

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ТЕКСТУРИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

О.Б. Витрик, Ю.Н. Кульчин, В.С. Егоркин, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

Олег Борисович Витрик, Юрий Николаевич Кульчин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, ул. Радио, 5, Владивосток, Российская Федерация, 690041

E-mail: oleg_vitrik@mail.ru, director@iacp.dvo.ru

Владимир Сергеевич Егоркин*, Сергей Леонидович Синебрюхов, Сергей Васильевич Гнеденков

Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: egorkin@ich.dvo.ru*, sls@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

В работе исследованы морфологические особенности текстур с неоднородной смачиваемостью, создаваемых с применением фемтосекундной лазерной абляции подложек из политетрафторэтилена. Покрывая поверхность политетрафторэтилена микрократерами в соответствии с заданным дизайном, можно добиться создания текстуры в виде периодически расположенных микростолбов. Период расположения столбиков одинаков по всей поверхности и выбирается в диапазоне от 15 до 100 мкм. В случае, когда период лежит в пределах 30–100 мкм, диаметр столбиков составляет ~20 мкм. Если же в пределах 15–20 мкм, то этот диаметр соответственно уменьшается до ~10 мкм. В зависимости от энергии импульса можно плавно изменять высоту столбов от 0 до 60 мкм, однако для создания супергидрофобного концентратора были использованы текстуры с наибольшей глубиной, чтобы высота столбиков не ограничивала устойчивость супергидрофобного состояния по механизму провисания. Установлено, что на поверхности каждого столбика в процессе лазерной абляции дополнительно формируется рельеф с двухмодальной шероховатостью в виде коротких каплевидных выступов материала, покрытых сферообразными глобулами. Таким образом, за один этап лазерной микрообработки удаётся создать поверхность с трёхмодальной шероховатостью – микростолбы, каплевидные выступы и сферические глобулы. Процесс испарения капель представлен двумя основными режимами постоянного контактного угла и постоянного контактного диаметра, когда последний перестаёт уменьшаться и остаётся постоянным вплоть до полного испарения капли. В результате на подложке формируется осадок растворенного в капле вещества. Установлено, что в промежутке $0 < \tau < 0,9$ испарение происходит в режиме постоянного контактного угла.

Ключевые слова: лазерная абляция, текстурирование, политетрафторэтилен, смачиваемость, супергидрофобность, морфология, многомодальная шероховатость

MORPHOLOGICAL FEATURES AND WETTABILITY OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE SURFACE TEXTURED BY LASER ABLATION

O.B. Vitrik, Yu.N. Kulchin, V.S. Egorkin, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov

Oleg B. Vitrik, Yuriy N. Kulchin

Institute of Automation and Control Processes, FEB of RAS, Radio st., 5, Vladivostok, 690041, Russia

E-mail: oleg_vitrik@mail.ru, director@iacp.dvo.ru

Vladimir S. Egorkin *, Sergey L. Sinebryukhov, Sergey V. Gnedenkov

Institute of Chemistry, FEB of RAS, 100-letiya Vladivostoka ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: egorkin@ich.dvo.ru*, sls@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

In this paper, the morphological features of textures with non-uniform wettability created using femtosecond laser ablation of polytetrafluoroethylene substrates have been studied. Covering the surface of polytetrafluoroethylene with microcraters in accordance with a proper design a texture in the form of periodically located microcollets could be created. The period of the location of the columns is the same over the entire surface and is selected in the range from 15 to 100 microns. In the case when the period lies within 30–100 μm , the diameter of the bars is $\sim 20 \mu\text{m}$. If in the range of 15–20 μm , then this diameter decreases accordingly to $\sim 10 \mu\text{m}$. Depending on the pulse energy, the height of the pillars could be smoothly changed from 0 to 60 μm . However, to create a superhydrophobic concentrator, textures with the greatest depth were used so that the height of the columns does not limit the stability of the superhydrophobic state by the sagging mechanism. It was established that on the surface of each pillar during the process of laser ablation, a relief with a two-modal roughness in the form of short drop-shaped projections of the material covered with spherical globules is additionally formed. Thus, in one stage of laser micromachining, it is possible to create a surface with a three-modal roughness – microcolumns, drop-shaped projections and spherical globules. The process of droplet evaporation is represented by two main modes of constant contact angle and constant contact diameter, when the latter ceases to decrease and remains constant until the complete evaporation of the drop. As a result, a precipitate of the substance dissolved in a drop is formed on the substrate. It has been established that in the interval $0 < \tau < 0.9$, evaporation occurs in the constant contact angle mode.

