханически, по обратной связи
Способ регулировки напряжения	Автоматический по уставке; регулировка до требуемого постоянного значения
Модуль вертикального осаждения	
Диапазон регулировки скорости движения мениска, мм/с	От 0,1 до 10,0
Способ реализации метода	Откачка жидкой фазы
Тип насоса	Перистальтический
Выбор размера шага привода	Менее половины диаметра частицы
Модуль контроля и регулировки температуры	
Диапазон регулировки температуры, °С	От 10 до 50
Погрешность регулировки температуры в зоне осаждения, °С	±1
Модуль контроля pH	
Тип средства измерения pH	pH-метр на электродной системе
Допустимая погрешность измерения	Не более 0,05
Модуль вибрационного воздействия	
Амплитуда перемещений, мм	Не более 0,05
Диапазон частот, Гц	От 50 до 280



На основе подготовленных рекомендаций и требований была разработана multifunctional автоматизированная установка (Рисунки 17 и 18) с интуитивно понятным пользовательским интерфейсом (Рисунок 19) для формирования ФК структур.

Для определения параметров процесса получения структур с заданным количеством слоев был разработан алгоритм, предусматривающий возможность расчета корректировок параметров раствора для изменения величины потенциального барьера в том случае, если заданное количество слоев не может быть обеспечено для среды с исходными параметрами. Применение алгоритма на практике предлагается осуществлять с помощью разработанной с использованием математического пакета MATLAB программы для ЭВМ (свид. о рег. ПрЭВМ №2025617912).



Рисунок 17. 3D-модель установки

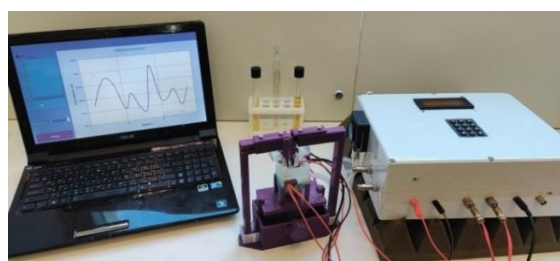


Рисунок 18. Реализация установки

Разработанные алгоритм и программа могут быть использованы для определения режимов формирования ФК структур из сферических частиц диоксида кремния (с возможностью дополнения базы материалов) диаметром от 9 до 700 нм с толщинами от одного слоя до предельно возможной для раствора с дисперсной фазой данного размера исходя из агрегативной устойчивости раствора (Рисунок 2), с характерной площадью равномерной толщины не менее 30000 мкм<sup>2</sup>. Вкупе с созданным оборудованием они могут использоваться при изготовлении изделий оптоэлектроники, включая волноводы, фотодиоды, фототранзисторы, а также масок для микросферной литографии. Анализ реализованных процессов показал, что метод ЭФО при объемной концентрации дисперсной фазы около 0,2% позволяет формировать маску для микросферной литографии в течение 1 минуты, что на 2 порядка больше, чем при использовании методов осаждения при извлечении структуры из раствора. По экономическим оценкам, стоимость такой маски получается в 5 и в 300 раз дешевле, чем при формировании ее методами фотолитографии и электронно-лучевой литографии, соответственно.

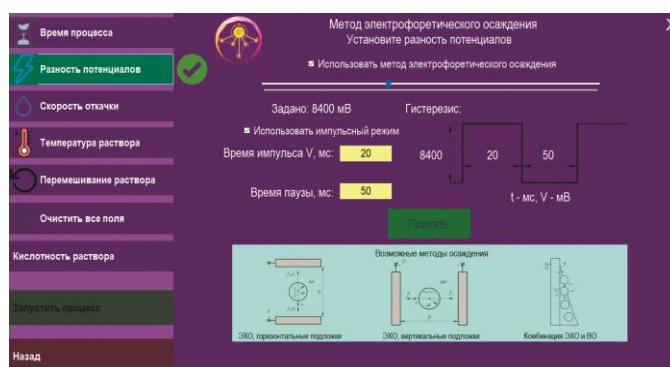


Рисунок 19. Графический интерфейс программы управления установкой

### **Основные результаты и выводы:**

1. Выявлено, что влияние температуры раствора на величину поверхностного заряда  $\text{SiO}_2$  стремительно угасает с увеличением заряда частицы и становится незначительным при зарядах выше  $0,02 \text{ Кл/м}^2$ , что связано в первую очередь с уменьшением межфазного поверхностного натяжения вышедшими на границу раздела поверхностно-активными веществами (ПАВ);

2. Показано, что разработанная модель для учета поверхностных явлений в диапазоне концентраций электролита менее  $1 \text{ моль/м}^3$  обеспечивает согласованность поверхностной плотности заряда частицы, полученной по разработанной модели и из разрозненных экспериментальных данных с погрешностью в пределах 5%;

3. Установлено, что метод ЭФО в случае приложения постоянной разности потенциалов к электродам имеет теоретическое ограничение по количеству слоев осаждаемой структуры, связанное с формированием ДЭС у границы подложки, поэтому в этом режиме возможно получать структуры толщиной от 1 до 10 слоев для частиц размером от 700 до 9 нм, соответственно;