Key words: laser ablation, texturing, polytetrafluoroethylene, wettability, superhydrophobicity, morphology, multimodal roughness

Для цитирования:

Витрик О.Б., Кульчин Ю.Н., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Морфологические особенности и смачиваемость поверхности политетрафторэтилена, текстурированной методом лазерной абляции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 126–132

For citation:

Vitrik O.B., Kulchin Yu.N., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Morphological features and wettability of polytetrafluoroethylene surface textured by laser ablation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 126–132

ВВЕДЕНИЕ

При решении микробиологических, медицинских, химических и биохимических задач часто требуется проведение экспресс-идентификации молекул органических и неорганических соединений в растворах сверхмалых фемто- и аттомолярных концентраций. Однако в том случае, когда в одном микролитре анализируемого вещества содержится всего несколько тысяч или даже сотен молекул, возникает проблема детектирования крайне слабых сигналов на фоне высокого уровня помех. К настоящему времени в ряде работ была продемонстрирована принципиальная возможность использования эффекта многократного усиления сигналов люминесценции и комбинационного рассеяния в высокоинтенсивном ближнем поле плазмонных частиц (наноантенн) для значительного повышения чувствительности и отношения сигнал/шум систем химической идентификации, вплоть до достижения порога детектирования единичной молекулы [1-3]. Тем не менее, транспортировка молекул в область ближнего поля наноантенн за разумное время представляется весьма нетривиальной задачей. Дело в том, что

масштабы действия этого поля всего около десятка нанометров. Если же транспорт происходит за счет случайного абсорбирования молекул, то из-за низкой вероятности этого процесса при сверхнизких концентрациях растворов время накопления числа молекул, достаточного для детектирования, может стать чрезмерно большим. Так, в случае фемтомолярных концентраций и сенсоров с субмикрометровыми линейными размерами время накопления может составлять более нескольких дней [4], что сильно ограничивает применение таких систем, в частности, для экспресс-анализа сильноразбавленных растворов.

Для преодоления этого ограничения был предложен метод решения [5] данной проблемы, основанный на формировании супергидрофобных поверхностей. Обладающие данной характеристикой поверхностные слои, формируемые, в том числе, на оксидных гетероструктурах, способны увеличивать коррозионную стойкость как традиционных, так и потенциальных биоматериалов, таких как сплавы магния [6–9]. Поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ) обладает малой поверхностной энергией [10], при этом высокоэнергети-

ческая обработка его поверхности, например, в послесвечении высокочастотного разряда, приводит к увеличению значений краевого угла [11], что делает его перспективным к такой обработке поверхности, при которой на ней формируют периодический массив гидрофобных микростолбов, способный концентрировать и локально осаждать примесные вещества [5]. Использование такого подхода позволяет осадить молекулы в области размером в доли миллиметра. При этом количество вещества, осаждаемого на единицу площади этой области, за весьма приемлемое время испарения капли (порядка нескольких десятков минут) способно увеличиться на несколько порядков относительно значения, достигаемого без использования такой поверхности. Это позволяет говорить о возможности экспресс идентификации растворов с первоначальной концентрацией на уровне нескольких фемтомоль и ниже.

Следует подчеркнуть, что для всех однородных супергидрофобных концентрирующих текстур в виде периодического массива гидрофобных микростолбов естественным пределом локализации осадка является размер, равный одному периоду текстуры [12]. Этот же размер, по-видимому, определяет и минимальный размер области осадка на текстурах с центральной мишенью. Однако для всех рассмотренных выше текстур размер области осадка оказывается в несколько раз выше этого предела.

В работе представлены результаты исследования морфологии текстур, создаваемых за счет фемтосекундной лазерной абляции подложек из политетрафторэтилена. Изучен механизм испарения капли тестовой жидкости, закрепления капли водного раствора на мишени и стабилизации состояния Касси-Бакстера в процессе её испарения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Супергидрофобные текстуры изготавливали на поверхности объёмных подложек политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом лазерной абляции. Для этого использовали сфокусированное импульсное лазерное излучение с центральной длиной волны 400 нм, частотой следования импульсов 1 кГц и длительностью импульса ~ 100 фс. Использование объектива с числовой апертурой $NA = 0,15$ обеспечивает размер фокальной области $\approx 3,2$ мкм в диаметре и ≈ 10 мкм в глубину.

В качестве тестовых жидкостей использовали деионизированную воду и водный раствор родамина R6G. Данный люминофор хорошо растворяется в воде и обладает люминесценцией как в

растворе, так и в сухом виде. Концентрация родамина – 10^{-10} моль/л, при ней, как показывают эксперименты, наличие люминофора не оказывает влияния на процесс осаждения. Для прецизионного высаживания капель объемом 0,8-6 мкл использовали специально изготовленные гидрофобизированные кварцевые капилляры диаметром ~ 50 мкм. Эксперименты проводили с новыми поверхностями (в течение недели после изготовления) при температуре 22-23 °С и относительной влажности воздуха 35-45%. При таких условиях время испарения капель с указанным объемом лежит в диапазоне от 15 до 80 мин. В процессе испарения каждая капля фотографируется в двух проекциях (сверху и сбоку) с интервалом времени 10 с для расчета ее объема и контактных углов с использованием стандартных методик [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием единичного лазерного импульса с энергией (E) выше порогового значения $E_t \approx 0,1$ мкДж на поверхности ПТФЭ формируется микрократер. Его глубина растёт с повышением энергии импульсов при практически постоянном диаметре и может значительно превышать глубину фокусировки. Последнее, по-видимому, происходит вследствие образования лазерно-индуцированного плазменного канала (филамента) [14], длина которого и определяет в итоге глубину кратера. Покрывая поверхность ПТФЭ микрократерами, мы добиваемся создания текстуры в виде периодически расположенных микростолбов, как это схематически представлено на рис.1. Период расположения столбиков одинаков по всей поверхности и выбирается в диапазоне от 15 до 100 мкм. В случае, когда период лежит в пределах 30-100 мкм, диаметр столбиков составляет ~20 мкм. Если же в пределах 15-20 мкм, то этот диаметр соответственно уменьшается до ~10 мкм. Создаваемые таким образом супергидрофобные поверхности называются однородными и обозначаются как СГФ- Λ , где Λ – период расположения супергидрофобных микростолбиков (поверхности СГФ-0 соответствует нанощероховатая текстура без микростолбов). В зависимости от энергии импульса можно плавно изменять высоту столбов (h) от 0 до 60 мкм (как это следует из анализа СЭМ-изображений на рис. 1а-в), однако для создания супергидрофобного концентратора мы использовали текстуры с наибольшей глубиной, чтобы высота столбиков не ограничивала устойчивость супергидрофобного состояния по механизму провисания [15]. Как следует из представленных на рис. 1 СЭМ-изображений, на

поверхности каждого столбика в процессе лазерной абляции дополнительно формируется рельеф с двухмодальной шероховатостью в виде коротких (до 1 мкм) каплевидных выступов материала с характерным диаметром от 200 до 600 нм, покрытых сферообразными глобулами диаметром ~ 50 нм. Таким образом, за один этап лазерной микрообработки удаётся создать поверхность с трёхмодальной шероховатостью – микростолбы, каплевидные выступы и сферические глобулы с характерными масштабами ~ 10 мкм, 1 мкм и 0,1 мкм, соответственно. Сразу после лазерной записи поверхность текстуры оказывается покрытой продуктами абляции. Для их удаления с поверхности текстуры последняя подвергается ультразвуковой очистке в ацетоне. Изготовленные таким образом поверхности обладают высокими водоотталкивающими свойствами: контактный угол (КУ) до 170°, гистерезис контактного угла (САН) < 5°.