4. Установлено, что применение импульсного режима подачи напряжения с частотой от 1 Гц до 1 кГц, определяемой из условия обеспечения продолжительности импульса не меньшей времени формирования ДЭС, позволяет осаждать структуры большей толщины вплоть до 100 мкм;

5. Показана согласованность результатов экспериментальных исследований и разработанной теоретической модели в части формирования структур с заданным количеством слоев, а также доказана возможность формирования равномерных по количеству слоев ФК пленочных структур методом электрофоретического осаждения на характерной площади порядка  $10000 \text{ мкм}^2$ ;

6. Выявлено, что для удержания первого слоя структуры при извлечении подложки из раствора энергия его адгезии, отнесенная к радиусу частицы, должна быть не менее  $4,7 \times 10^{-11} \text{ Дж/м}$ , что соответствует диаметру пятна контакта частицы с подложкой не менее 4 нм при радиусе частицы 200 нм;

7. Обнаружено, что повышение внешнего электрического потенциала приводит к повышению плотности упаковки структуры, но в то же время повышает количество трещин; поэтому для обеспечения высокой плотности упаковки структуры величина прикладываемого электрического потенциала, умноженного на заряд частицы, должна быть не менее  $8,6 \times 10^{-16} \text{ Кл} \times \text{В}$ ;

8. Обоснована необходимость обеспечения установками послойного ЭФО ФК пленок функций контроля и регулирования в установленных диапазонах таких параметров дисперсной среды как водородный показатель pH и температура раствора, и таких режимов процесса как величина прикладываемого к подложке внешнего электрического потенциала, времени полупериода импульса и скорости откачки жидкой фазы, а также на примере созданной с учетом данных рекомендаций масштабируемой установки ЭФО установлена возможность формирования на таком оборудовании равномерных по количеству слоев ФК пленочных структур на характерной площади не менее  $30000 \text{ мкм}^2$ ;

9. Определение условий получения периодических структур с заданным количеством слоев рекомендуется осуществлять с помощью разработанного

алгоритма расчета и выбора параметров и режимов процесса ЭФО, предусматривающего возможность расчета корректировок параметров раствора для изменения величины потенциального барьера в том случае, если заданное количество слоев не обеспечивается для среды с исходными параметрами.

### **Основные работы, опубликованные по теме диссертации**

По теме работы опубликовано 10 трудов, из них 4 научных труда в научно-технических журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 3 научных труда в научно-технических журналах, рецензируемых в Scopus, общим объемом 6,18 п.л./2,68 п.л., а также 2 научных труда в научно-технических журналах из перечня РИНЦ и получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы на ЭВМ.

1. Формирование фотонно-кристаллических пленок SiO<sub>2</sub> с регулируемым количеством слоев методами управляемой самоорганизации / В.А. Дюбанов [и др.] // Наноиндустрия. 2025. №3-4. (0,95 п.л./0,32 п.л.).

2. Dyubanov V. A., Panfilova E. V. Simulation and Analysis of the Temperature Field Effect on Deposition of the Photonic Crystal Films Through Self-Assembly // 2025 7th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). IEEE, 2025. 6 p. (0,73 п.л./0,45 п.л.).

3. Лабораторный комплекс для получения коллоидных фотонно-кристаллических структур. Часть 1 / В.А. Дюбанов [и др.] // Наноиндустрия. 2024. №3-4. (1,16 п.л./0,29 п.л.).

4. Лабораторный комплекс для получения коллоидных фотонно-кристаллических структур. Часть 2 / В.А. Дюбанов [и др.] // Наноиндустрия. 2024. №5. (0,92 п.л./0,23 п.л.).

5. Dyubanov V.A., Ibragimov A.R., Panfilova E.V. A set of multifunctional equipment for deposition of colloidal photonic crystal films and monolayers // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol.1984. P.012021. (0,46 п.л./0,15 п.л.).

6. Панфилова Е.В., Хань Н.Т.Х., Дюбанов В.А. Разработка процесса получения коллоидного монослоя полистирола для технологии микросферной литографии // Инженерный журнал: наука и инновации. 2020. №10(106). 8 с. (0,92 п.л./0,31 п.л.).

7. Panfilova E.V., Dyubanov V.A. Automation of the Opal Colloidal Films Obtaining Processes // Lectures Notes in Electrical Engineering. 2019. Vol. 641. P. 1044-1052. (1,04 п.л./0,62 п.л.).

8. Дюбанов В.А., Езенкова Д.А. Моделирование процесса формирования высокоупорядоченных структур на основе SiO<sub>2</sub> электрохимическим методом осаждения // Сборник X Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». 2019. С. 38-40. (0,35 п.л./0,17 п.л.).

9. Отработка режимов получения самоорганизующихся фотоннокристаллических плёнок методом электрофореза / Дюбанов В.А. [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. Международная научно – техническая конференция «INTERMATIC – 2018». 2018. С. 261-265. (0,58 п.л./0,14 п.л.).

10. Программа расчета технологических режимов электрофоретического осаждения коллоидных структур из диоксида кремния требуемой толщины с учетом агрегативной устойчивости раствора: свидетельство о государственной регистрации ПрЭВМ №2025617912 РФ / Дюбанов В.А., Панфилова Е.В.; заявл. 09.03.2025; опубл. 31.03.2025. Бюл. №4.