Таким же методом изготовлены модифицированные супергидрофобные поверхности в виде массива микростолбов с центральной квадратной мишенью-ловушкой, приблизительно равной расстоянию между столбами. Центральная мишень имеет плоскую верхнюю грань, расположенную на уровне окружающих его микростолбиков супергидрофобной текстуры. На верхней грани мишени лазерным сканированием при $E \approx E_t$ дополнительно формируется поверхность с двухмодальной шероховатостью, состоящая из нитей субмикронного размера (0,5-5 мкм), покрытых наноглобулами (50-100 нм), как видно на рис. 1а. После этого на мишень методом электронно-лучевого испарения в вакууме через маску с квадратным отверстием наносится сначала промежуточный адгезионный слой Ti толщиной ~50 нм, а затем слой золота толщиной ~ 150 нм. Далее поверхность золотой пленки покрывается слоем SiO₂ толщиной ~10 нм, обеспечивающим супергидрофильные свойства мишени (этот слой также служит буфером для устранения тушения люминесценции осажденного вещества). Чтобы предотвратить осаждение слоя Au/SiO₂ на боковых гранях мишени, размер квадратного отверстия в маске выбирается несколько (на 5-10%) меньшим, чем сторона мишени. В результате супергидрофильный слой покрывает большую часть, но не всю мишень, как это схематически показано на рис. 2г.

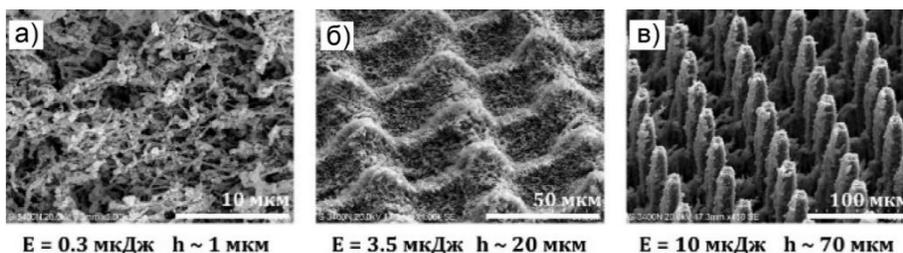


Рис. 1. а), б), в) – СЭМ-изображения однородной поверхности с двухмодальной шероховатостью (поверхность мишени) и трёхмодальные текстурированные поверхности в виде шероховатых микростолбов высотой 20 мкм и 70 мкм соответственно, изготовленных при разных энергиях импульса Fig. 1. а), б), в) – SEM images of a homogeneous surface texture with two-modal roughness (target surface) and three-modal textured surfaces in the form of rough microcolumns of 20 μm and 70 μm, respectively, manufactured at different pulse energies

В упрощенном виде процесс испарения капля на однородных супергидрофобных поверхностях, представляющих собой периодический массив столбиков, может быть представлен двумя основными режимами. На начальном этапе испарения происходит уменьшение объема каплей с сохранением сферической формы и высоких значений контактного угла. Этот режим испарения известен из литературы как режим постоянного контактного угла (CCA mode [16]). В этом режиме диаметр области контакта (D) капли с поверхностью постепенно уменьшается по сравнению с исходным значением (D_0). После этого испарение протекает в режиме постоянного контактного диаметра (Pinning mode [16]), когда последний перестает уменьшаться и остается постоянным вплоть до полного испарения капли. В результате на подложке формируется осадок растворенного в капле вещества в виде малого пятна диаметром D_d . Для оценки степени локализации осажденного при этом вещества мы будем использовать коэффициент предконцентрирования:

$$k_p = V_0/S_d, \quad (1)$$

где V_0 – начальный объем капли, $S_d = \pi D_d^2/4$ – площадь области осаждения. При известной начальной концентрации раствора данный коэффициент задает среднюю поверхностную плотность осаждения $\langle n_s \rangle$, т.е. число молекул, высаживаемых из капли на единице площади, в виде $\langle n_s \rangle = k_p n_V$, где $n_V = N/V_0 = C_m N_A$ – начальная объёмная концентрация раствора, N – число растворенных молекул в капле, C_m – начальная объёмная молярная концентрация раствора, N_A – число Авогадро. Осадок может быть распределен неравномерно по поверхности, из-за чего поверхностная концентрация осажденного вещества локально может значительно

отличаться от среднего значения $\langle n_s \rangle$. Тем не менее, усреднённый коэффициент k_p позволяет использовать его как характеристику поверхности для проведения сравнительного количественного анализа ее концентрирующих свойств. Значение этого коэффициента можно вычислить для других поверхностей, применяемых для осаждения или концентрирования вещества. Исходя из литературных данных, для гладких гидрофильных [17] и гидрофобных [18] поверхностей он варьируется от $<0,1$ мм до 10-30 (мм), соответственно. Для текстурированных супергидрофобных поверхностей он, конечно, выше и может достигать ~ 100 мм [19].

Основным отличием используемых нами супергидрофобных поверхностей от изготавливаемых иными методами аналогов является наличие

трехмодальной шероховатости. Она определяет ряд особенностей, возникающих при испарении капли. Так, согласно выражению (1), коэффициент k_p должен линейно расти при увеличении начального объема капли. Однако, как показывают наши эксперименты, входящий в выражение (1) диаметр локализации осадка также зависит от начального объема, как, впрочем, и от периода текстурированной лазером поверхности. Поэтому зависимость $k_p(V_0, \Lambda)$ оказывается не тривиальной и имеет максимум при некоторых оптимальных значениях параметров V_0 и Λ .

Для того, чтобы обосновать существование этих оптимальных параметров, более детально рассмотрим особенности испарения капель воды на изготовленных нами супергидрофобных поверхностях.

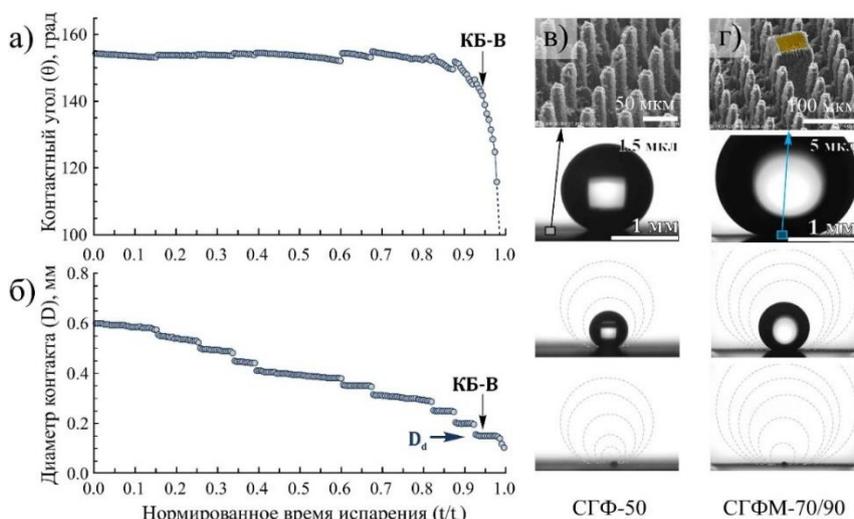


Рис. 2. Особенности высаживания и испарения капли на используемых текстурах. Зависимость контактного угла (а) и диаметра контактной области (б) от нормированного времени испарения $\tau = t/t_e$ (где t – время испарения, $t_e = 25$ мин – время полного испарения капли для капель объёмом $V_0 = 1,5$ мкл на поверхности СГФ-50. в) Однородная текстура СГФ-50: Сверху СЭМ-изображение её поверхности. Снизу – фотографии испаряющейся капли в моменты времени $\tau = 0$, $\tau = 0,8$ и $\tau = 0,99$, соответственно. г) То же для поверхности с мишенью СГФМ-70/90

Fig. 2. Features of setting and evaporation of a drop on the studied textures. Dependence of the contact angle (a) and (б) on the normalized evaporation time $\tau = t/t_e$ (where t is the evaporation time, $t_e = 25$ min is the time of complete evaporation of the drop for droplets of volume $V_0 = 1.5 \mu\text{l}$ on the surface SHP-50. в) Uniform texture SHP-50: Top SEM-image of its surface. From the bottom the photo of a drop of an evaporating drop, at times $\tau = 0$, $\tau = 0.8$ and $\tau = 0.99$, respectively. г) The same for the surface with SHPM-70/90 target

На рис. 2а и 2б представлены зависимости макроскопических параметров – видимого контактного угла (θ) и диаметра контактной области (D), соответственно, от нормированного времени (τ) для капли дистиллированной воды объёмом $\sim 1,5$ мкл, испаряющейся на поверхности СГФ-50 (СЭМ изображение этой поверхности представлено на рис. 2в). Из рис. 2а следует, что при $0 < \tau < 0,9$ испарение происходит в режиме ССА. Несмотря на то, что КУ в этом режиме почти постоянен, он, как это видно при детальном рассмотрении, все же несколько варьируется так, что зависимость $\theta(\tau)$ в указанном выше промежутке времени состоит из

нескольких наклонных повторяющихся участков. Из рис. 2б видно, что зависимость $D(\tau)$ в этом временном диапазоне имеет вид ступенчатой функции. Такое поведение капли объясняется с точки зрения баланса между силой депиннинга (F_{dp}), направленной к центру области контакта, и силой пиннинга (F_p), которая по смыслу является аналогом силы трения [16]. Уменьшение объема капли в процессе испарения при неизменном диаметре контактной области будет приводить к уменьшению контактного угла. Это, в свою очередь, обуславливает возрастание силы депиннинга. В момент, когда контактный угол θ уменьшается до

значения контактного угла оттекания (для поверхности СГФ-50, он равен $\theta_r \approx 153^\circ$), выполняется условие $|F_{dp}| > |F_p|$. Тогда контактная линия начинает отступать в направлении центра контактной области, и диаметр D уменьшается скачком, кратным периоду текстуры. В момент отступления линии контакта значение контактного угла также скачкообразно увеличивается со 153° до практически первоначального значения, соответствующего углу натекания $\theta_a \approx 155^\circ$. При дальнейшем испарении этот процесс повторяется еще несколько раз, в результате чего диаметр контактной области скачкообразно уменьшается со временем (рис. 2б). В результате неоднородного распределения силы пиннинга по линии трехфазного контакта эти скачки также приводят к перемещению центра тяжести капли по текстуре.

Описанный режим характерен для состояния смачивания Касси-Бакстера [21]. Как известно, осаждение вещества в этом режиме практически не происходит [22]. Действительно, в этом случае капля контактирует только с выступами шероховатой поверхности таким образом, что реальная площадь ее контакта с твердой поверхностью оказывается более чем на 1-2 порядка меньше видимой площади контакта. Кроме того, сферическая форма капли с высоким контактным углом в совокупности с подвижной линией трехфазного контакта обуславливает формирование циркулярных потоков внутри капли, значительно уменьшающих скорость осаждения растворенного вещества на подложке [18]. Таким образом, диаметр контактной области должен всегда уменьшаться до минимального предельного значения, соответствующего одному периоду текстуры (Λ). Однако из экспериментальных данных, представленных на рис. 2б, следует, что для текстуры СГФ-50 при начальном объеме капли $\sim 1,5$ мкл контактная линия на заключительной стадии испарения все же закрепляется, и диаметр области контакта перестаёт уменьшаться при $D_{min} = 2\Lambda$, не достигнув предельного значения. Это является следствием проникновения жидкости в промежутки между столбиками при возрастании давления Лапласа по мере уменьшения диаметра испаряющейся капли [23]. Действительно, постепенное заполнение текстуры жидкостью приводит к возрастанию капиллярного периметра l , что приводит к увеличению силы пиннинга F_p . В результате наблюдаются соответствующие изменения кривой $\theta(\tau)$ (рис. 2а), которые становятся заметны, начиная с $\tau \approx 0,87$, когда происходит резкое падение контактного угла. Микроскопические наблюдения показывают, что несколько позже, в момент $\tau_{св-в} \sim 0,95$, вода полностью заполняет промежутки между столбиками, и происходит переход из

состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля. В этом состоянии сила пиннинга достигает максимального значения, и с момента условно начинается режим испарения капли с постоянным контактным диаметром. Строго говоря, последний может еще немного уменьшиться, что обусловлено значительным снижением контактного угла на завершающей стадии испарения (рис. 2а), и, как следствие, увеличением силы депиннинга на этой стадии. Например, для рассматриваемого примера текстуры переход совершается при $D \approx 3\Lambda$, однако, как это указывалось выше, минимальное значение контактного диаметра составляет $D_{min} = 2\Lambda$. Следует, однако, отметить, что диаметр области осаждения D_d задается не этим минимальным размером, а диаметром контактной области в момент перехода. Действительно, именно в этот момент из-за значительного увеличения площади контакта капли с текстурированной поверхностью начинается интенсивное осаждение анализа. Последующее же перемещение линии трёхфазного контакта в состоянии Венцеля приводит лишь к некоторому перераспределению молекул осадка [23], так что для рассматриваемой текстуры СГФ-50 диаметр осажденной области оказывается равным $D_d \approx 3\Lambda = 150$ мкм.

ВЫВОДЫ

Установлено, что на поверхности каждого столбика в процессе лазерной абляции дополнительно формируется рельеф с двухмодальной шероховатостью в виде коротких (до 1 мкм) каплевидных выступов материала с характерным диаметром от 200 до 600 нм, покрытых сферообразными глобулами диаметром ~ 50 нм. Таким образом, за один этап лазерной микрообработки удастся создать поверхность с трехмодальной шероховатостью – микростолбы, каплевидные выступы и сферические глобулы.

Процесс испарения капель представлен двумя основными режимами постоянного контактного угла и постоянного контактного диаметра, когда последний перестаёт уменьшаться и остается постоянным вплоть до полного испарения капли. В результате на подложке формируется осадок растворенного в капле вещества. Установлено, что в промежутке $0 < \tau < 0,9$ испарение происходит в режиме постоянного контактного угла.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Программы "Дальний Восток", грант № 18-3-002.

Исследования смачиваемости покрытий выполнены в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2018-0001.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S.** Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1667-1670. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1667.
2. **Taylor A.B., Zijlstra P.** Single-molecule plasmon sensing: current status and future prospects. *ACS sensors*. 2017. V. 2. P. 1103-1122. DOI: 10.1021/acssensors.7b00382.
3. **Li J.F., Li C.Y., Aroca R.F.** Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3962-3979. DOI: 10.1039/C7CS00169J.
4. **Sheehan P.E., Whitman L.J.** Detection limits for nanoscale biosensors. *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 803-807. DOI: 10.1021/nl050298x.
5. **Gentile F., Das G., Coluccio M.L., Mecarini F., Accardo A., Tirinato L., Decuzzi P.** Ultra low concentrated molecular detection using super hydrophobic surface based biophotonic devices. *Microelectron. Eng.* 2010. V. 87. P. 798-801. DOI: 10.1016/j.mee.2009.11.083.
6. **Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., Gnedenkov A.S., Vyaliy I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S.** Plasma electrolytic oxidation coatings on titanium formed with microsecond current pulses. *Solid State Phenom.* 2014. V. 213. P. 149-153. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.213.149.
7. **Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Ustinov A.Yu., Tyrina L.M., Malyshev I.V., Kuryaviy V.G., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V.** Obtaining $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2/Ti$ compositions by plasma-electrolytic oxidation of titanium and investigating their properties. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2011. V. 47. P. 621-628. DOI: 10.1134/S2070205111050145.
8. **Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V.** Properties of coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation in a phosphate-borate electrolyte. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. P. 664-670. DOI: 10.1134/S1070427210040178.
9. **Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S., Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L.** Mg alloy treatment for superhydrophobic anticorrosion coating formation. *Surf. Innov.* 2013. V. 1. P. 162-172. DOI: 10.1680/si.13.00001.
10. **Саутина Н.В., Ситдикова К.И., Галяметдинов Ю.Г.** Идентификация микроэмульсионной и жидкокристаллической фаз системы вода/монододециловый эфир тетраэтиленгликоля/вазелиновое масло методом краевого угла смачивания. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 27-31. **Sautina N.V., Sitdikova K.I., Gal'yametdinov Yu.G.** Identification of the microemulsion and liquid crystal phases of the water/tetraethyleneglycol/monododecyl ether/vaseline oil system by contact angle measurements. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 8. P. 27-31 (in Russian).
11. **Пискарев М.С., Батуашвили М.Р., Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.** Модифицирование поверхности пленок полифторолефинов в тлеющем разряде постоянного тока. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 35-41. **Piskarev M.S., Bataushvili M.R., Yablokov M.Yu., Kechek'yan A.S., Gil'man A.B., Kuznetsov A.A.** Surface modification of polyfluoroolefins films in a dc glow discharge. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N. 4. P. 35-41 (in Russian).
12. **Kusumaatmaja H., Blow M.L., Dupuis A.V.J.M., Yeomans J.M.** The collapse transition on superhydrophobic surfaces. *EPL-Europhys. Lett.* 2008. V. 81. P. 36003. DOI: 10.1209/0295-5075/81/36003.
13. **Malinauskas M., Rekštytė S., Lukoševičius L., Butkus S., Balčiūnas E., Pečiukaiytė M., Baltriukienė D., Bukelškienė V., Butkevicius A., Kucevicius P., Rutkūnas V., Juodkaziis S.** 3D microporous scaffolds manufactured via combination of fused filament fabrication and direct laser writing ablation. *Micromachines.* 2014. V. 5. P. 839-858. DOI: 10.3390/mi5040839.
14. **Papadopoulos P., Mammen L., Deng X., Vollmer D., Butt H.J.** How superhydrophobicity breaks down. *PNAS.* 2013. V. 110. P. 3254-3258. DOI: 10.1073/pnas.1218673110.
15. **Erbil H.Y., Meric R.A.** Evaporation of sessile drops on polymer surfaces: Ellipsoidal cap geometry. *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 6867-6873. DOI: 10.1021/jp970328n.
16. **Erbil H.Y., McHale G., Newton M.I.** Drop evaporation on solid surfaces: constant contact angle mode. *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 2636-2641. DOI: 10.1021/la011470p.
17. **Li Y., Yang Q., Li M., Song Y.** Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect. *Sci. Reports.* 2016. V. 6. P. 24628. DOI: 10.1038/srep27963.
18. **Li Y.F., Sheng Y.J., Tsao H.K.** Evaporation stains: suppressing the coffee-ring effect by contact angle hysteresis. *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 7802-7811. DOI: 10.1021/la400948e.
19. **Brunet P.** Particle deposition after droplet evaporation on ultra-hydrophobic micro-textured surfaces. *Soft Matter.* 2012. V. 8. P. 11294-11301. DOI: 10.1039/C2SM26161H.
20. **Sefiane K.** Effect of nonionic surfactant on wetting behavior of an evaporating drop under a reduced pressure environment. *J. Coll. Interf. Sci.* 2004. V. 272. P. 411-419. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.10.039.
21. **McHale G., Aqil S., Shirtcliffe N.J., Newton M.I., Erbil H.Y.** Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface. *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 11053-11060. DOI: 10.1021/la0518795.
22. **Dicuangco M., Dash S., Weibel J. A., Garimella S.V.** Effect of superhydrophobic surface morphology on evaporative deposition patterns. *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 201604. DOI: 10.1063/1.4878322.
23. **Mampallil D., Eral H.B.** A Review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2018. V. 252. P. 38-54. DOI: 10.1016/j.cis.2017.12.008.

Поступила в редакцию 25.01.2019
Принята к опубликованию 23.10.2019

Received 25.01.2019
Accepted 23.10.2019